

Optimización del proceso de selección de inhibidores de corrosión: La importancia de la evaluación en laboratorio

Andrea Moneta, Catalina Dazeo
moneta@giegroup.net , cdazeo@giegroup.net

Sinopsis

El objetivo de este trabajo es demostrar la importancia de la etapa de ensayos de laboratorio en la evaluación del comportamiento de los inhibidores de corrosión. Puede llegar a pensarse que, puesto que las condiciones de operación son muy difíciles de reproducir en laboratorio, no tiene mayor sentido invertir tiempo y dinero en dicha etapa previa a una prueba en campo. Sin embargo, está demostrado todo lo contrario. Las pruebas de laboratorio permiten interesantes ahorros económicos, evitan complejas maniobras operativas para adecuar los sistemas para las pruebas en campo, disminuyendo plazos de tests para el proceso de selección del producto más adecuado.

Se presentará la evaluación de cuatro productos comerciales, dos de carácter soluble en agua y dos solubles en hidrocarburo, para su implementación en un sistema con muy elevado corte de agua. El proceso contempló tres etapas: determinación de la velocidad de corrosión y eficiencia alcanzada respecto de un blanco sin inhibidor, evaluación de las propiedades secundarias de cada producto y, finalmente, la ponderación de los resultados anteriores para ranquear a los diferentes productos respecto a su comportamiento en los ensayos de laboratorio. Todo el proceso fue ejecutado bajo los lineamientos de la norma ASTM G170-06 (2020) “Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory”.

Para la evaluación de la eficiencia de los inhibidores se determinó la velocidad de corrosión mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal y polarización de Tafel en una celda Kettle para diferentes concentraciones cercanas a la óptima comercial y a diferentes condiciones de partición agua/hidrocarburo. Sumado a estos ensayos se realizó paralelamente la determinación de la velocidad de corrosión y eficiencia por la técnica del electrodo de cilindro rotatorio a diferentes concentraciones de inhibidor y en las condiciones de partición más favorables respecto a cada producto.

La importancia de la evaluación a escala de laboratorio de estos inhibidores de corrosión quedó expuesta ante ciertas particularidades que se manifestaron durante los ensayos y que permitieron hacer más contundente el ranqueo final. Es importante comprender en este proceso, que no existen buenos o malos productos sino productos adecuados para cada una de las condiciones de los sistemas bajo estudio, que son infinitamente diversas.

Introducción

Los inhibidores de corrosión son sustancias que se agregan en pequeñas cantidades a una tubería para reducir la tasa de corrosión. Estos químicos funcionan adsorbiéndose a la superficie metálica y formando una película protectora, así como también pueden adsorberse a los sólidos o incrustaciones presentes en el sistema.

Los inhibidores de corrosión se caracterizan por su solubilidad y dispersabilidad. Pueden ser solubles en agua, solubles en aceite o dispersables en agua y solubles en aceite. Aunque un inhibidor de corrosión es soluble en un medio, una parte de este aún puede estar presente (o repartirse) en la otra fase, lo que se conoce como partición del inhibidor.

La eficacia de un inhibidor de la corrosión depende del material de la tubería, la composición del inhibidor, los mecanismos de corrosión, la composición del fluido y el tipo de flujo. Además, el rendimiento de un tratamiento químico puede verse afectado por la temperatura, la velocidad de flujo, la solubilidad, la compatibilidad con otros productos químicos y la disponibilidad del químico.

El aumento de temperatura puede producir la descomposición del producto químico y el aumento de la corrosión. Mientras que las disminuciones en la temperatura pueden afectar la capacidad de administrar el producto. Por su parte, el esfuerzo cortante de las altas velocidades de flujo puede tener un efecto adverso en el rendimiento por la remoción mecánica de las películas formadas por los productos de corrosión o por los inhibidores de corrosión, causando la exposición de la superficie del metal en el medio corrosivo, mientras que las velocidades bajas pueden impedir la entrega efectiva del producto químico.

El primer paso para la selección de un producto químico es elegir aquel que pueda disminuir y/o controlar la velocidad de corrosión al menor costo posible. Antes de evaluar un tratamiento químico candidato en el campo, se utilizan pruebas de laboratorio que proporcionan un medio simple, compacto, rápido y económico para predecir el comportamiento de un inhibidor candidato respecto de las operaciones relevantes en el campo.

Al llevar a cabo estas pruebas en el laboratorio, es imperativo definir las condiciones de operación del sistema y método de inyección, ya que estos parámetros tienen influencia significativa en el rendimiento del inhibidor de corrosión. Los parámetros que deben definirse antes de las pruebas incluyen:

- Materiales.
- Composición de hidrocarburos.
- Composiciones de gases y presiones parciales (CO_2 y H_2S).
- Composiciones de agua/salmuera y cortes.
- Temperatura de operación.
- Velocidades de flujo.
- Concentraciones del inhibidor.
- Método de inyección del inhibidor (por choque o continuo).

A nivel de laboratorio la evaluación consiste en tres fases, la primera es una evaluación de la eficiencia del producto, la segunda es la evaluación de sus propiedades secundarias como solubilidad, tendencia a la emulsificación, tendencia a espumarse, estabilidad térmica y compatibilidad con otros químicos, y la tercera consiste en la ponderación de los resultados de ambas etapas anteriores para ranquear los productos respecto a su comportamiento en los ensayos de laboratorio.

En el presente trabajo se evaluaron cuatro productos comerciales, dos de carácter soluble en agua y dos solubles en hidrocarburo para su implementación en un sistema con elevado corte de agua. En la siguiente tabla se detallan los inhibidores a evaluar. La concentración óptima corresponde a la informada por el proveedor de la química.

Tabla 1. Inhibidores de corrosión a evaluar.

Identificación del inhibidor	Solubilidad	Concentración óptima informada	Concentraciones a evaluar
A	Soluble en agua	25 ppm	C1: 10 ppm C2: 25 ppm C3: 50 ppm C4: 100 ppm
B	Soluble en agua	50 ppm	C1: 25 ppm C2: 50 ppm C3: 75 ppm C4: 100 ppm
C	Soluble en hidrocarburo y dispersable en agua	100 ppm respecto al agua	C1: 75 ppm respecto al agua C2: 50 ppm respecto al agua C3: 100 ppm respecto al agua
D	Soluble en hidrocarburo y dispersable en agua	40 ppm respecto al agua	C1: 60 ppm respecto al agua C2: 80 ppm respecto al agua C3: 40 ppm respecto al agua

Desarrollo

En la primera fase de la evaluación a nivel de laboratorio se determinó la eficiencia lograda por cada producto químico a diferentes condiciones de partición agua/hidrocarburo respecto de soluciones BLANCO sin inhibidor.

En estos ensayos es fundamental evaluar el comportamiento a diferentes relaciones de agua/hidrocarburo, para poder determinar, más allá de su solubilidad, la presencia efectiva del producto en la fase acuosa y su aplicabilidad en sistemas con determinados cortes de agua.

A la hora de realizar los ensayos de laboratorio sería óptimo poder ejecutarlos con fluidos reales de producción, cuyas características fisicoquímicas son responsables de su grado de corrosividad e impactan en la efectividad de un producto. Sin embargo, de no disponerse de los mismos es globalmente aceptada la utilización de agua sintética, preparada para simular el agua de producción, y heptano como la fase de hidrocarburo, debido a su naturaleza estable para la manipulación.

En esta primera instancia de trabajo se presentó la primera particularidad en los productos estudiados. A la hora de formar las soluciones de ensayo con cada inhibidor de corrosión el producto C, de característica soluble en hidrocarburo, experimentó la formación de dos fases en el heptano, sin lograrse solubilizar el producto (ver Figura 1). De todas formas, con objetivo de poder evaluar su eficiencia, se lo ensayó usando como fase hidrocarburo a un diesel comercial, que, si bien no lograba solubilizarlo completamente, formaba una emulsión de mayor estabilidad que con heptano.

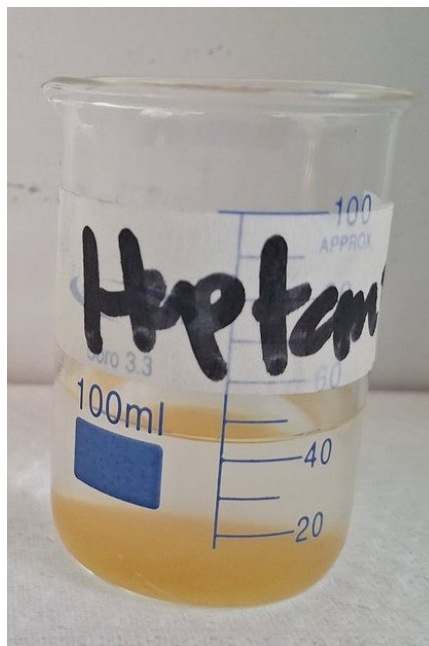


Figura 1. Formación de dos fases con el agregado de Inhibidor C al heptano.

La insolubilidad del inhibidor de corrosión C en heptano no fue motivo de eliminación inmediata del producto en la evaluación ya que la solubilidad de un producto en un fluido portador puede variar drásticamente dependiendo de la composición de la fase portadora, por lo que el inhibidor C podría resultar soluble en el hidrocarburo real de proceso.

Sin embargo, como se indicará posteriormente en este trabajo, su comportamiento insoluble o parcialmente insoluble tanto en el heptano como en el diesel imposibilitó el realizar las evaluaciones de las propiedades secundarias que exigían tenerlo en solución. Cabe mencionar que la norma ASTM G170-06 (2020) “Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory recomienda desestimar un químico que muestre problemas de solubilidad en la fase más a fin.

Para la evaluación de la eficiencia de un inhibidor a partir de las mediciones de la tasa de corrosión, una de las técnicas electroquímicas más utilizada es la de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), debido a su versatilidad y que no destruye la superficie del metal por las bajas polarizaciones aplicadas. En este estudio se implementaron ensayos de LPR en celdas kettle y por Electro de Cilindro Rotatorio (RCE) a diferentes velocidades superficiales del líquido.

En la Figura 2, Figura 3 y Figura 4 se presentan los resultados de eficiencia obtenidos al evaluar las velocidades de corrosión alcanzadas con cada inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones en diferentes condiciones de partición frente a sus ensayos en el blanco correspondientes por cada una de las técnicas utilizadas.

Al ensayar con la celda kettle, el inhibidor de corrosión C arrojó eficiencias negativas, es decir que la solución evaluada presentó mayores velocidades de corrosión con el agregado del producto que en la solución blanco. Mientras que en el ensayo del RCA alcanzó una eficiencia del 75%, lo que se atribuye a la mayor agitación que se implementó en este ensayo que permite al producto una mejor dispersión en ambas fases líquidas.

Otro de los productos que mostró un comportamiento llamativo fue el inhibidor de corrosión A, el cual presentó gran variación respecto a los diferentes ensayos, con una tendencia general a

bajas eficiencias a pesar de ser evaluado en 100% agua o con elevado corte de agua, siendo un producto soluble en ella.

Es interesante mencionar que estos dos inhibidores de corrosión habían sido implementados con anterioridad en el sistema para el cual se realizó el análisis, presentando resultados inferiores a los deseados y por lo tanto discontinuados en su uso específico. De haberse evaluado estos productos previamente en laboratorio se podría haber previsto que su implementación no presentaba resultados adecuados en el sistema específico, evitando costos asociados a su provisión y tiempos de evaluación en campo que son de mayor duración que en laboratorio.

En cuanto a los productos B y D, estos se mostraron en esta primera etapa como los mejores candidatos en relación a la eficiencia alcanzada, obteniendo el inhibidor D en su mayoría mejores resultados que el B a pesar de ser un producto soluble en hidrocarburo, frente al B que es soluble en agua.

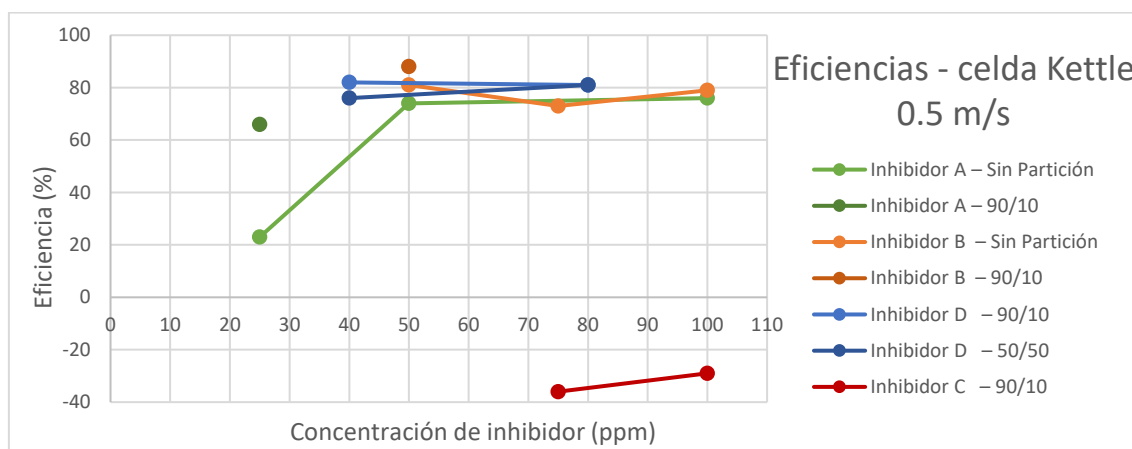


Figura 2. Resultados de los ensayos de eficiencia en celda Kettle a 0.5 m/s.

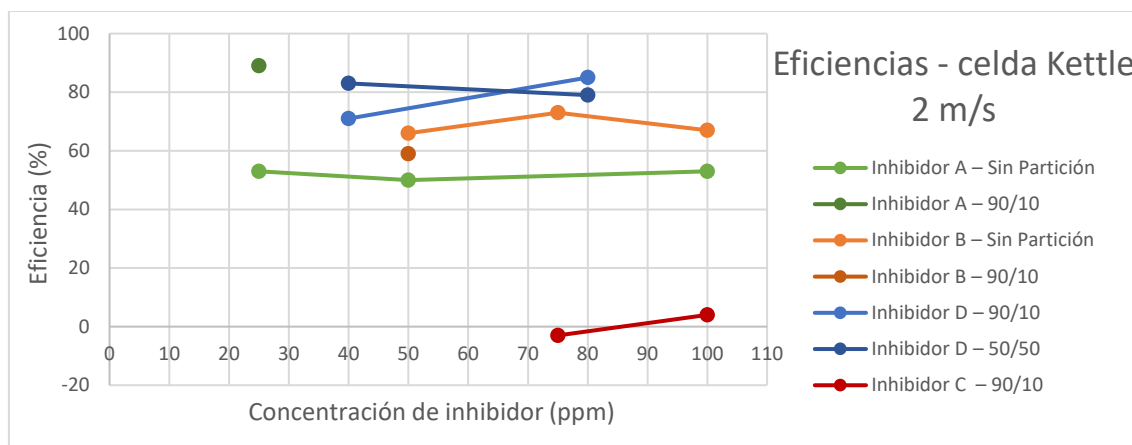


Figura 3. Resultados de los ensayos de eficiencia en celda Kettle a 2 m/s.

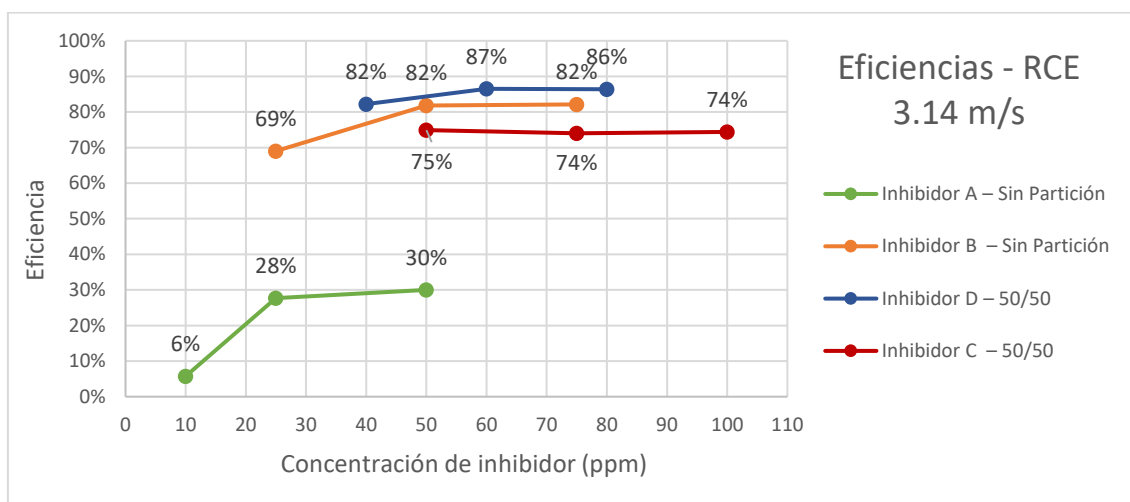


Figura 4. Resultado de los ensayos de eficiencia con Electrodo de Cilindro Rotatorio.

En la segunda etapa de la evaluación de los cuatro inhibidores de corrosión en el laboratorio se analizaron sus propiedades secundarias: solubilidad, tendencia a la formación de emulsiones, tendencia a la formación de espuma y estabilidad térmica.

En esta etapa se presentó nuevamente el inconveniente con el inhibidor de corrosión C que no logró solubilizarse para formar una fase estable tanto en heptano como en diesel por lo cual no evaluarse su solubilidad, tendencia a la emulsión y tendencia a la espuma. No así en cuanto a la estabilidad térmica, ensayo en que se analiza el producto puro.

La solubilidad de los inhibidores de corrosión en sus fluidos portadores se evalúa a la temperatura de almacenamiento prevista para garantizar que no exista una pérdida de solubilidad de los ingredientes activos que provoque la formación de sólidos o residuos y/o la separación de fases debido a cambios en la solubilidad.

Para analizar esta propiedad se realizaron los ensayos a la concentración indicada por cada proveedor como óptima para cada producto en su fluido portador de laboratorio (agua sintética o heptano). En base a las condiciones climáticas del sistema donde será implementado se evaluó la solubilidad a 5°C durante 2 semanas, sin encontrarse ninguna particularidad en las soluciones de los inhibidores ni en los blancos de los fluidos portadores sin producto químico.

Paralelamente se analizó la tendencia de cada producto a formar emulsiones en mezclas de agua sintética y heptano a dos relaciones de partición diferentes (50/50 y 90/10) y teniendo en cuenta la concentración óptima informada y una dosis superior de 1000 ppm en concordancia con la normativa ASTM G170-06 (2020) "Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory".

Las emulsiones pueden causar dificultades de separación en las instalaciones de producción, por lo que es fundamental su análisis previo a la implementación del producto en campo para poder predecir inconvenientes futuros en los procesos productivos o bien proporcionar un parámetro a considerar a la hora de seleccionar la dosificación adecuada.

En la Tabla 2 se presentan los resultados observados luego de transcurrido un día de estabilización. El producto B, soluble en agua, presentó la mayor tendencia a la formación de emulsiones a la dosis elevada manteniéndose una interfaz de 62 mm en la partición 50/50, mientras que el producto D, soluble en hidrocarburo, también presentó una emulsión apreciable de 5 mm a la dosis superior.

Analizando estos resultados se interpreta que, de seleccionarse para ensayar en campo el producto B sería un punto fundamental evaluar meticulosamente la dosis de formación de película al implantarlo (dosis de elevada concentración para asegurar la formación de la película protectora sobre las paredes del ducto) puesto que podría provocar inconvenientes en el proceso productivo aguas abajo del ducto a proteger.

Tabla 2. Resultados de los ensayos de tendencia a la formación de emulsión.

Partición 90/10		Partición 50/50	
Ensayo	Interfaz	Ensayo	Interfaz
Patrón: agua sintética + heptano	Firme	Patrón: agua sintética + heptano	Firme
Inhibidor A + agua sintética + heptano Concentración: 25 ppm	1 mm	Inhibidor A + agua sintética + heptano Concentración: 25 ppm	0.5 mm
Inhibidor A + agua sintética + heptano Concentración: 1000 ppm	1 mm	Inhibidor A + agua sintética + heptano Concentración: 1000 ppm	2 mm
Inhibidor B + agua sintética + heptano Concentración: 50 ppm	1 mm	Inhibidor B + agua sintética + heptano Concentración: 50 ppm	1.5 mm
Inhibidor B + agua sintética + heptano Concentración: 1000 ppm	7 mm	Inhibidor B + agua sintética + heptano Concentración: 1000 ppm	62 mm
Inhibidor D + agua sintética + heptano Concentración: 40 ppm	1 mm	Inhibidor D + agua sintética + heptano Concentración: 40 ppm	1 mm
Inhibidor D + agua sintética + heptano Concentración: 1000 ppm	5 mm	Inhibidor D + agua sintética + heptano Concentración: 1000 ppm	5 mm

En cuanto a la evaluación de la tendencia a la formación de espumas, se realiza con el fin de verificar que el agregado del inhibidor de corrosión, a los fluidos de producción, no den lugar a la formación de espumas estables que puedan provocar problemas complejos en los procesos.

Para este ensayo se forzó el paso de gas a través de un tamiz de vidrio en una solución de cada producto químico en su fase portadora a su concentración optima y a una dosis superior. En la Tabla 3 se presentan los resultados de los ensayos, donde puede concluirse que, de seleccionarse el producto B debe tenerse en cuenta en la operatoria que es posible la aparición de espumas y evaluar el impacto que las mismas podrían provocar en el sistema de proceso. Para el producto A sólo será necesario considerar el efecto de la espuma a la hora de seleccionar la dosis de formación de película, pero no así con dosis bajas de mantenimiento.

Tabla 3. Resultados de los ensayos de tendencia a la formación de espuma.

Ensayo	Formación de espuma	Altura máxima de espuma	Tiempo de colapso	Presencia de espuma residual
Patrón: agua sintética	No	-	-	-
Patrón: heptano	No	-	-	-
Inhibidor A + agua sintética Concentración: 25 ppm	No	-	-	-
Inhibidor A + agua sintética Concentración: 1000 ppm	Si	250 ml (1 min) 300 ml	No hay colapso (5 min)	Si, 300 ml de altura

		(5 min)		
Inhibidor B + agua sintética Concentración: 50 ppm	Si	25 ml	No hay colapso (5 min)	Si, 25 ml de altura
Inhibidor B + agua sintética Concentración: 1000 ppm	Si	>500 ml	23 seg	Si, altura >500 ml
Inhibidor D + heptano Concentración: 40 ppm	No	-	-	-
Inhibidor D + heptano Concentración: 1000 ppm	No	-	-	-

Finalmente, la cuarta propiedad secundaria evaluada fue la estabilidad térmica, que busca predecir si el producto puro almacenado puede sufrir algún tipo de descomposición que afecte su efectividad o bien generar complicaciones en el sistema de inyección. Para ello, se sometió a los cuatro productos comerciales a temperaturas de 5, 20 y 50°C durante 3 semanas continuas para detectar posible formación de sólidos, de espuma, separación de fases y/o cambios de coloración.

En la Tabla 4 se enuncian los resultados para cada producto. El producto A mostró cambio de coloración a todas las temperaturas evaluadas, mientras que el producto C sufrió una separación de fases a 50°C. Además de estos hallazgos se observó una particularidad llamativa para el producto D, que presentó una cristalización súbita en el ensayo a 5°C al retirarlo de la conservación a 5°C y exponerlo a temperatura ambiente.

La congelación súbita es un comportamiento que se observa en líquidos que se enfrían por debajo de su punto de congelación, pero aún no se han solidificado, alcanzando un estado metaestable llamado "subenfriado". Al sacar el líquido de la heladera y llevarlo a la temperatura ambiente es posible que alcance un estado donde la nucleación y cristalización comiencen a ocurrir, proceso se puede acelerar por una perturbación, como agitar el líquido o proporcionar un núcleo de cristalización. Esta cristalización no afecta al rendimiento del inhibidor, pero sí es un comportamiento a tener en cuenta para su almacenamiento y uso en regiones de bajas temperaturas.

Tabla 4. Resultados de los ensayos de estabilidad térmica.

Inhibidor Puro	Temperatura	Formación de sólidos	Separación de fases	Espumado	Cambio de coloración
A	5°C	No	No	No	Si
	20°C	No	No	No	Si
	50°C	No	No	No	Si
B	5°C	No	No	No	No
	20°C	No	No	No	No
	50°C	No	No	No	No
C	5°C	No	No	No	No
	20°C	No	No	No	No
	50°C	No	Si	No	No
D	5°C	No	No	No	No
	20°C	No	No	No	No
	50°C	No	No	No	No

Una vez culminada la etapa de evaluación de laboratorio de los 4 inhibidores de corrosión, se procedió a realizar una ponderación de los resultados, la cual se categorizó por velocidad de corrosión (mpy), por % de eficiencia alcanzada por cada producto y finalmente, por el resultado de las propiedades secundarias analizadas, asignándole un puntaje a cada resultado de acuerdo a un rango preestablecido.

Para esta evaluación se adoptó el siguiente criterio de puntuación:

- Velocidad de corrosión:
 - <10 mpy – 10 puntos.
 - 11 a 25 mpy – 6 puntos.
 - 26 a 35 mpy – 2 puntos.
 - >36 mpy – 0 puntos.
- Porcentaje de eficiencia:
 - 91 a 100% - 10 puntos.
 - 81 a 90% - 7 puntos.
 - 71 a 80% - 4 puntos.
 - <70% - puntos.
- Propiedades secundarias:
 - Solubilidad:
 - 100% soluble – 5 puntos.
 - 100% insoluble – 0 puntos.
 - Estabilidad térmica:
 - Estabilidad térmica – 5 puntos.
 - Inestabilidad térmica – 0 puntos.
 - Emulsión:
 - 0 a 1 mm – 5 puntos.
 - 2 a 7 mm – 3 puntos.
 - <8 mm – 0 puntos.
 - Espuma:
 - 0 a 200 ml – 5 puntos.
 - 300 a 500 ml – 3 puntos.
 - >500 ml – 0 puntos.

Considerando estos criterios, se muestra en la Tabla 5 el puntaje alcanzado por cada producto evaluado. El producto que logró la mejor performance fue el B, el cual es un inhibidor soluble en agua, seguido en segundo lugar por el D, soluble en hidrocarburo.

Tabla 5. Ponderación general de la evaluación de inhibidores.

Inhibidor de corrosión	Parámetros de evaluación			Puntos Totales
	Puntos por velocidad de corrosión	Puntos por porcentaje de eficiencia	Puntos por propiedades secundarias	
A	4	4	15	23
B	18	21	18	57
C	6	4	0	10
D	18	18	13	49

Al compartir esta información con el cliente, se agregaron en el análisis dos factores que se consideraron claves al momento de decidir qué producto probar en campo:

- Disponibilidad de provisionamiento.
- Costo económico del producto.

Conclusiones

En el presente trabajo quedó demostrada la importancia de la etapa de evaluación en laboratorio de los inhibidores de corrosión, ya que simples ensayos pueden descartar productos que no son del todo adecuados para el sistema bajo estudio.

La etapa de laboratorio permite evaluar varios productos a la vez, en cortos períodos de tiempo y a bajo costo. No es raro encontrar operadores que, guiados por tendencias comerciales prometedoras, inyectan en sus sistemas nuevos productos que finalmente no muestran mejores resultados que el anterior con el que operaban, habiendo perdido meses en la prueba, así como dinero invertido en grandes cantidades del nuevo producto adquirido. Esto no implica que sean mejores o peores productos, sino que no tienen una performance adecuada en situaciones operativas particulares.

Finalmente, evaluar la eficiencia de un inhibidor directamente en campo requiere contar con dispositivos y procedimientos de monitoreo de velocidad de corrosión sistematizados y con la adecuada precisión para poder llegar a conclusiones certeras. Esto no siempre es posible, por lo que resulta también muy ventajosa esta primera evaluación en laboratorio que es llevada a cabo por personal especializado y con experiencia en estas complejas evaluaciones.

CV Autores

Autor: Andrea Moneta

Título y lugar de estudio: Ingeniera química egresada de la Universidad Tecnológica Nacional.

Trayectoria: 24 años de experiencia en protección anticorrosiva de ductos en la Industrial de Petróleo y Gas con Certificación Nace/AMPP CP3 (Tecnóloga en Protección Catódica), CIP 2 Inspectora en Revestimientos Nivel 2 y en proceso de certificación CI 2 Senior en Corrosión Interna. Participa activamente de la Comisión de Integridad de Ductos del IAPG y preside actualmente la Sub Comisión de Revestimientos de la misma Institución.

Cargo actual en la empresa: Especialista de Corrosión en GIE Group.

Autor: Catalina Natalia Dazeo

Título y lugar de estudio: Ingeniera química egresada de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Cargo actual: Ingeniera Jr en corrosión en GIE Group.

Funciones principales: Análisis de corrosividad de fluidos, modelado de flujo para determinación de zonas críticas de corrosión interna, análisis de efectividad de inhibidores de corrosión, desarrollo de procedimientos de aplicación en tareas de campo y laboratorio y redacción de informes