

Influencia del Flujo Multifasico en la Selección de Inhibidores de Corrosión para Líneas de Conducción.

Autor: Claver Guerra Carvallo

Empresa: RMN Chemical Technology S.A.C.

Lima - Perú

Sinopsis

En operaciones de transporte de hidrocarburos producidos mediante líneas de conducción metálicas, la corrosión de estas líneas y sus accesorios es fundamentalmente influenciada por reacciones electroquímicas y en menor grado por reacciones químicas. Los agentes corrosivos más comunes son H_2S y CO_2 . La apariencia de la corrosión y de las fallas es diferente dependiendo de las condiciones metalúrgicas del material y de operación. La corrosión tipo picadura es la causa mas común de fallas de líneas de conducción, pudiendo ocurrir en diferentes posiciones horarias y tener diferentes formas. Para que ocurra la corrosión electroquímica de los materiales el principal requerimiento es que la superficie del metal debe estar mojada con agua y su agresividad depende de la corrosividad de los fluidos y del potencial eléctrico.

La aplicación de inhibidores de corrosión formadores de películas, es una forma de mitigación de la corrosión y su función es formar una barrera química entre el metal y el medio corrosivo, por esta razón es importante identificar el lugar donde el agua moja el interior de la línea de conducción para proporcionar al inhibidor de corrosión las habilidades físico - químicas capaces de crear la película protectora en el lugar deseado. El diagnostico de cómo y por donde fluye el agua, es posible obtenerlo a través del análisis de flujo multifasico en la línea de conducción bajo estudio.

En este artículo se sugiere criterios para diagnosticar la distribución de los fluidos en un flujo multifasico por una línea de conducción y como utilizar esta información en la selección de inhibidores de corrosión filmicos.

Palabras Claves: Corrosión electroquímica, Mojabilidad al agua, flujo Multifasico. Inhibidores de Corrosión.

Introducción

El agua es un importante actor en el escenario de un proceso de corrosión electroquímica, es por ello que debemos conocer donde y como se encuentra en el sistema en estudio para determinar las zonas susceptibles a la corrosión. La velocidad de flujo de las fases líquida y gaseosa de un flujo multifasico en un ducto, así como la topografía del terreno sobre el cual yace o esta enterrado, determinan la manera como fluyen estos fluidos en su interior. La presión y temperatura determinan el estado físico en que estos fluidos se encuentran. Hemos encontrado casos en que para una misma corriente multifasica, el tramo de la línea de conducción que la transporta por una sección de terreno accidentado muestra fenómenos muy severos de corrosión – erosión, con respecto a otro tramo en el cual el terreno es casi plano. Esto se aprecia en algunos yacimientos petrolíferos ubicados en la Selva Peruana y Republica de Udmurtia- Rusia, cercanos a la Cordillera de los Andes y montes Urales respectivamente.

La herramienta utilizada para predecir el patrón de flujo prevaleciente en la línea de conducción, es el análisis de flujo multifásico. Los patrones de flujo informan entre otros aspectos, el lugar donde el agua moja el interior de la línea y por tanto susceptible a ser afectado por corrosión electroquímica. En la Figura 1 por ejemplo se muestra el caso corrosión por CO_2 en la parte interior - baja del ducto y en la Figura 2 se aprecia diferentes tipos de corrosión en cupones instalados en diversas líneas de producción de Pozos de un Yacimiento en Rusia.

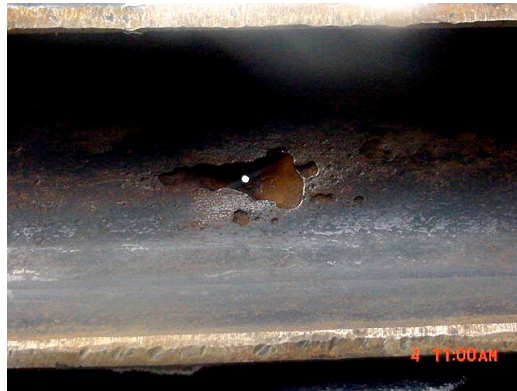


Figura 1.- Corrosión por CO_2 en el fondo de la línea de conducción de un pozo productor.

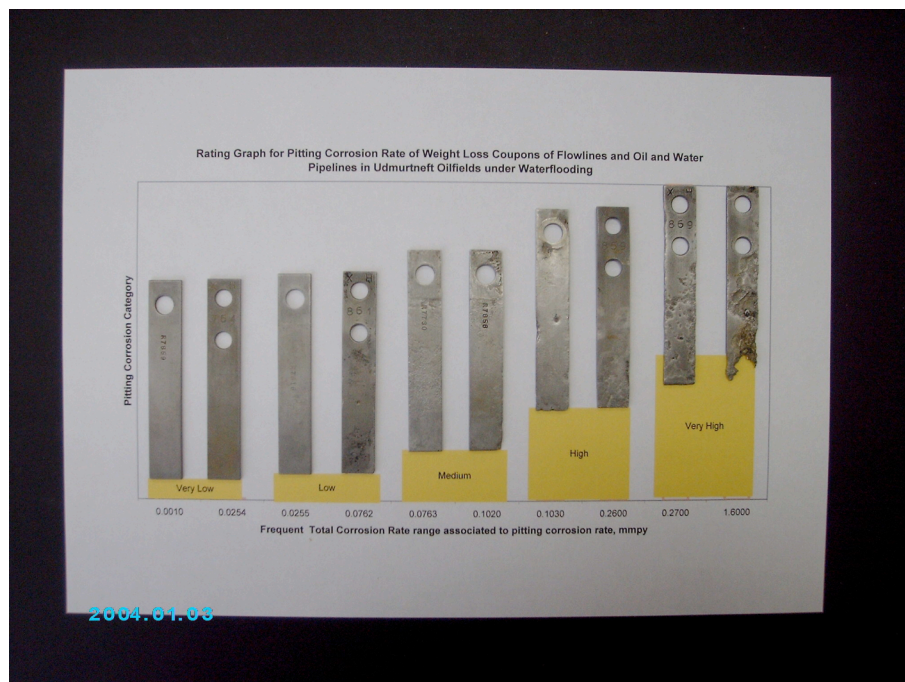


Figura 2.- Diferentes tipos de corrosión en cupones instalados en líneas de conducción. La corrosión es causada por CO_2 , también influenciada por microorganismos y flujo multifásico (corrosión en interfase gas -liquido).

Lo expuesto muestra muy buenas razones para justificar la necesidad de desarrollar un análisis de flujo multifásico en líneas de conducción, como parte del proceso de comprensión de los fenómenos de corrosión y su mitigación.

Flujo Multifasico.

Hay Cuencas hidrocarburificas muy extensas y cercanas a accidentes geográficos muy grandes como por ejemplo la Cordillera de los Andes y Montes Urales, esto ocasiona que los terrenos sean variadamente accidentados y por consiguiente la ruta de las líneas de conducción y ductos en general se vera afectada por estos fenómenos naturales. Bajo estas condiciones, los fenómenos de corrosión en un ducto que transporta una corriente multifasica corrosiva serán diversos y ofrecerán serios desafíos a los diseñadores de programas de mitigacion. El grado de inclinación de la línea y la velocidad de los fluidos influyen sobre la distribución de estos en su interior dando lugar a ciertos patrones de flujo. Existen diversos modelos matemáticos que diagnostican el patrón de flujo multifasico. Una correlación muy usual para flujo multifasico horizontal inclinado es la de Beggs y Brill. Los patrones de Flujo Horizontal multifasico propuestos son los siguientes:

1.- Segregado

Estratificado
Ondulado
Anular

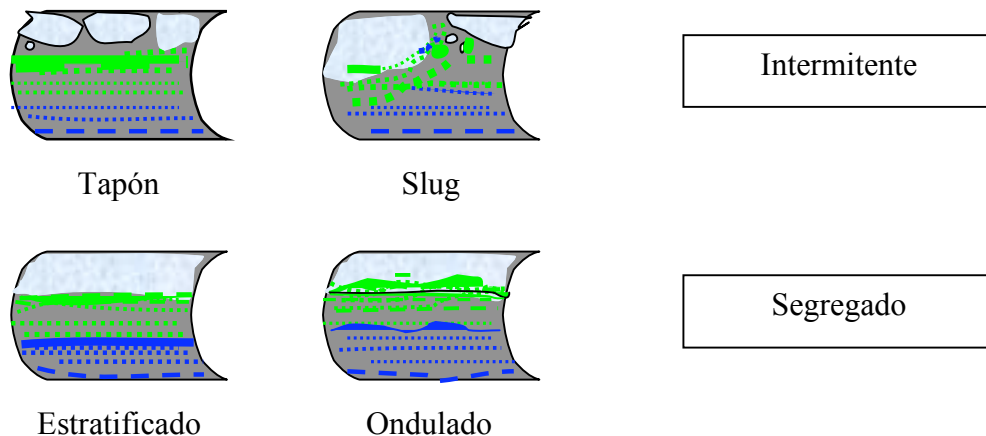
2- Intermitente

Tapón
Slug

3.- Distribuido

Burbuja
Neblina

Una representación grafica de estos patrones de flujo se presenta en la Figura 3. La línea azul representa el agua, la verde el petróleo crudo y la celeste el gas húmedo.



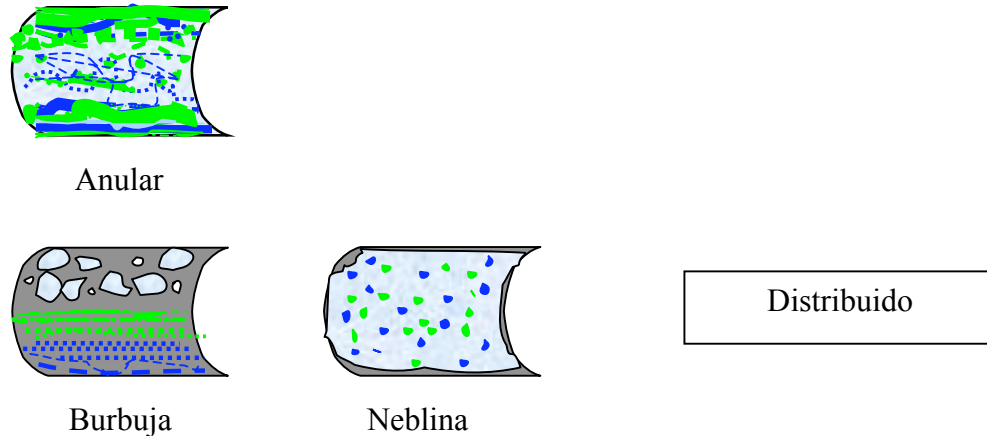


Figura 3.- Patrones de Flujo Multifasico Horizontal

Cuando analizamos un flujo multifasico, debemos tener presente que las interfases pueden presentar complicadas configuraciones. A bajas velocidades de gas y líquidos tiene lugar un flujo estratificado, fluyendo el agua por el fondo de la tubería. En la medida en que la velocidad del gas incrementa, la interfase gas – líquido se agita formando una especie de oleaje. A altas velocidades de líquido y bajas velocidades de gas se forman burbujas de gas en el tope. A altas velocidades de gas y líquido se forman grandes slugs de líquido que se mueven a la velocidad del gas. A muy altas velocidades de gas se forma un patrón de flujo anular, en el cual el líquido viaja por la pared del tubo y también como gotas entrando y saliendo del gas que viaja en el centro. A muy altas velocidades de gas se aprecia un flujo tipo neblina.

El ploteo del Numero de Froude versus la relación velocidad superficial de Líquido/ velocidad de la mezcla de fluidos, da lugar a un mapa que permite identificar el patrón de flujo. Figura 4. La experiencia de trabajos en el campo revela una buena correlación de este mapa con los resultados experimentales, acreditando su validez.

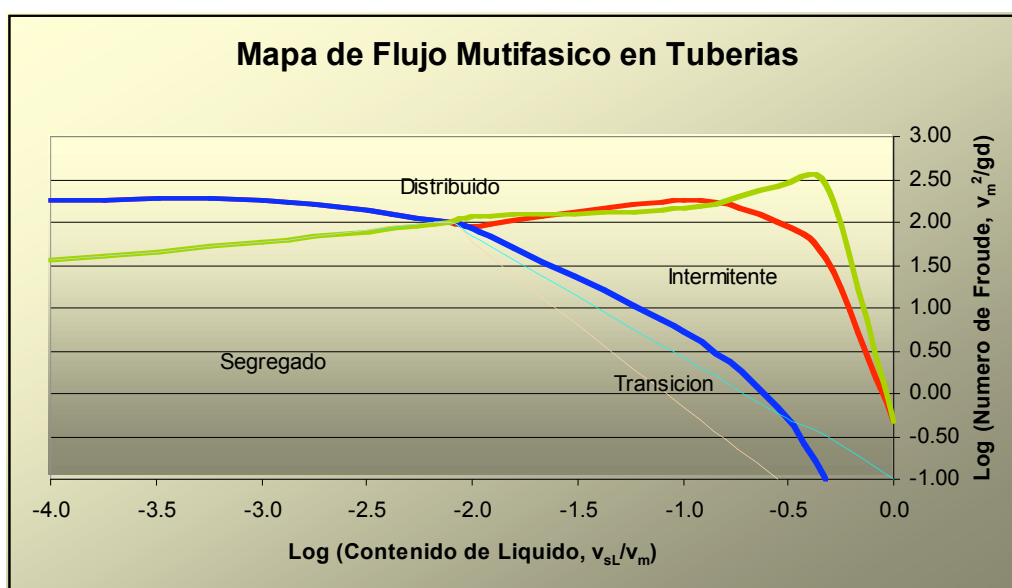


Figura 4.- Mapa de Patrones de Flujo Multifasico Horizontal.

Para los propósitos de un análisis de falla por corrosión, el análisis de flujo multifásico diagnosticara las áreas internas del ducto mojadas por agua y por consiguiente, podremos anticipar la ocurrencia de fenómenos de corrosión electroquímica.

Corrosión en Líneas de Conducción y Troncales de Flujo Multifásico.

La corrosión es un fenómeno natural de los metales y sus aleaciones, y se define como el deterioro de estos a causa del medio en el que se encuentran. Un proceso de corrosión electroquímica ocurre cuando el metal está expuesto a una sustancia corrosiva en presencia de un electrolito, comúnmente este electrolito es el agua. Este proceso da lugar a una pérdida de material del metal hacia la solución en un área llamada ánodo. Los electrones liberados viajan en el metal y reaccionan por ejemplo con H^+ para formar H^0 y luego generar H_2 en otra área llamada Cátodo. La reacción de disolución del metal en el ánodo está influenciada por diferentes eventos en la vecindad del ánodo como por ejemplo la velocidad con que se difunden los iones del metal disueltos en el fluido transportado, formación de películas de productos de la reacción de corrosión con las especies químicas disueltas en el agua.

La Figura 5 muestra el efecto de la velocidad superficial del líquido producido en una línea de conducción de flujo multifásico versus la velocidad de corrosión, de pozos de un campo bajo recuperación secundaria por inyección de agua de producción y de lagos. La corrosión es causada por CO_2 e influenciada por bacterias sulfato reductoras. En el gráfico la corrosión, medida con cupones, se expresa en milésimas de milímetro por año (mmpa)

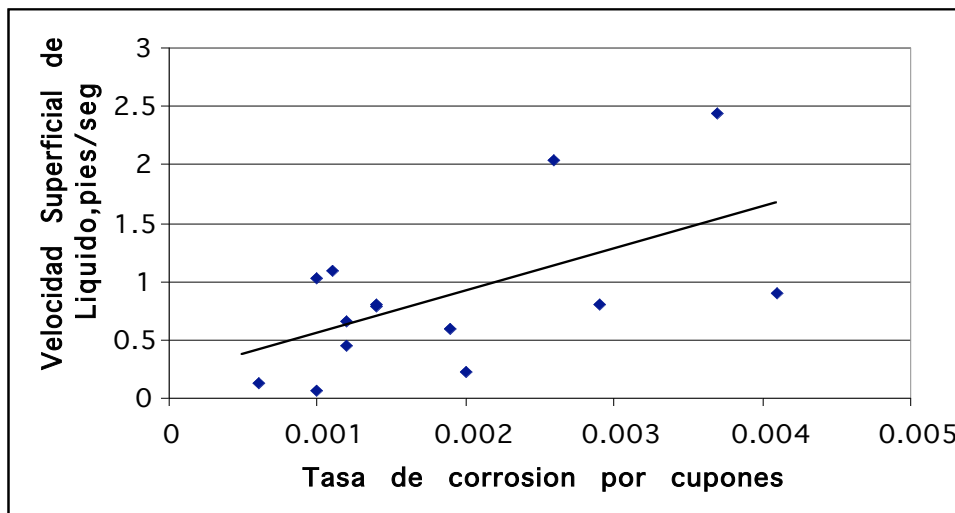


Figura 5.- Velocidad superficial de líquidos vs. Tasa de Corrosión en una línea de flujo multifásico. La corrosión es debido a CO_2 e influenciada por bacterias sulfato reductoras.

En el transporte de fluidos producidos en campos petroleros, los agentes corrosivos más comunes son CO_2 y H_2S , siendo menos comunes pero no menos importantes, los ácidos nafténicos. También hay corrosión inducida por agentes que llamare externos, como el Oxígeno, HCl y otras sustancias químicas. Estos son introducidos a los ductos en prácticas de estimulación de pozos, ingreso de aire por facilidades de producción no

herméticamente aisladas de la atmósfera y también en tratamientos químicos. Otro tipo de corrosión muy común en operaciones de Recuperación Secundaria por inyección de agua es la corrosión influenciada por bacterias sulfato reductoras. También, en sistemas en los cuales las velocidades de flujo son muy altas, cada vez mas cercanas a las velocidades críticas, la transferencia de masa de los productos de corrosión hacia el fluido es mayor y acelerada si hay presencia de sólidos, dando lugar a fenómenos de corrosión – erosión. Cuando ocurren estos fenómenos de erosión – corrosión, debemos tener presente que la abrasividad de los sólidos suspendidos es diferente, por tanto es necesario identificarlos para estimar la gravedad de su efecto.

Dependiendo de la ubicación de las áreas internas, preferentemente mojadas por el agua y de las interfases gas – líquido, liquido - líquido, la corrosión ocurrirá en diferentes posiciones horarias en un oleoducto que transporta una corriente multifasica, tal como se aprecia en la Figuras 6.

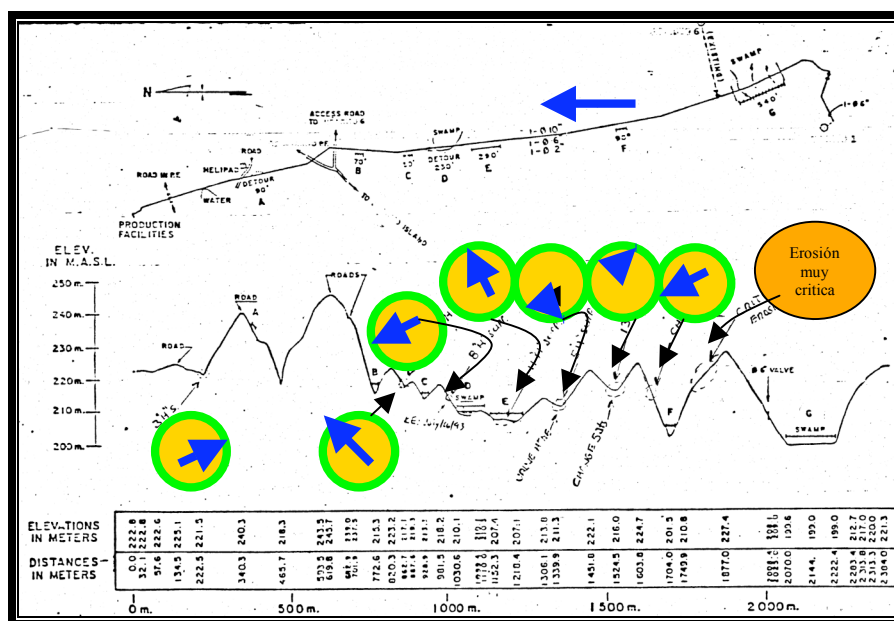


Figura 6.- Perfil topográfico de una Troncal con flujo multifasico, tendida sobre un terreno muy accidentado y descansando sobre soportes H. El ducto presentaba corrosión en posiciones horarias y también una zona de flujo descendente afectada por severa corrosión por CO₂ - erosión. La velocidad superficial de liquido fue 9.2 pies/ segundo y la temperatura promedio del flujo, 75°C. Los círculos representan la sección transversal del ducto y las flechas la posición horaria de la falla por corrosión.

El efecto del flujo multifasico sobre la corrosión también puede apreciarse a través de los cupones de corrosión, los cuales además de estimar una cantidad de pérdida de material, en un tiempo de exposición determinado, ayuda a identificar el efecto de interfases de fluidos, áreas preferenciales de corrosión, erosión y otros fenómenos. Es importante señalar que es necesario establecer un tiempo óptimo de exposición del cupón en el sistema para obtener una buena información.

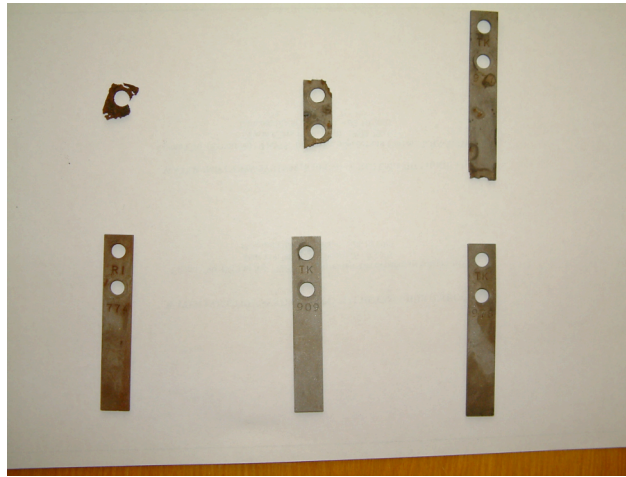


Figura 7.- Cupones de corrosión instalados en líneas de conducción de pozos productores. La corrosión se debe a CO_2 y también es influenciada por bacterias sulfato reductoras. Tiempo de exposición 30 días.

Control de corrosión

La corrosión interna de ductos, en general es controlada mediante prácticas que tienden a mitigar el efecto de los agentes corrosivos o eliminarlos del proceso de corrosión. A continuación señalamos las prácticas más comunes:

- 1.- Una manera muy común de reducir el impacto a la corrosión en ductos, consiste en aislar el material del ambiente corrosivo mediante el uso de películas moleculares. Estos productos químicos son llamados inhibidores químicos filmicos.
- 2.- Secuestramiento de H_2S , CO_2 , O_2 . Es común secuestrar el H_2S del gas, agua y petróleo. También se secuestra el O_2 disuelto en el agua. Muy raro es el secuestro o eliminación del CO_2 para controlar la corrosión en ductos.
- 3.- Mejoramiento de las propiedades de los materiales metálicos, mediante el uso de aleaciones más resistentes al ambiente corrosivo. También es práctica común la sustitución de ductos metálicos por materiales no metálicos, por ejemplo el uso de fibra de vidrio.

La neutralización de soluciones ácidas, es una práctica poco común en operaciones de producción de petróleo, sin embargo es común en el control de la corrosión en el tope de las unidades de destilación de las Refinerías de Petróleo.

Inhibidores de corrosión filmicos.

Son moléculas que tienen capacidades para adherirse a las superficies mecánicas y formar muy delgadas películas que impiden el contacto del medio corrosivo con el metal. Sus propiedades de adherencia darán a la película inhibidora la capacidad de persistir o resistir a las condiciones de esfuerzo de corte del flujo. Hay películas inhibidoras muy persistentes como otras de muy poca persistencia.

Para que la protección sea efectiva, la película debe cubrir la superficie metálica justo en el área metálica que contacta con el medio corrosivo, si esto no ocurre el “remedio” no es efectivo.

La aplicación de los Inhibidores de corrosión en los ductos es comúnmente de manera continua, Figura 8 , y en casos muy específicos es mediante la aplicación intermitente de altas dosis de inhibidor, llamados comúnmente tratamientos tipo batch, Figura 9.

Las Aminas Cuaternarias son muy comunes en las formulas de inhibidores solubles en agua y están pueden ser de las familias de las Alquil Piridinas, de los Coconut Quats y Sulfatos de Imidazolina. Los inhibidores solubles en petróleo y dispersables en agua contienen en sus formulas Imidazolinas y Amido Aminas.

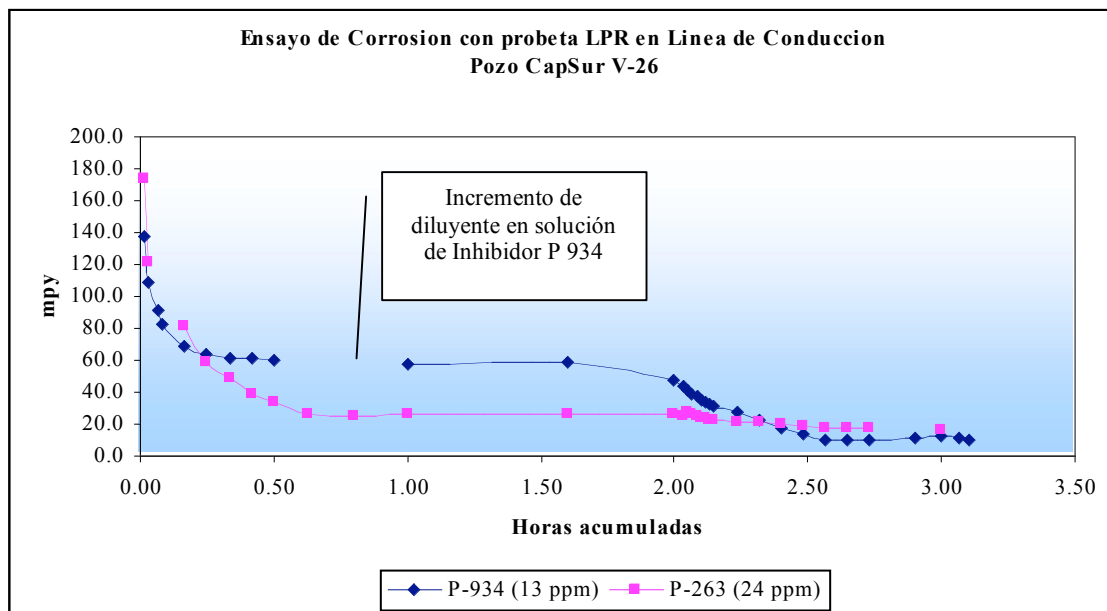


Figura 8.- Ensayo de evaluación de 2 inhibidores de corrosión, filmicos, por aplicación continua en la línea de flujo multifasico de un pozo productor. Se aprecia la formación rápida de la película protectora y también el efecto de la dilución de un inhibidor sobre la velocidad de construcción de la película protectora del inhibidor.

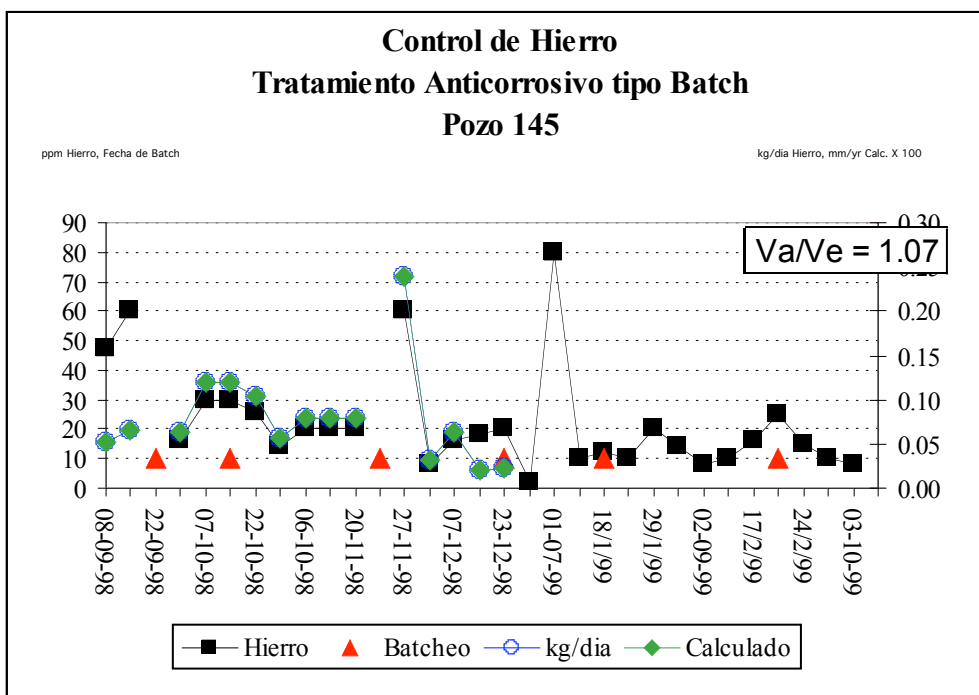


Figura 9.- Resultados de monitoreo del tratamiento anticorrosivo de un pozo de gas, mediante mediciones de hierro disuelto en el agua producida. A pesar de que la velocidad de flujo es mayor a la velocidad crítica o erosional se puede apreciar que los tratamientos batch proporcionan una aceptable protección.

Selección de Inhibidores de corrosión y la influencia del Flujo Multifásico.

Los Inhibidores de corrosión establecen una película de un material eléctricamente aislante, entre el agua y el acero, con el propósito de detener la reacción electroquímica. El éxito de este proceso depende de establecer un íntimo contacto entre el inhibidor y el acero. Los diseñadores de estos tratamientos anticorrosivos deben conocer la estructura molecular del inhibidor, propiedades de adherencia, solubilidad, estabilidad térmica, evaporación, entre otras propiedades, para satisfacer los requerimientos que exigen la construcción de la película protectora en el lugar deseado.

Los diseñadores de programas químicos anticorrosivos continuos disponen de inhibidores solubles y dispersables en agua y solubles en petróleo, para las diferentes condiciones de operación de las líneas de conducción. Cuanto mas corrosiva sea la sustancia que se transporta y accidentada sea la ruta del ducto, dependiendo de la velocidad de los fluidos líquidos y gaseoso, los eventos de corrosión interna serán muy impactantes y podrán ocurrir a diferentes posiciones horarias, desde una posición de 6 horas en las zonas de valles por aguas estancadas, hasta posiciones de 10 – 02 horas en la cima de colinas por flujo intermitente. Esto es aun más critico en líneas de conducción que transportan fluidos a altas temperaturas, altas velocidades y que están expuestas directamente a la atmósfera. En este tipo de líneas de conducción, hemos apreciado que en flujo ascendente de alta pendiente, ocurre corrosión a posiciones horarias de 7 – 11 horas, por condensación de agua, celdas de concentración diferencial en las interfases y en zonas descendentes de alta pendiente se manifiesta fenómenos de corrosión – erosión en posiciones de 4 – 8 horas.

Conclusiones

En un ducto que transporta un flujo multifasico, el diagnostico de una falla por corrosión, el diseño y preparación de un tratamiento anticorrosivo con inhibidores de corrosión y el respectivo programa de monitoreo, requiere conocer las potenciales áreas internas mojadas preferencialmente por agua a partir del análisis del flujo multifasico. Este análisis nos ayudara a identificar las áreas susceptibles a un proceso corrosivo electroquímico. Hecho el diagnostico corresponde al diseñador del tratamiento anticorrosivo, buscar el inhibidor de corrosión que alcance estas zonas y forme la película protectora en el lugar deseado.

Para flujos segregados, inducidos por bajas velocidades de flujo es muy probable que el agua viaje en el fondo de la tubería y por tanto los procesos corrosivos ocurrirán en las zonas bajas de la tubería, siendo la morfología típica de la corrosión la de un canal en el fondo del ducto, con picaduras en la posición horaria de 5 – 7 horas, la posición horaria de la falla dependerá entre otros aspectos del porcentaje de agua en el fluido transportado. Para líneas de conducción que transportan gas húmedo, el inhibidor de corrosión para un tratamiento de aplicación continua debe ser muy soluble en agua. Estos pueden ser aminas cuaternarias, por ejemplo alquil piridinas, quinolinas. Si las paredes internas de la tubería son mojadas por el agua en el tope debido a condensación de vapor o por un flujo Intermitente, el inhibidor de corrosión debe tener la capacidad de evaporarse a las condiciones de temperatura y presión del ducto para que pueda formar película en el tope. Para flujo intermitente y distributivo hay que tener en consideración las altas relaciones, velocidad real de la mezcla de fluidos/ velocidades erosionales, y el potencial colapso de burbujas, si estos eventos tienen lugar en el sistema estudiado es necesario utilizar inhibidores de corrosión que formen películas muy persistentes formulados con Imidazolinas, Amido Aminas.

Para inhibir líneas de gas húmedo que viaja a velocidades inferiores a 4.5 metros por segundo, con el agua fluyendo en el fondo del tubo, es importantísimo que el inhibidor forme una película en esta área mojada por el agua. En líneas con velocidades mayores de 4.5 metros por segundo predominara un patrón de flujo tipo neblina con muy poca agua corriendo en el fondo, en este caso es recomendable la aplicación continua de un inhibidor.

Referencias del Autor

Químico graduado en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos de Lima - Perú. Actualmente a cargo de Proyectos de Investigación y Desarrollo de Productos Mejoradores de transporte de crudo pesado, Biocracking y Bidesulfurización de Crudos pesados, Desarrollo y Aplicación de Geles para control de Agua en Pozos productores de Petróleo. Instructor de Cursos relacionados a Tratamientos Químicos y Diseño de Facilidades de Producción en Venezuela, México, Colombia y Bolivia. Ha laborado como responsable de grupos Técnicos y de Investigación y Desarrollo en Microbial Enhance Oil Recovery LLC, Bio - Green Planet Inc., Champion Technologies Russia & Caspian B.V. en la Federación Rusa, Champion Technologies del Perú, Occidental Peruana Inc., Petróleos del Perú S.A., Petrolera VEGSA y Oilfield Import. Miembro del Colegio de Químicos del Perú.

Ha diseñado Tratamientos MEOR, Facilidades de Producción y Tratamientos Químicos en Yacimientos de Gas y Petróleo de Argentina, Ecuador, México, Perú, Rusia y Venezuela.

Dirección:

Calle Matier 652-102 San Borja.

Teléfono 00 511 226 4290.

Correo Electrónico: claverguerra@yahoo.es
clavergc@viabcp.com

Bibliografía

1. - Kermit E. Brown, The Technology of Artificial Lift Methods, Penn Well Books, Tulsa Oklahoma, 1977.
- 2.- Chi U. Ikoku, Natural Gas Production Engineering, Kreiger Publishing Company, Malabar, Florida 1992.
- 3.- J.C.Scully, Fundamentos de la Corrosión, Editorial Alhambra, S.A., 1968.
- 4.- NACE, Basic Corrosión Course. Publicación Oficial de NACE.
- 5.- S.Voyutsky, Colloid Chemistry, MIR Publishers, Moscow, 1977.
6. - INA Refinery Sisark, Zagreb Croatia, 1996, Volatile Corrosion Inhibitors used for Conservation of Refinery Equipment and Facilities.
7. - Thomas J Hanratty, University of Illinois, 2004, Gas – Liquid Flow in Pipelines.