

Control de Corrosión

en Instalaciones de Producción y Tratamiento de Gas

Se describe la experiencia en la explotación del Yacimiento Ramos en relación a los problemas planteados por la producción y acondicionamiento de gas, que contiene agua y CO_2 , siendo en consecuencia potencialmente corrosivo. El trabajo se origina al presentarse problemas de ataques corrosivos en las distintas etapas del proceso de producción. Se toman acciones para mitigar el problema, tales como inyección de productos químicos, aplicación de revestimientos internos y modificación de parámetros de explotación, lográndose un resultado positivo y se plantean alternativas.

INTRODUCCION

El yacimiento de referencia se encuentra ubicado a 75 km al Sudoeste de la ciudad de Tartagal, provincia de Salta sobre las Sierras de San Antonio y forma parte de la Cuenca Noroeste.

Es un yacimiento de gas y condensado, con una producción diaria de $4.000.000 \text{ m}^3 \text{ STD}$ de gas y $600 \text{ m}^3/\text{d}$ de condensado. La producción proviene de seis pozos de alto potencial de entre 3.000 m y 4.400 m de profundidad. La formación productiva es una arenisca cuarcítica fisurada llamada *Santa Rosa (nivel B)*.

El gas es tratado en dos plantas tipo LTS (*Low Temperature Separation*), de 2.000.000 y 3.000.000 de $\text{m}^3 \text{ STD}/\text{día}$ de capacidad.

El gas seco se inyecta a través de dos gasoductos paralelos de 12" y 16", al gasoducto *Campo Durán-Buenos Aires*.

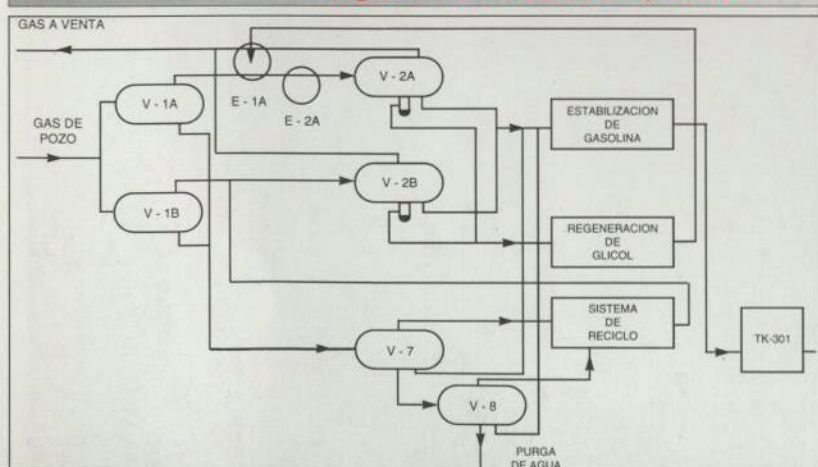
El condensado es estabilizado hasta una tensión de vapor Reid de 12,5 psi. y bombeado a la playa de tanques Balbuena a través de un oleoducto de 6" de diámetro y 44 km de longitud.

INSTALACIONES DE SUPERFICIE - TRATAMIENTO DEL GAS

El efluente de los pozos, distantes entre 1 km y 6 km de la Planta de Tratamiento llega a la misma a través de gasoductos de 4" y 6" de diámetro, aptos para trabajar con la presión estática de pozo. (Fig. 1 y 2)

El gas ingresa en el manifold de entrada de Planta, compuesto por colectores de 10" de diámetro desde donde se deriva a los separadores primarios V-1 A/B, a 84 Kg/cm^2 y 35°C . La fase gaseosa efluente de los separadores se combina con el gas de descarga del compresor de reciclo e ingresa en los intercambiadores

FIGURA • 1: Diagrama de Proceso Simplificado



gas-gas E-1 A/B donde se enfría por intercambio con el gas frío de salida de Planta; luego, en los evaporadores de propano E-2 A/B completa su enfriamiento alcanzando -10°C .

Durante la fase de enfriamiento se inyecta monoetilenglicol para evitar la formación de hidratos y captar el agua presente en el gas.

El gas y líquido proveniente de los intercambiadores ingresa en los separadores trifásicos V-2 A/B.

El gas seco efluente de los separadores V-2 A/B eleva su temperatura en los intercambiadores E-1 A/B hasta 27°C inyectándose luego en cabecera de gasoducto.

Los hidrocarburos líquidos de separación primaria sufren sucesivas separaciones en dos etapas de menor presión; el gas se envía al compresor de reciclo, el hidrocarburo a la torre de estabilización C-1 y el agua a purga luego de ser medida.

Los hidrocarburos líquidos de separación secundaria se expanden y separan del gas, enviándose éste al compresor de reciclo y el líquido a la torre de estabilización C-1.

De los separadores trifásicos V-2 A/B se obtiene un efluente acuoso compuesto por glicol más agua. Este glicol se envía a los regeneradores H-1/2 en donde es separado del agua por destilación; el glicol caliente de descarga, pre-calienta al glicol que ingresa, en el intercambiador E-10.

CORROSION EN LAS INSTALACIONES

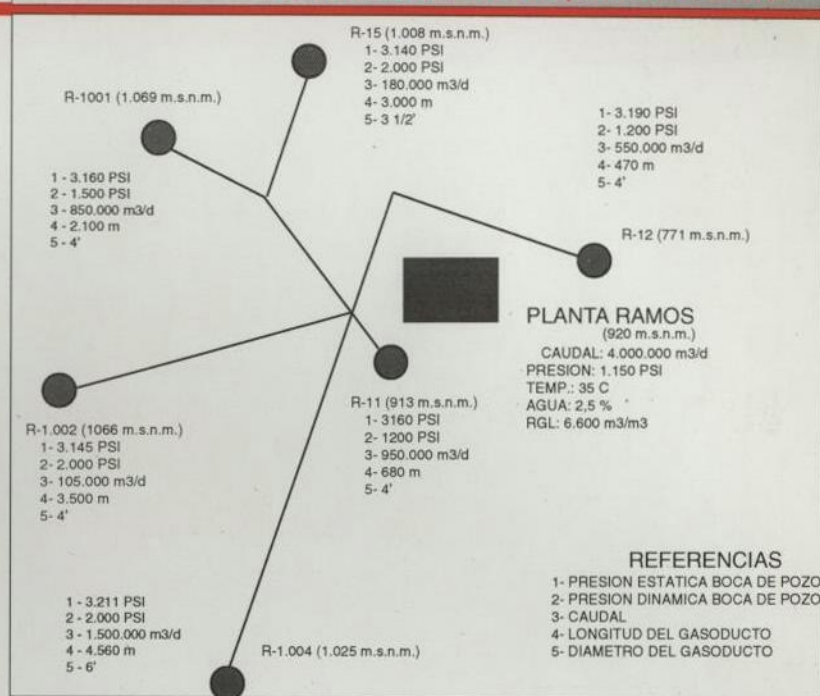
El gas que produce el Yacimiento Ramos tiene en su composición:

CO_2	2,4%
SH_2	trazas
H_2O	2,2% (en el líquido)
Relación gas/petróleo	$6.800 \text{ m}^3/\text{m}^3$

En consecuencia, resulta potencialmente corrosivo.

En efecto, la corrosión se manifestó en gran parte de las instalaciones de producción, tratamiento y transporte de gas y condensado.

Así, aparecieron problemas corrosivos en los tubing de producción, instalaciones de cabeza de pozo, gasoductos entre pozos y Planta, instalaciones de Planta tales como colectores de manifold de entrada, separadores primarios y sus descargas de líquido, lí-



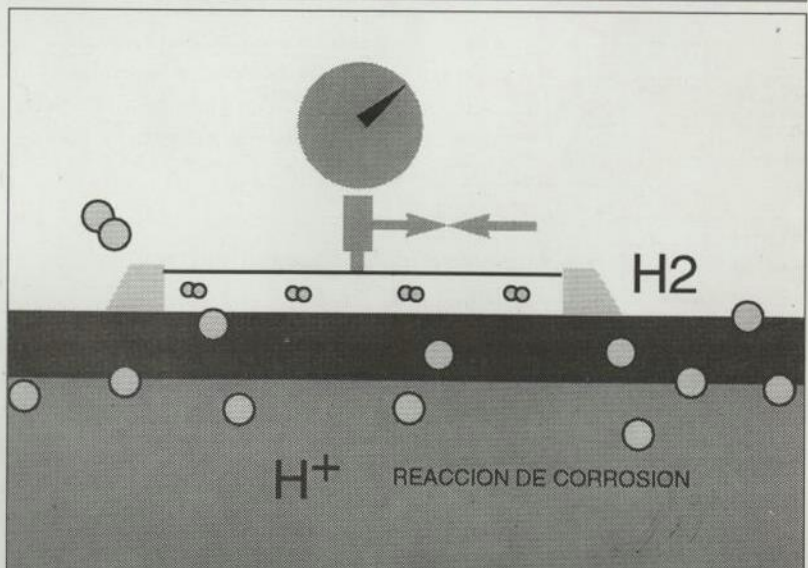
neas de líquido de media presión efluente de separadores primarios, separadores de media presión y sus descargas de líquido y también oleoducto entre Planta de Tratamiento y playa de tanques Balbuena.

La velocidad de corrosión medida en las instalaciones mencionadas varía entre 5/10 MPY (milésimas de pulgada por año) en algunos gasoductos, a 60 MPY en las descargas de líquido de separación primaria.

Esta corrosión motivó importantes problemas tales como la necesidad de reemplazo de cañerías y equipo dentro de Planta.

Ante esta situación se decidió implementar un programa de control de corrosión.

Control de Hidrógeno naciente



MEDIDAS CORRECTIVAS INICIALES

A los efectos de superar el problema de corrosión en las instalaciones se tomaron las siguientes acciones:

GASODUCTOS: se implementó un sistema de inhibición de corrosión mediante la inyección continua de un producto químico (inhibidor filmógeno base aminas).

Los gasoductos seleccionados para tal fin fueron los asociados a los pozos R-1002 y R-1004 (en condiciones normales de operación aportan el 50% del gas tratado).

Fue necesario acondicionar las instalaciones para efectuar la inyección de inhibidor y tomar muestras de líquido para control de parámetros.

El seguimiento del proceso de corrosión/inhibición se realizó en base a:

- Monitoreo de hierro libre.
- Monitoreo de hidrógeno naciente.
- Monitoreo de inhibidor remanente.

Posteriormente, a los efectos de contrastar los resultados de los monitoreos anteriores se efectuaron controles a través de cupones de corrosión.

EQUIPOS DE PLANTA: Se aplicaron revestimientos internos en los separadores primarios V-1A, V-1B y manifold de entrada de Planta (colector de Planta B) y se efectuaron controles de los efectos de protección causados por el inhibidor remanente proveniente de los gasoductos.

OLEODUCTO: Se modificaron las condiciones de operación del tanque de almacenamiento de condensado en Planta, TK-301, para mejorar la separación de agua y de ese modo reducir la cantidad enviada al oleoducto.

Posteriormente se comenzó con una serie de ensayos tendientes a determinar la factibilidad de su inhibición.

INYECCION DE INHIBIDOR EN GASODUCTOS

El producto utilizado fue diseñado por un consultor externo. Se trata de un inhibidor filmógeno del tipo Aminas pri-

marias, terciarias y cuaternarias con esteres de fosfatos.

Es soluble en agua y dispersable en hidrocarburo.

En el punto de inyección el inhibidor se divide finamente y acompaña al agua fase vapor hasta donde ésta aparece en estado líquido.

Se produce un film tridimensional de alto grado de cobertura, por adsorción sobre la superficie metálica, que bloquea las reacciones de corrosión por su capacidad de separar esta superficie del electrolito.

El film en sí mismo está compuesto de productos de corrosión más inhibidor; la eficiencia depende de sus propiedades químicas, mecánicas y estructurales.

Debido al mecanismo de formación del film, provoca una remoción de los sólidos existentes en los conductos.

La determinación de la cantidad de inhibidor a inyectar se efectuó inicialmente en base a los caudales de gas de cada pozo.

Posteriormente, y teniendo como referencia un valor mínimo de inhibidor residual en el extremo aguas abajo de la línea tratada, se redujeron los caudales para lograr la optimización de la inyección.

DESARROLLO OPERATIVO - MODIFICACION DE PARAMETROS

La inyección de inhibidor se realizó inicialmente a través del orificio regulable en boca de pozo; luego, se determinó que efectuando esta inyección a través del tapón de maniobra y debido a la gran turbulencia del gas durante su pasaje por el árbol de surgencia, podía protegerse el árbol en conjunto (válvulas, cruz, orificios, etc.).

Ante la inyección de un agente externo en el fluido a transportar y tratar, se buscó minimizar el riesgo operativo efectuando ensayos de compatibilidad entre fluidos e iniciando la inyección con caudales muy bajos en el pozo R-1002, haciéndolo pasar por separador de ensayo y enviando el condensado a tanque de ensayo.

Es normal que ante incompatibilidad entre

fluidos se produzcan espumas y emulsiones en distintos puntos de proceso.

Con el transcurrir del tiempo estos caudales se incrementaron hasta llegar al recomendado por nuestro consultor.

Durante los primeros días de inyección se produjo una importante limpieza de los gasoductos inhibidos encontrándose gran cantidad de sólidos en el fluido de separación.

Luego de esta etapa se procedió a derivar el gas + inhibidor al circuito normal observando los posibles efectos en los distintos puntos del proceso.

No hubo ningún tipo de problema operativo debido a la presencia del inhibidor de corrosión.

Por otra parte se pudo observar una mayor deshidratación primaria (aumento del agua de separación en 4%) y por lo tanto un descenso en la necesidad del calor de regeneración del glicol (aumentaron las concentraciones de glicol y se redujo la temperatura de operación de los regeneradores).

Esto es importante ya que los problemas operativos que pudieran surgir en el sistema de inyección de inhibidor son rápidamente detectados por los operadores de Planta; corrigiéndolos, se evita la rotura del film y su posterior regeneración.

Un dato relevante en la utilización de este inhibidor fue el tiempo de formación del film y su ruptura en ausencia de inyección.

La formación del film inhibidor demandó inicialmente 48 hs. a un caudal de inyección del doble del previsto originalmente para operación (este último se redujo posteriormente a un 40% de su valor).

Esto ocurrió así debido a que las líneas habían estado en operación por varios años y en consecuencia la acumulación de sólidos en las mismas era muy importante; el inhibidor debe necesariamente remover los sólidos (efecto detergente) para formar un film fuertemente adherido al metal.

Para velocidades de fluido por debajo de las críticas erosionales se produce la ruptura del film antes de las 8 hs. de suspendida la inyección.

La regeneración de este mismo film demanda la inyección de un caudal doble al de

operación por espacio de 12 a 24 hs.

Con referencia al aporte de sólidos, vale destacar que con posterioridad al fenómeno de limpieza de las líneas, dicho aporte se ha reducido a un 10% del medido antes de la inhibición.

Con el objeto de aumentar la eficiencia del film se modificaron las velocidades de fluencia en los gasoductos.

En la operación habitual de este yacimiento, se regulaba el caudal de gas de cada pozo con un orificio en el árbol de surgencia. La presión de gasoducto quedaba regulada por la presión de Planta y las velocidades del gas podían superar la velocidad crítica erosional.

Actualmente, utilizando orificios regulables en la acometida al manifold de entrada de Planta es posible regular la velocidad de fluencia en los gasoductos aumentando su presión de operación.

Cabe mencionar que los pozos en cuestión tienen, para una presión dinámica de fluencia, en boca de pozo de 2.000 psi los siguientes caudales:

R-1002	1.000.000 STD m ³ /día
R-1004	1.500.000 STD m ³ /día

CONTROLES

MONITOREO DE HIERRO LIBRE

La evolución del proceso de corrosión/inhibición se monitoreó a partir del hierro libre en el agua como dato base.

Fue necesario instalar niples con trampa para líquido, con válvula de purga (el mismo niple lleva también el accesorio para la instalación de cupones de corrosión bajo presión).

El proceso de toma de muestra de agua requiere de una purga total del líquido acumulado y tener especial cuidado en asegurar la ausencia de óxidos de Fe en las válvulas de purga, ya que una pequeña fracción de óxido en la muestra da lugar a determinaciones erróneas.

Se midieron PPM (partes por millón) de

hierro total Fe+2 + Fe+3 (hierro total como suma de ion bivalente más ion trivalente).

La determinación de hierro total requiere de la acidificación de la muestra de agua en el momento de ser tomada.

El tipo de análisis efectuado para la determinación del hierro fue colorimétrico, utilizando como droga activa 2,2-bipiridina.

Se efectuaron ensayos para asegurar que el inhibidor de corrosión no tenía efectos de enmascaramiento sobre el hierro libre real.

El control de PPM de hierro se efectuó en ambos extremos de cada línea.

- **Inicial:** en el árbol de surgencia.
- **Final:** inmediatamente aguas arriba del manifold de entrada de Planta.

Los datos del control en el árbol de surgencia pueden dar:

- 1- PPM de hierro proveniente de la formación + tubing + árbol de surgencia.
- 2- PPM de hierro proveniente de la formación + tubing.

Esto depende de si la protección del inhibidor alcanza o no al árbol de surgencia. En un ensayo en blanco (sin inhibición) obtenemos la lectura 1. Los valores de las tablas son promedio de los registrados. Los gráficos N° 1 al 6 muestran la evolución total.

La diferencia observada en los gráficos N° 3 y N° 4 corresponde a un cambio en el tipo de hierro medido (se pasó de medir Fe+2 a medir Fe TOTAL).

consultora encargada de diseñar el inhibidor.

El caudal de inhibidor inyectado fue gradualmente reducido, controlando los demás parámetros de referencia hasta llegar a un 40% de los caudales originalmente inyectados en los pozos. Los controles se efectúan también en los distintos puntos del proceso donde existe agua de separación tales como separadores primarios V-1 A/B, separador de media presión V-7, agua de purga, circuito de glicol y fondo de tanque de almacenamiento TK-301.

MONITOREO DE HIDROGENO NACIENTE

En ausencia de oxígeno, el hidrógeno es frecuentemente el producto de la reacción catódica de corrosión; en un sistema gaseoso que contenga SH₂, éste inhibe la reacción de combinación para formar hidrógeno molecular haciendo posible que el hidrógeno monoatómico se disuelva en el metal.

Parte de este hidrógeno ocupa fallas en la red cristalina del metal, alcanzando altas presiones, lo que provoca ampollamiento y corrosión bajo tensión dependiendo de la dureza del material; aquellos materiales cuya dureza es menor de 22 HRc (*dureza Rockwell cono*) no sufren este tipo de corrosión.

La mayor parte del hidrógeno producido migra a través del metal hacia zonas de menor presión, alcanzando el exterior del recipiente en cuestión. Con esta base se desarrolló una probeta que, instalada en el exterior de un caño o un recipiente, capta el hidrógeno producto de la corrosión y permite monitorear los procesos corrosivos.

Las ventajas de este sistema radican en que no es necesario perforar cañerías, efectuar paros de producción o reducción de presiones, además de no estar sujeto a ensuciamiento. El sistema consta de una lámina de AISI 316 que es fijada y sellada al exterior de una cañería o recipiente; a través de una válvula se hace vacío en el espacio entre lámina y cañería.

El hidrógeno atómico, capaz de difundir a través de una pared metálica, al alcanzar el espacio entre caño y lámina, se combina para dar hidrógeno molecular.

La molécula de hidrógeno, por su tamaño,

ENSAYOS EN BLANCO Tabla 1

POZO	R-1002	R-1004
PPM		
Ensayo en blanco en pozo	90	150
Ensayo en blanco en Planta	500	500
Proveniente de formación+tubing	40	50
Proveniente de formación+tubing+árbol	50	100

MONITOREO DE INHIBIDOR RESIDUAL

Con el objeto de optimizar la cantidad de inhibidor inyectado en cada gasoducto se realizaron controles de inhibidor residual (en base al control de aminas) en muestras de agua tomadas en el extremo aguas abajo de los mismos.

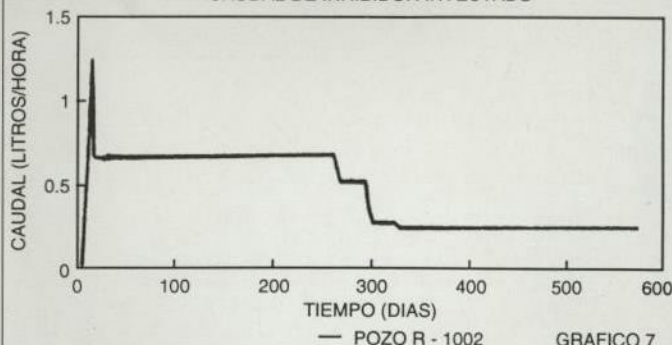
El análisis efectuado es de tipo colorimétrico. Los valores de referencia fueron suministrados por la empresa

ENSAYOS CON INHIBIDOR Tabla 2

POZO	R-1002	R-1004
PPM		
Muestra en pozo	40	60
Muestra en Planta	40	60

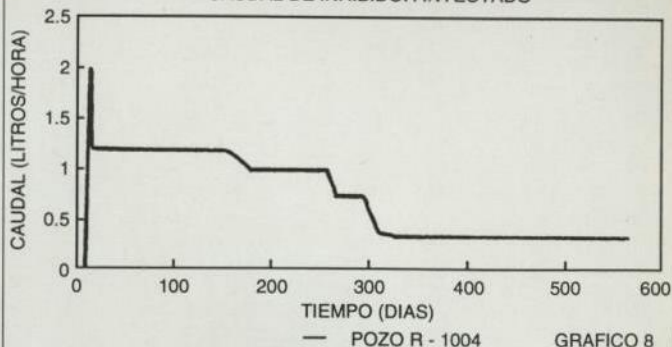
POZO R - 1002

CAUDAL DE INHIBIDOR INYECTADO



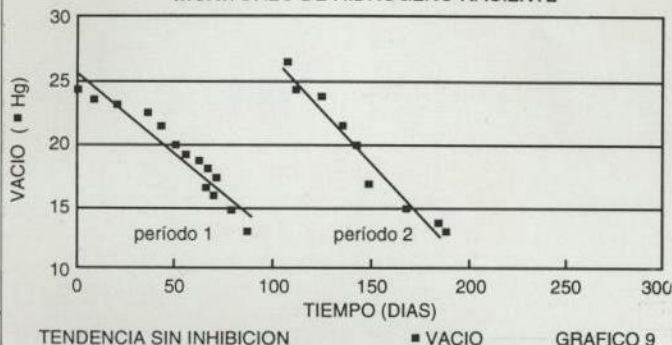
POZO R - 1004

CAUDAL DE INHIBIDOR INYECTADO



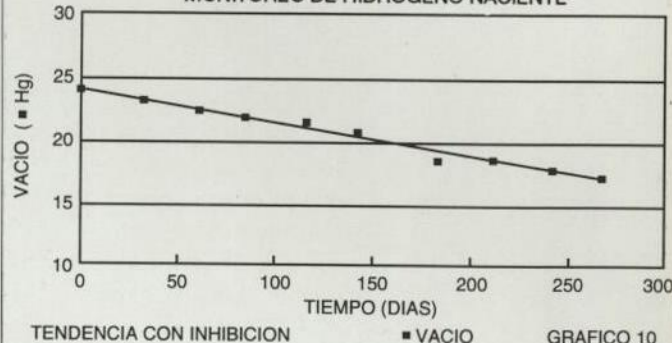
POZO R - 1002

MONITOREO DE HIDROGENO NACIENTE



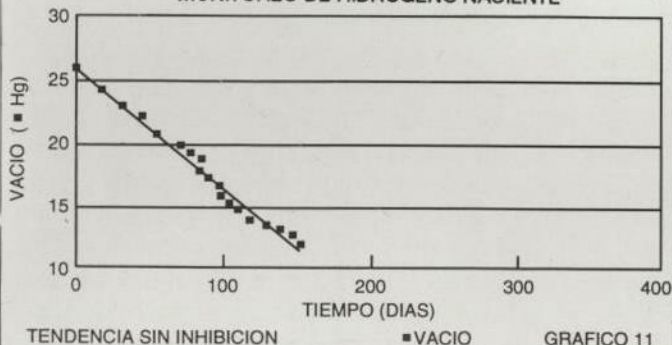
POZO R - 1002

MONITOREO DE HIDROGENO NACIENTE



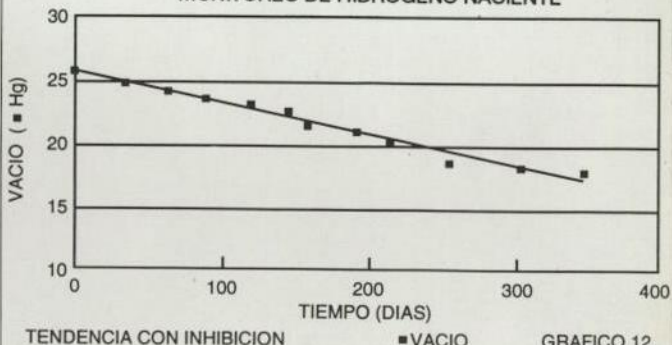
POZO R - 1004

MONITOREO DE HIDROGENO NACIENTE



POZO R - 1004

MONITOREO DE HIDROGENO NACIENTE



INNOVACION EN DESARROLLO DE RECURSOS

BHP Petroleum se enorgullece de estar asociada con el programa de desarrollo de recursos de la Argentina.

Las innovaciones de BHP Petroleum están contribuyendo alrededor del mundo a traer el petróleo y gas a la superficie.

Desde el diseño de bocas de pozo submarinas, hasta la instalación por primera vez en el mundo de una unidad flotante desconectable de producción, descarga y almacenamiento costa afuera, la actitud innovadora es un componente vital de nuestras operaciones.

BHP Petroleum es una compañía Australiana de petróleo y gas cuyos intereses comprenden exploración, producción, transporte, procesamiento y comercialización en más de veinte países.

Estamos persuadidos de que la Argentina será una parte importante de nuestro futuro.



Australia's International Oil Company

POZO R - 1002

ENSAYO EN BLANCO

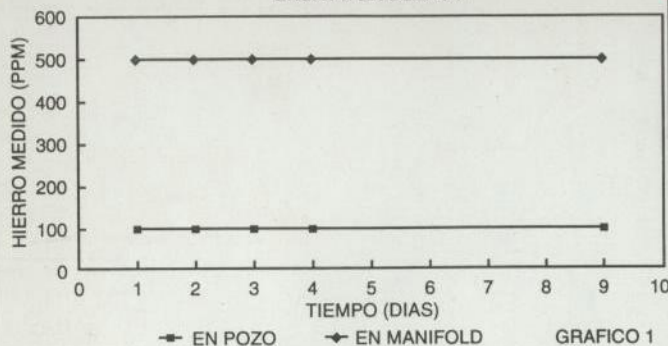


GRAFICO 1

POZO R - 1004

ENSAYO EN BLANCO

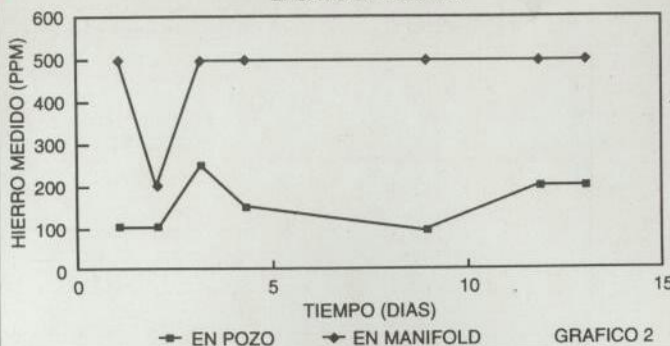


GRAFICO 2

no puede atravesar las paredes del recipiente que la contiene por lo que va presurizando el volumen donde se había hecho vacío.

Por medio de un manovacuómetro instalado en la probeta se puede controlar la variación en el tiempo de la presión y con ello inferir la velocidad de corrosión interna de la cañería.

En el caso que nos ocupa fueron instaladas probetas en los gasoductos asociados a los pozos R-1002 y R-1004 a los efectos de determinar la eficacia del tratamiento de inhibición.

En el gasoducto del pozo R-1002, la probeta se instaló a unos 100 m aguas abajo del árbol de surgencia, en una zona donde se había medido una importante disminución de espesor de la cañería.

En el gasoducto del pozo R-1004, la probeta fue instalada en el extremo aguas abajo de la línea. El cambio de pendiente observado en los gráficos N° 9 al N° 11 es indicativo del cambio de velocidad de corrosión que se registró con el tratamiento de inhibición.

MONITOREO CON CUPONES DE CORROSION

Con anterioridad al tratamiento de inhibición, se efectuaron determinaciones de velocidad de corrosión mediante cupones de corrosión. Estos fueron colocados en el árbol de surgencia dando para los pozos en cuestión entre 14 y 24 MPY.

A los efectos de contrastar los demás elementos de control se colocaron cupones en la acometida a manifold de entrada de Planta.

Para ello se instalaron accesorios que permiten la colocación y extracción de cupones bajo presión o, lo que es lo mismo, con el gasoducto en operación. Los resultados obtenidos son compatibles con los demás datos

que se monitorean dado que los valores medidos no superan las 0,5 MPY.

REVESTIMIENTOS INTERNOS

Antes y durante el tratamiento de inhibición se ensayaron revestimientos internos en equipos de Planta, gasoductos y equipo de cabeza de pozo.

Pintado con revestimiento tipo FENÓLICO MODIFICADO (curado por tratamiento térmico), con un espesor de 150 micrones se ensayaron en cabeza de pozo una cruz y en gasoductos un carretel (tramo bridado que permite su inspección).

Los lugares seleccionados para hacer los ensayos fueron los de mayor agresividad del Yacimiento. Luego de 12 y 18 meses respectivamente, el revestimiento se encontró en perfecto estado. El separador primario V-1A y el colector de manifold correspondiente a la Planta B se revistieron en Planta con una pintura EPOXI SIN SOLVENTES con aducto poliamínico de alta resistencia química.

El separador primario V-1B se revistió en fábrica con una pintura EPOXI POLIAMINA sobre una imprimación EPOXI POLIAMIDA inhibidora de óxido con cromato de zinc como pigmento activo.

En todos los casos los revestimientos fallaron por ampollamiento, lo que llevó a poner en duda la calidad de la aplicación.

Debe tenerse en cuenta que la aplicación de un revestimiento interno en un equipo de planta es una tarea sumamente dificultosa.

Por ello se decidió de común acuerdo con la firma proveedora de las pinturas efectuar ensayos sobre probetas con revestimientos aplicados en fábrica por el proveedor.

De los ensayos realizados han fallado

POZO R - 1002

CONTROL DE HIERRO LIBRE EN POZO

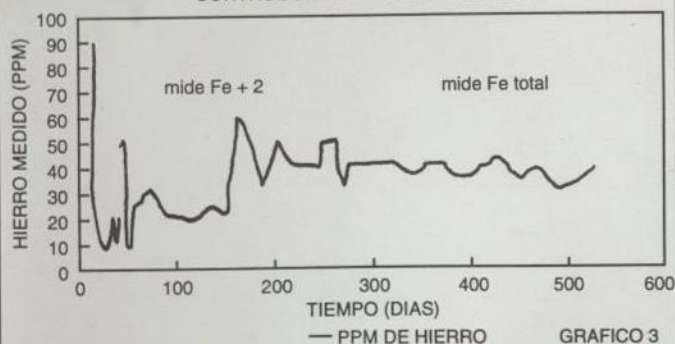


GRAFICO 3

POZO R - 1002

CONTROL DE HIERRO LIBRE EN MANIFOLD

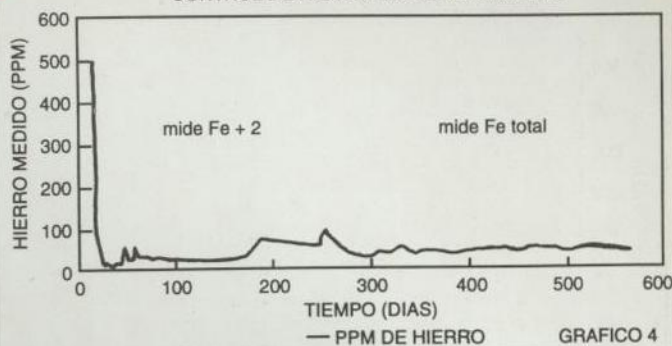


GRAFICO 4

POZO R - 1004

CONTROL DE HIERRO LIBRE EN POZO

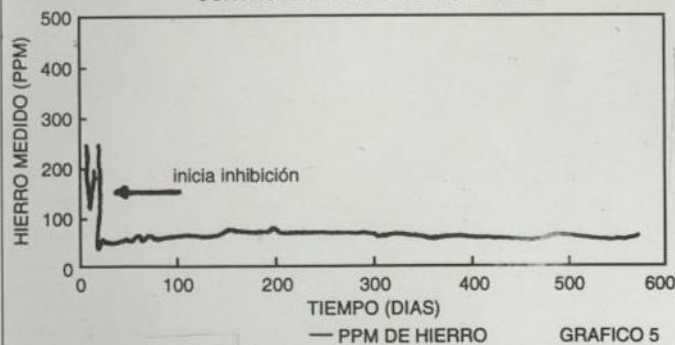


GRAFICO 5

POZO R - 1004

CONTROL DE HIERRO LIBRE EN MANIFOLD

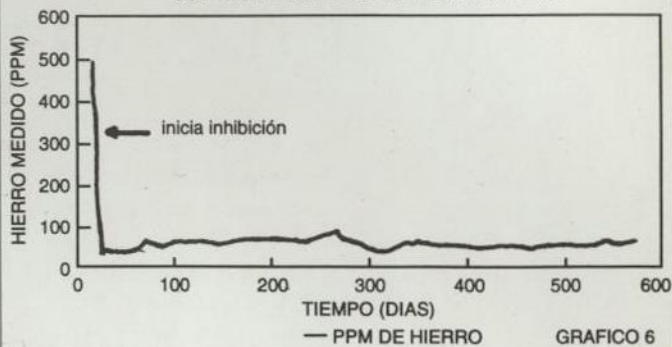


GRAFICO 6

aquellas probetas pintadas con:

- Revestimiento EPOXI SIN SOLVENTE con aducto poliamínico.
- Revestimiento EPOXI DE ALTOS CERAMICOS.
- Revestimiento BITUMINOSO POLIAMÍNICO con aducto de poliamina de alta resistencia química.

Se mantiene sin fallas luego de una inspección:

- Revestimiento EPOXI POLIAMINA DE ALTOS SOLIDOS, de alta resistencia química y alta temperatura.

Los ensayos se están llevando a cabo sobre probetas instaladas en un separador de ensayos (V-17) montado en forma permanente en la Planta, donde las probetas son expuestas a las condiciones normales de operación. Como continuación del programa de ensayos de revestimientos estamos a punto de instalar partes de árbol de surgencia y salida de pozo a gasoducto revestidas con NICKEL ELECTROLESS.

ESTADO ACTUAL

El programa de inhibición alcanza a los gasoductos asociados a los pozos R-1002 y R-1004.

Los gasoductos correspondientes a los demás pozos del yacimiento, presentan un análisis de costo diferencial entre costos de reemplazo de instalación y costos de inhibición tal que no son factibles de ser protegidos.

Se está evaluando el grado de protección logrado en equipos de Planta. Las paradas anuales de mantenimiento e inspección posibilitan la inspección ocular de los equipos. En el oleoducto entre el Yacimiento Ramos y la Playa de Tanques Balbuena se están efectuando los primeros ensayos de inhibición. Éste es un caso muy particular debido a las importantes irregularidades de su traza topográfica y su longitud.

Ing. Ricardo TEJA
Pluspetrol S.A.

CONCLUSIONES

Las técnicas de monitoreo de corrosión tales como control de PPM de hierro libre, seguimiento con cupones, control de hidrógeno naciente, etc., son útiles para determinar la agresividad real de los fluidos de un yacimiento; aplicándolas tempranamente se podrá conocer dicha agresividad y en consecuencia aplicar medidas correctivas evitando el deterioro prematuro de instalaciones y pérdidas de producción.

Los tratamientos químicos utilizando inhibidores de corrosión inyectados en forma continua, representan una alternativa técnica económica viable, para contrarrestar la corrosión en yacimientos gasíferos. La concientización por parte del personal encargado de la operación es de fundamental importancia para el éxito de este tipo de tratamiento debido a que las posibles anomalías en la continuidad del mismo son rápidamente detectadas a través de cambios en los parámetros de proceso.