

Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia
Vol. 14, No. 2, 1991

YOLANDA REYES, MIGUEL SANCHEZ

Laboratorio de Corrosión
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

ALFREDO VILORIA

Departamento Tecnología de Materiales
INTEVEP
Los Teques, Edo. Miranda
Apartado 76343
Caracas 107

RESUMEN

Esta investigación estudia el comportamiento térmico del inhibidor comercial en medios con alto contenido de CO_2 a condiciones de operación de pozo de producción. La estabilidad térmica del inhibidor se evaluó mediante calentamiento en auto clave hasta 250°C y a una presión parcial de CO_2 de 300 psi durante 5 horas. A las muestras obtenidas al finalizar el ensayo se les realizaron los siguientes análisis: a) % de N para determinar en que fase se encuentra distribuida en mayor proporción el componente activo del inhibidor; b) Destilación simulada; c) Análisis termogravimétricos y d) Cromatografía por Permeación Gel.

Los resultados de esta experiencia demostraron que el inhibidor sufre transformaciones a nivel molecular con el incremento de la temperatura por encima de 150°C . El inhibidor se degrada térmicamente perdiendo su efectividad en el control de la corrosión por CO_2 .

ABSTRACT

The thermal behavior of a commercial inhibitor was evaluated simulating well conditions at high CO_2 concentration.

To evaluate the thermal stability, the inhibitor was heated up to 250°C at 300 psi CO_2 partial pressure during five hours. After the test. Nitrogen distribution in the vapor phase and in the liquid phase were analyzed.

Additionally the following analysis were performed:

- Simulated distillation.
- Thermogravimetric analysis.
- Gel permeation chromatography (GPH).

The results showed that the inhibitor carried out

ESTABILIDAD TERMICA DE UN INHIBIDOR COMERCIAL EMPLEADO

EN MEDIOS CON ALTO CONTENIDO DE CO_2

A CONDICIONES DE OPERACION DE POZO DE PRODUCCION

molecular transformations when the temperature was increased above 150°C . Inhibitor thermal degradation were correlated with a decrease in its efficiency for controlling CO_2 corrosion.

INTRODUCCION

Actualmente la Industria Petrolera del país se encuentra afrontando graves problemas a nivel de pozo de producción, debido a la explotación de pozos con mayores profundidades y con alto contenido de CO_2 , lo cual ocasiona daños severos sobre las tuberías de producción y cabezales de pozo. El uso inadecuado de inhibidores de corrosión para mitigar este daño se traduce en grandes inversiones no rentables para la Industria Petrolera, debido a la utilización de los mismos sin haber establecido los parámetros operacionales bajo los cuales estos pueden ser usados para controlar la corrosión por CO_2 .

El uso de aminas y amoníaco para la protección de líneas de producción contra la corrosión por CO_2 ha sido estudiada [2], y se demostró que la ciclo hexilamina y la morfolina son deseables para minimizar la corrosión y transporte de los productos de corrosión a pH mayores que 9; pero a pH mayores que 4 podría controlarse la velocidad de corrosión a valores más bajos dependiendo del pH de 4 a 10. Aminas formadoras de películas pueden brindar protección a la superficie del acero, humectando la superficie, evitando así contacto con las especies corrosivas. La octadecilamina es un típico compuesto fílmico empleado actualmente para prevenir la corrosión [3].

Se ha encontrado que una amina fílmica catiónica brinda protección a un pozo de producción contra corrosión de CO_2 [4]. La Alquilamina de Alquilmopolisulfuro ha tenido gran demanda por ser efectivas en la inhibición de la corrosión por CO_2 en pozos de

producción. Hasta el momento sólo se han realizado estudios sobre la inhibición de corrosión a bajas temperaturas en medios con CO_2 por dimetilamina, dietilamina, ciclo hexilamina, amino etanol; a temperaturas cercanas a los 150°C [5].

La estabilidad térmica de algunas aminas ha sido estudiado por Jacklin [6]. Examinando 15 inhibidores a base de aminas como son: La ciclohexilamina, morfolina, 2 dimetil y 2 dietilamino etanol y 1 dimetilamino - 2 propanol, a altas temperaturas y comprobó que la ciclohexil amino es estable hasta 156°C , 2 dietilamino etanol hasta 220°C y Mofolina hasta 342°C . Trace [5] ensayó 10 aminas por estabilidad térmica a 4 MPa y 253°C e indicó que estas aminas la dimetil, dietil, ciclohexil y metoxipropilamina tienen una buena estabilidad térmica; mientras que las dimetilamina etanol y dietilamino etanol y dietilamino propanol poseen pobre estabilidad térmica.

De acuerdo a la literatura citada existe poca información sobre la estabilidad térmica de los inhibidores de corrosión, por lo tanto, es importante considerar que cualquier tipo de inhibidor debe ser ensayado por estabilidad térmica antes de ser aplicado.

Antes de seleccionar un inhibidor debe conocerse en detalle el problema de corrosión que se enfrenta:

a- Tipo y severidad; b- El lugar donde está ocurriendo (fondo de pozo, tubería del pozo, tubería de flujo superficiales, etc.). También es importante conocer las condiciones operacionales del pozo tales como presión, temperatura, velocidad del fluido, naturaleza del fluido, contenido de CO_2 (corrosión dulce), y contenido de H_2S (corrosión agria). Para seleccionar un inhibidor comercial se debe decidir si el tipo de inhibidor a aplicar debe ser soluble en aceite, soluble en agua o soluble en aceite/dispersable en agua. Para esta selección no solamente cuentan las pruebas de laboratorio sino también la forma en que se va a aplicar. Es muy importante conocer la temperatura del punto donde se espera actúe el inhibidor antes de seleccionarlo.

En base a lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es estudiar el comportamiento térmico de un inhibidor comercial en atmósfera de CO_2 , mediante la técnica de Estabilidad Térmica y así determinar la temperatura a la cual este inhibidor se degrada perdiendo su efectividad en el control de la corrosión por CO_2 .

Los compuestos activos de los inhibidores se degradan formando generalmente compuestos orgánicos pocos solubles, o pierden el solvente depositándose el compuesto activo o simplemente pierden su poder y aumentan su dispersión en agua. En base a estudios desarrollados por compañías suplidoras [1] se sugiere que la mayoría de los inhibidores son efectivos hasta 70°C y a medida que va aumentando la temperatura se cuenta con menos inhibidores disponibles y muy pocos son estables a temperaturas mayores a 150°C . Por lo tanto es muy importante conocer la temperatura del punto donde se espera actúe el inhibidor antes de seleccionarlo.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Con el objeto de estudiar y de evaluar la estabilidad térmica del inhibidor en ambientes contaminados con CO_2 a condiciones de pozo de producción se siguió la siguiente metodología experimental:

Características del Inhibidor Evaluado

Según especificaciones del fabricante, el inhibidor comercial denominado AM3 es de tipo orgánico, formado por una cadena de hidrocarburos y una base tipo amina como componente activo, es altamente dispersable en crudo y en agua. Está formado por esterres y resinas oxialquiladas con sal acidoamina; las aminas actúan como surfactantes y tiene la propiedad de cambiar la tensión superficial, neutralizan un medio ácido aumentando el pH, por lo tanto, es indicado para el control de la corrosión por CO_2 , H_2S y oxígeno disuelto.

Este producto tiene aplicación en pozos, líneas de crudo y líneas de transmisión de gas. En pozos de producción proporciona una protección óptima inyectando 1000 ppm de inhibidor en base al total del fluido circulante. También se pueden realizar tratamientos continuos en una concentración 10 a 25 ppm. Este producto es altamente peligroso y tóxico, por lo tanto es importante tomar las medidas de seguridad respectivas para su uso.

Ensayos de Estabilidad Térmica

El montaje de la columna de destilación, se muestra en la Fig. 1. Esta columna se utiliza para obtener fracciones del inhibidor a diferentes temperaturas, a presión de 400 mmHg antes de iniciar el ensayo se limpia la columna, para evitar que el inhibidor a ensayar se contamine. Una vez realizada la limpieza se procede a cargar el balón de destilación con un volumen de 250 ml del inhibidor comercial AM3, el cual se somete a calentamiento e iniciándose el proceso de destilación siendo importante determinar el punto inicial de ebullición (IBP); que corresponde a la formación de la primera gota de destilado.

Durante el proceso de destilación se obtuvieron 3 cortes de temperaturas del inhibidor: a) Corte A ($88-146^\circ\text{C}$); b) Corte B ($146-184^\circ\text{C}$); c) C ($184-231^\circ\text{C}$). A estas muestras se les realizaron los siguientes análisis: Análisis termo-gravimétrico (TGA), % de nitrógeno amínico y destilación simulada sobre el inhibidor inicial, % de nitrógeno a los cortes de destilación y al residuo.

Ensayos realizados en el sistema de Estabilidad Térmica

La Fig. 2 muestra un esquema del circuito para estudio de Estabilidad Térmica y una fotografía del sistema, el cual está compuesto por: a) Baño

experimental; b) Controlador de temperatura; c) Condensador; d) Recolectores de muestras de gases; e) Autoclave o mini-reactor Parr Serie 4560 de 100 ml de capacidad, constituido de acero inoxidable T316.

Antes de comenzar el ensayo todo el circuito debe ser purgado con gas inerte (N_2) y posteriormente se realizan pruebas para detectar fugas en el sistema, que puedan interferir en el desarrollo experimental. Luego se colocan 40 ml de inhibidor en el recipiente del autoclave y se procede a presurizar el sistema hasta un valor de presión por debajo del valor deseado (300 psi) y se inicia el calentamiento hasta la condición de temperatura de ensayo (100, 150, 200, 250)°C. Una vez que se han alcanzado las condiciones de operación (P,T) se deja circular CO_2 por todo el circuito, neutralizando el gas de salida con NaOH saturado, para evitar problemas de contaminación en el ambiente. Finalmente al cumplirse el tiempo de ensayo (5 horas), se procede a recolectar las muestras de gas, condensado y residuo; sobre las cuales se realizaron los siguientes análisis.

- Distribución del peso molecular por Cromatografía de Permeación Gel (GPC), sobre las muestras de inhibidor inicial y residuo. Porcentaje de nitrógeno a los residuos y de la muestra de inhibidor inicial. Análisis termogravimétricos (TGA) a residuo. Destilación simulada a residuo.

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Comportamiento térmico del inhibidor AM3: Con la finalidad de evaluar el comportamiento térmico del inhibidor AM3 se realizaron los siguientes términos:

Destilación Simulada (DS)

En la Fig. 3 se presenta la curva de destilación simulada observándose:

a- La destilación del inhibidor ocurre en un rango de temperatura entre 120 y 400°C. b- El 90% del inhibidor destila a 350°C y a temperaturas de 150°C, típicas de fondo de pozo, el porcentaje de destilación es del 20%. Estos resultados indican que si el inhibidor es inyectado a un pozo cuya temperatura de fondo sea de 150°C, las pérdidas por destilación del inhibidor serán del 20%, lo cual posiblemente afectará la eficiencia del inhibidor de corrosión, sin embargo en esta evaluación no se consideró el efecto de la presión sobre el comportamiento del inhibidor.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante esta técnica se evaluó la degradación térmica que puede sufrir el inhibidor por efecto del gradiente de temperatura existente en el pozo, donde será inyectado. En la Fig. 3, se muestra la pérdida de peso de inhibidor (en porcentaje) en función de la temperatura, cuando el inhibidor es sometido a un

proceso de calentamiento a temperaturas programadas (10°C/min) en atmósferas de nitrógeno. Se puede observar que a 150°C el inhibidor pierde aproximadamente el 60% de su peso inicial, se asume que a esta temperatura solamente el 20% del peso inicial del inhibidor es removido por destilación, el 40% de las pérdidas restantes pueden ser atribuidas a otros fenómenos de degradación térmica (pirólisis) diferente a la destilación normal. Según Fischer [7] estos productos de descomposición del inhibidor, más la acumulación de sustancias generadas por las reacciones electroquímicas que se producen sobre la superficie de metal, pueden acelerar el proceso de corrosión, siempre que se formen compuestos solubles en el medio corrosivo.

Ensayos de estabilidad térmica en un circuito experimental

La información obtenida a través de la técnica de destilación simulada y termogravimetría, está referida al comportamiento térmico del inhibidor a presión atmosférica y en atmósferas inertes de N_2 . Con la finalidad de evaluar el efecto que ejercen tales parámetros, se realizaron pruebas en un circuito experimental, el cual permite trabajar en atmósferas de CO_2 a altas presiones y temperaturas. Mediante este tipo de ensayo se logró separar las diferentes fracciones que se producen cuando el inhibidor es sometido a temperaturas de 150°, 200° y 250°C a presión constante de 300 psi de CO_2 . Dos aspectos muy importantes deben ser considerados en el comportamiento térmico del inhibidor. a.- Distribución del componente activo del inhibidor (nitrógeno), en función de la temperatura. b.- Calidad del residuo producido en función de la temperatura.

Distribución del componente activo

Para determinar en que fase se encuentra distribuida en mayor proporción la parte activa del inhibidor, se realizaron análisis de nitrógeno a cada una de las partes separadas durante el proceso de calentamiento a presión de 300 psi y a temperaturas de pozo de producción de 100, 200 y 250°C. Estos resultados se muestran en la Tabla 1 y se puede observar que más del 90% del N amónico se encuentran presentes en el residuo, lo cual hace suponer que la parte activa del inhibidor, la amina se encuentra en mayor proporción en el residuo y solamente el 0.40% está presente en los condensados producidos. Adicionalmente se procedió a realizar determinaciones del componente activo en la fase gaseosa recolectada a 300°C y P de 300 psi. En la Tabla 2 se reportan los resultados del análisis cromatográfico de los gases generados. Se puede observar que el componente en mayor proporción es el CO_2 , gas utilizado como gas soporte en el ensayo. La presencia de hidrocarburos C_6 , oxígeno y nitrógeno en la mezcla de gas pueden ser originados por las reacciones de descomposición térmica del inhibidor. El % de nitrógeno removido a estas condiciones representa el 0.32 % de nitrógeno con respecto al nitrógeno presente en el inhibidor inicial

Calidad del residuo

Uno de los aspectos importantes a considerar durante la inyección continua de inhibidores a fondo de pozo, lo constituye la calidad y naturaleza del residuo formando a las temperaturas de fondo de pozo, debido a que la obtención de un residuo sólido o altamente viscoso causaría problemas de transporte del inhibidor o de taponamiento en el capilar comunmente utilizado en este método de inyección. Por lo tanto es muy importante estudiar los cambios del inhibidor y de los residuos, desde el punto de vista molecular; para esto se analizaron tanto el inhibidor como los residuos a 100, 150, 200 y 250 °C (técnica de GPC) con el fin de determinar la distribución de peso molecular. Según esta técnica las fracciones de menor peso molecular eluyen a tiempos mayores.

En la Fig. 4, se muestran los 4 cromatogramas donde se observa que para el inhibidor inicial existen 3 picos representativos, lo que indica que a nivel molecular el inhibidor está constituido por 3 tipos de moléculas asociadas, dos de éstas en la misma proporción. A 100 °C y a los 20 minutos de elución el residuo tiene un comportamiento similar al representado en el cromatograma del inhibidor inicial, a 150 °C se observa un aumento del área de los picos correspondientes a las moléculas de bajo peso molecular lo cual indica que estas reaccionaron en el rango de temperatura 200-250 °C. Estas moléculas se mantienen constantes mientras que la dilatación de las moléculas de alto peso molecular se observa un aumento del número de moléculas, lo cual indica un aumento de las moléculas de elevado peso molecular con el aumento de la temperatura. Esto indica que a partir de 150 °C el inhibidor de corrosión se descompone formando compuestos de mayor peso molecular.

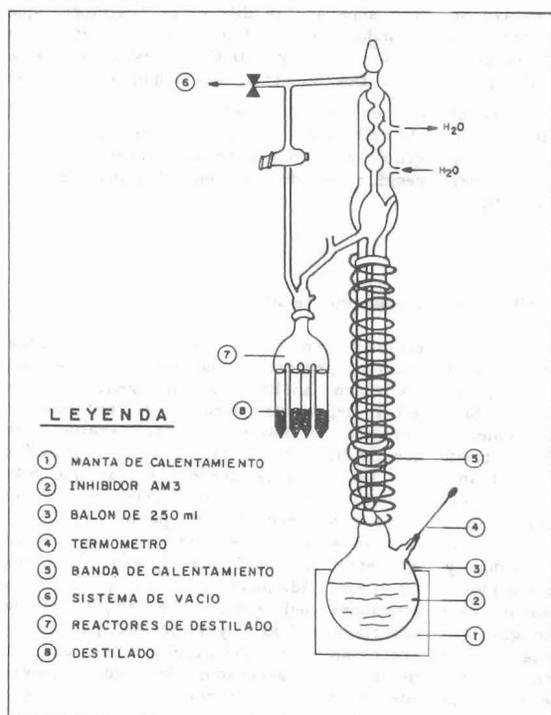


FIG. 1 ESQUEMA DE LA COLUMNA DE DESTILACION

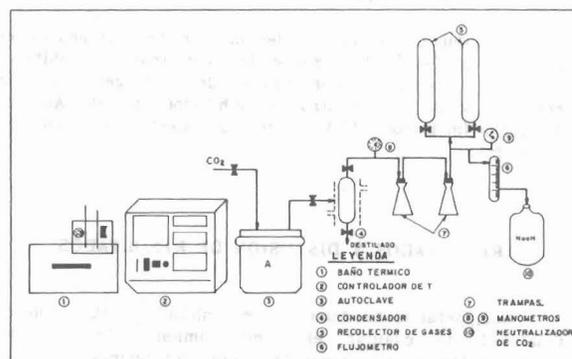
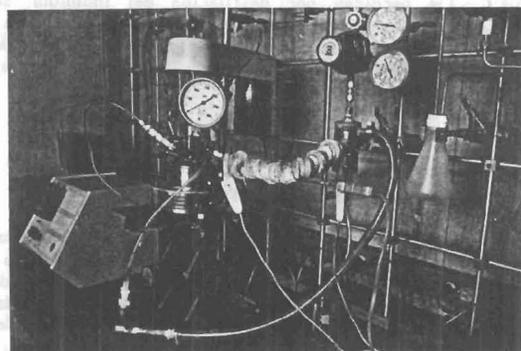


FIG. 2 CIRCUITO PARA ESTUDIOS DE ESTABILIDAD TERMICA DEL INHIBIDOR.

FOTOGRAFIA DEL SISTEMA PARA DETERMINACION DE ESTABILIDAD TERMICA



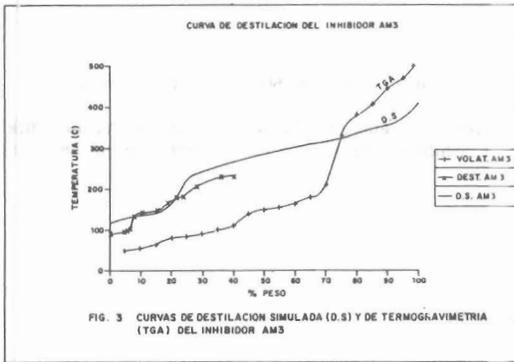


Tabla 1. Distribución de nitrógeno orgánico (N) en los residuos y destilados formados en las pruebas de estabilidad térmica.

Muestra	Nitrógeno orgánico/g	Porcentaje %
Inhibidor	0,1070	100
Residuo 150°C	0,1008	90
Residuo 200°C	0,1005	90
Residuo 250°C	0,0954	85,10
Destilado 150°C	$5,08 \times 10^{-4}$	0,47
Destilado 200°C	$4,836 \times 10^{-4}$	0,45
Destilado 250°C	$2,84 \times 10^{-4}$	0,27

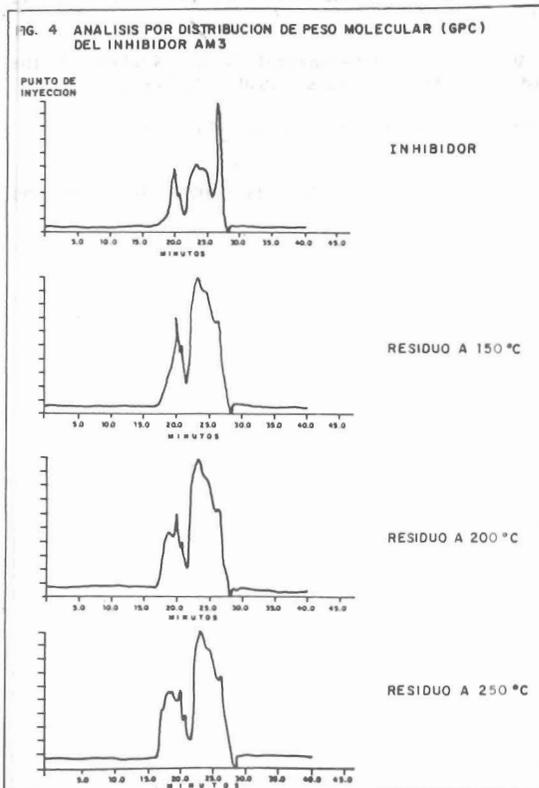


Tabla 2. Componentes de la fase gaseosa

Compuestos	Porcentaje %
Dióxido de Carbono	92,93
Oxígeno	1,02
Nitrógeno	6,76
C ₆ ⁺	0,01
C ₁	0,00

CONCLUSIONES

- 1.- El inhibidor comercial sufre transformaciones a nivel molecular con el incremento de la temperatura.
- 2.- A 150°C el inhibidor se degrada térmicamente perdiendo aproximadamente el 60% de su peso inicial.
- 3.- A medida que aumenta la temperatura el componente activo del inhibidor se encuentra presente en un 90% en el residuo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] CHAPPELL, G.: Fundamentals on Corrosion Inhibitors by CO₂ and H₂S Nalco Chemical Co. Sugarland, Texas -1986.
- [2] JENSEN, S. and LANG, E.R.: "Reduction of Condensate-Line Corrosion" Trans. ASME, 76, 245 (1954).
- [3] CANNON, D.R.: "Amine Films Give More Heat, Less Corrosion" Chemical Engineering, 140 (April, 1965).
- [4] CHARP, S.P. and STEVENSON, R.B.: "Inhibiting Corrosion in High Temperature, High Pressure Gas Wells, PCT International Application, PCT/US (1980 May 23).
- [5] TRACE, W.L.: "Condensate Corrosion Inhibition-A Novel Approach" Materials Performance, 20 (5), 46 (1981).
- [6] JACKLIN, C.: "Experimental Boiler Studies of the Breakdown of Amines", trans., ASME, 77, 449 (1955).
- [7] FISHER, H.: Werkst, Korros, 23, 443 (1972).

Recibido el 07 de Marzo de 1990