

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**METODO DE EVALUACION DE INHIBIDORES
DE LA CORROSION ACIDA**

472

T E S I S
Que para Obtener el Título de :
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
BEATRIZ ZAVALA ZALDIVAR



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

448

U.S.A. Tesis
1976
440



QUIMICA

A MI PADRE:

RAFAEL ZAVALA SALAS,

Con profundo cariño y agradecimiento
por su apoyo y confianza insustituibles.

A MI MADRE:

MA, DEL CONSUELO ZALDIVAR DE Z.,

Como un pequeño tributo al inmenso amor,
dedicación y ternura que me ha entregado.

A MI HERMANO:

ARTURO ZAVALA ZALDIVAR,

Caritosamente por la fé depo-
sitada en mí.

PARA TI ROBERTO

porque en el forjamiento de
mis ilusiones, metas y espe-
ranzas eres esencial.

Mi reconocimiento al Sr.

ING. MANUEL F. GUERRERO F.

Por su inapreciable colaboración
en la realización de este trabajo

A la memoria de mi abuelita

MARIA

A mis maestros, compañeros y amigos.

A mi querida Facultad.

Presidente	Prof.:	Manuel Felipe Guerrero Fernández
Vocal	Prof.:	Juan Manuel Lomelin
Secretario	Prof.:	José A. Noguez Amaya
Ter. Suplente	Prof.:	Carlos Romo
2o. Suplente	Profa.:	Ma. Esther Ruiz Santoyo

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

Nombre completo y firma de la sustentante:

BEATRIZ ZAVALA ZALDIVAR

Nombre completo y firma del Asesor del Tema:

ING. MANUEL F. GUERRERO F.

INDICE GENERAL

	PAGINA No.
CAPITULO I INTRODUCCION	1
CAPITULO II QUIMICA Y ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION	14
CAPITULO III INHIBIDORES DE LA CORROSION	33
CAPITULO IV DESARROLLO DEL METODO DE EVALUACION	52
CAPITULO V CONCLUSIONES	68
CAPITULO VI BIBLIOGRAFIA	70

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

Siendo el petróleo uno de los recursos naturales de vital importancia en la vida económica de los pueblos, el hombre ha desarrollado técnicas para la explotación de los yacimientos de hidrocarburos, con el fin de obtenerlos y de aplicarlos como energéticos, o bien para transformarlos por medio de la industria petroquímica, que es tan importante para el desarrollo socio-económico de los países.

Existen varias teorías explicando el origen del petróleo y el gas natural, sin embargo, no ha sido posible determinarlo exactamente, como consecuencia de que no se han identificado ni el lugar ni los materiales, a partir de los cuales se origina una acumulación particular de aceite.

Se tienen dos teorías generalmente aceptadas para explicar el origen del petróleo y son:

- a) La Orgánica
- b) La Inorgánica

La teoría inorgánica sostiene que el hidrógeno y el carbono queda-

ran expuestas en íntimo contacto a elevadas presiones y temperaturas y a grandes profundidades en la tierra, formando aceite y gas, el cuál al encontrar su camino a través de rocas porosas quedó encerrado en trampas naturales formando los yacimientos de la tierra.

La teoría orgánica, por otro lado, presupone que ambas, el hidrógeno y el carbono, que constituyen el petróleo, vienen de plantas y animales vivientes tanto terrestres como acuáticos.

La teoría orgánica es la explicación más aceptada por los científicos. El argumento válido para esta teoría se encontró en la evidencia dejada en las rocas sub-superficiales de la tierra por antiguos mares, los cuales, a través de largos períodos de tiempo, cubrieron gran parte de la presente área terrestre. El Golfo de México, por ejemplo, es una parte de esos antiguos mares.

A lo largo de millones de años, nuevas depósitos se distribuyeron - en capas sobre capas en el fondo de los mares y debido al incremento de peso de la acumulación de éstas, dicho fondo se hundió lentamente, formándose series - de dichas capas de lodo y arena. Estos fondos marinos fueron apisonados o impulsados por el peso de las mismas, que eventualmente se convirtieron en las llamadas rocas sedimentarias: arcillas y areniscas, calizas y dolomitas; en las cuales - se encuentra el petróleo.

ACUMULACION Y FRECUENCIA DE APARICION

La teoría orgánica nos dice que la principal fuente de material de petróleo proviene de una gran cantidad de plantas y animales pequesísimos que llegaron al mar con los deshechos y lodos de los ríos y posiblemente ahí se adicionó un volumen mayor de vida marina similar. Estos pequeños organismos murieron y se asentaron en el fondo del mar, donde más tarde fueron cubiertos por nuevos deshechos, que los mantuvo aislados del aire y les brindó protección respecto a la descomposición que ordinariamente se obtiene con el agua de mar. Conforme el tiempo transcurrió, la presión, temperatura, bacterias y algunos otros agentes naturales, así como reacciones químicas causaron que estos desechos cambiaran a petróleo y gas natural.

Si se acepta la teoría orgánica del origen del petróleo, necesariamente confinamos la búsqueda del mismo en áreas donde se encuentren secciones delgadas de rocas sedimentarias, ya que en éstas es mayor la probabilidad de encontrar atrapados los residuos de esos microorganismos.

Una roca común donde se encuentran petróleo y gas es la arenisca, formada por granos de arena usualmente mezclados con partículas de calcita o yeso. Otro tipo de rocas son las carbonatas y dolomitas porosas. Es en los pequeños espacios o poros dentro de las partículas de las areniscas, o los poros o grietas encontrados en las calizas y dolomitas, las que propician las aberturas a tra-

ves de las cuales el petróleo y gas emigran del lugar donde se formó, así mismo - estas espacios y grietas forman los depósitos de aceite en áreas donde ciertos perfiles de las rocas detienen el movimiento del petróleo y provocan su "entrapamiento" constituyendo las formaciones importantes.

El movimiento del petróleo desde el lugar donde se originó, hacia las "trampas" donde se encuentran las acumulaciones, se lleva a cabo en una dirección ascendente. Este movimiento se efectúa como un resultado de la tendencia del aceite y gas a elevarse a niveles superiores a través de las rocas, empleando las espacios porosos de la formación sedimentaria donde originalmente permanecían.

Una formación porosa, o una serie de rocas que aparezcan en una forma favorable para atrapar el aceite y gas, a veces puede estar cubierta por una capa de roca que actúa como cubierta o sello para la "trampa". Dicho sello llamado "tapón rocoso" detiene los movimientos ascendentes posteriores del petróleo a través de los espacios porosos.

SEGREGACION DEL PETROLEO Y GAS

Conforme el petróleo y el gas se colocan en la parte superior de una "trampa" las diferencias de peso del gas, petróleo y agua salada, separan verticalmente a estos fluidos tal y como sucede si los tres se envasaran en una bo

tella. Como un resultado de todo ésto, el gas se encuentra en la parte superior de la "trampa", el petróleo debajo del gas y el agua salada abajo del petróleo, (Fig. 1).

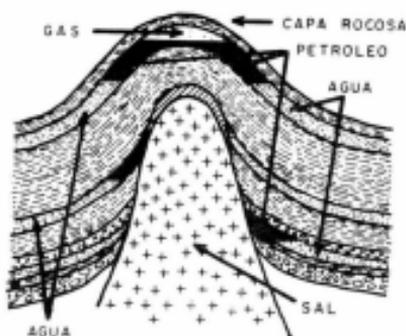


FIG. 1. CONFIGURACION GEOLOGICA DE UN YACIMIENTO PETROLIFERO

Sin embargo parece ser que el agua salada pocas veces fue completamente desplazada por el aceite o gas de los poros, aún dentro de la "trampa", de tal forma que a menudo los espacios de los poros contienen del 10 % hasta el 50 % de agua salada, aún en el centro de las acumulaciones de aceite y gas. Parece que el agua remanente llena los poros pequeños y también existe como película de recubrimiento en la superficie de las rocas de los poros más grandes.

Las estructuras geológicas o "trampas" en las que el petróleo emigra y en las que se encuentra atrapado se llaman "Yacimientos de Petróleo" y son todos los campos petrolíferos actualmente en exploración y producción.

tella. Como un resultado de todo ésto, el gas se encuentra en la parte superior de la "trampa", el petróleo debajo del gas y el agua salada abajo del petróleo. (Fig. 1).

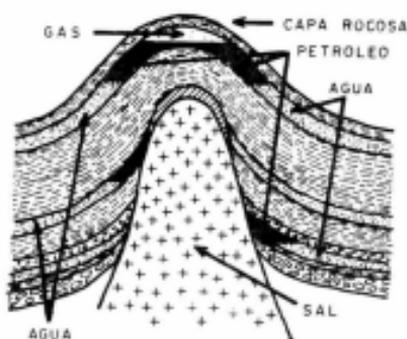


FIG. 1. CONFIGURACION GEOLOGICA DE UN YACIMIENTO PETROLIFERO

Sin embargo parece ser que el agua salada pocas veces fue completamente desplazada por el aceite o gas de los poros, aún dentro de la "trampa", de tal forma que a menudo los espacios de los poros contienen del 10 % hasta el 50 % de agua salada, aún en el centro de las acumulaciones de aceite y gas. Parece que el agua remanente llena los poros pequeños y también existe como película de recubrimiento en la superficie de las rocas de los poros más grandes.

Las estructuras geológicas o "trampas" en las que el petróleo emigra y en las que se encuentra atrapado se llaman "Yacimientos de Petróleo" y son todos los campos petrolíferos actualmente en exploración y producción.

Todos los pozos de petróleo contienen gas en mayor o menor cantidad. En consecuencia por todo lo anterior se puede decir que para que un pozo de petróleo y gas se forme se deben tener las siguientes condiciones:

1.- Una fuente de carbono e hidrógeno que en la teoría orgánica son los residuos de microorganismos depositados en el fondo de los mares.

2.- Condiciones que causen la descomposición de dichos residuos y la recombinación de carbono e hidrógeno para formar la mezcla de hidrocarburos.

3.- Una roca porosa a través de la cual el petróleo y gas natural emigran desde las rocas donde se formaron originalmente.

4.- Una estructura local atrapadora que forme el depósito para el petróleo.

La extracción de los hidrocarburos se lleva a cabo mediante la perforación de los pozos, que pueden ser descritas como una tubería que va desde la superficie hasta la formación productora de petróleo.

Es a través de esta tubería por donde el petróleo es sustraído a la superficie. Esta tubería está formada por una serie de uniones de tubos especiales (cubiertas) atornilladas juntas, para formar un tubo continuo o cordón, por -

medio del cuál el petróleo y gas fluyen a través de él.

Un diagrama de un pozo se muestra en la Fig. 2.

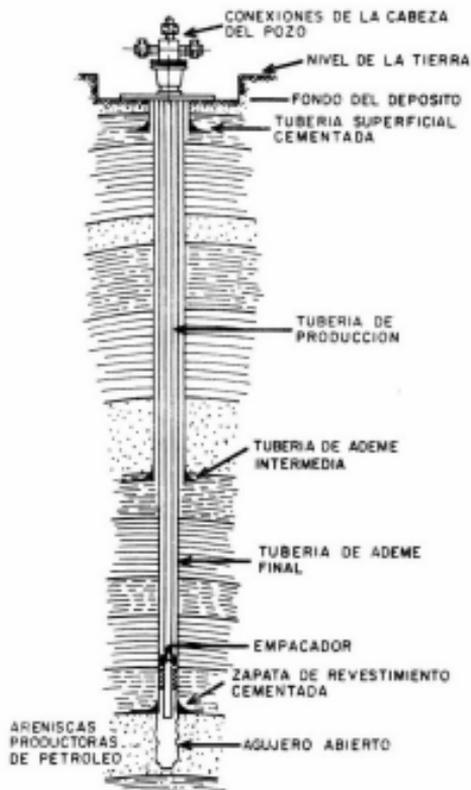


FIG. 2. DIAGRAMA DE UN POZO PETROLERO

Es necesario proteger el pozo del agua del subsuelo, así como de las partículas de tierra que caen de la superficie, es por eso que se protegen con tuberías muy resistentes y para suministrar esta protección, usualmente se requieren dos o más tramos de cubiertas que son cementados en el orificio. La parte de mayor diámetro de la cubierta es llamado tramo superficial.

Esta cubierta se extiende desde la superficie, hasta una profundidad suficientemente grande para evitar que las aguas superficiales y la pérdida de tierra superficial le entre al pozo. La longitud del tramo superficial varía desde 60 metros hasta 460 metros, dependiendo de las condiciones locales encontradas.

Se puede usar un segundo tramo protector; esta cubierta es llamada cordón intermedio o "cordón salino", porque generalmente llega a una profundidad suficiente para evitar las formaciones salinas o anhidritas, pudiendo tener una longitud de 1,500 metros o más.

La cubierta de tubo final, llamada tramo de aceite, generalmente va desde la superficie, hasta la zona productora, a profundidades totales tan grandes como 4,600 metros.

Debido a que los tramos de las cubiertas están sometidos a grandes esfuerzos y presiones, es necesario que su diseño sea realizado en forma muy cui-

dadosa, para tener el pozo en óptimas condiciones.

Ya que las tuberías de cubierta deberán permanecer en el pozo durante mucho tiempo y su reparación o reemplazo sería muy costoso, se utiliza otro tramo de tubería que va desde la superficie hasta la formación, denominada tubería de producción, que es por donde fluye el petróleo.

Las tuberías de producción tienen un diámetro de 3.15 cm. (1 1/4") a 11.5 cm. (4 1/2 "). La tubería de producción es suspendida desde el cabezal del pozo en la superficie, y generalmente alcanza a llegar hasta unas cuantos metros arriba del fondo del pozo y puede requerir, en algunos casos, de una bomba para extraer los hidrocarburos.

ESTIMULACION DEL POZO

Los pozos petroleros, a menudo deben ser tratados para mejorar el camino de drenaje natural del petróleo ó para remover barreras dentro de la formación del petróleo que evitan un paso fácil de los flúidos al orificio del pozo.

Los tratamientos de estimulación se clasifican como:

1.- Fracturamiento.

2.- De sustancias químicas especiales.

3.- Acidificación.

A menudo los tres tipos de procesos se usan combinados ya que frecuentemente cada uno de ellos ayuda a los otros.

Los programas para pozos individuales, varían de acuerdo a las ca racterísticas, condiciones económicas y resultados finales deseados.

FRACTURAMIENTO

Fracturamiento es un proceso por el cual se desarrolla una presión elevada en el fondo del pozo, por medio de bombas de alta presión que bombean sustancias a altas presiones hasta conseguir contrarrestar el peso de la roca que se encuentra arriba de la formación y una presión adicional requerida para romper o fracturar la formación haciendo posible la introducción de fluidos que acarreen arena, cáscaras de nuez o algún otro tipo de partículas pequeñas, en las pequeñas grietas para mantener las fracturas abiertas.

El propósito del fracturamiento es abrir los poros originales y así aumentar el flujo de los fluidos del yacimiento al orificio del pozo. (Fig. 3)

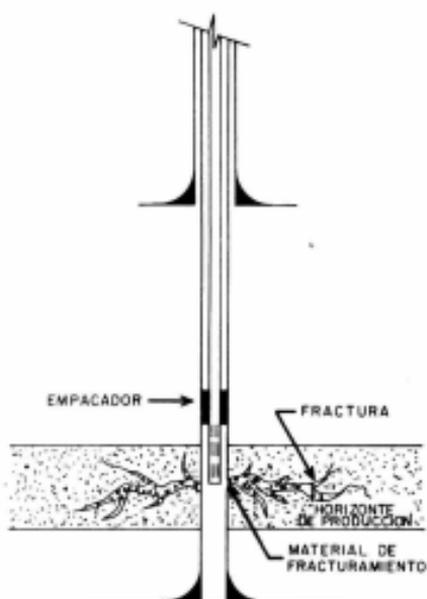


FIG 3. DIAGRAMA QUE MUESTRA LA ESTIMULACION DE UN YACIMIENTO POR FRACTURAMIENTO

TRATAMIENTOS QUIMICOS ESPECIALES

Son aquellos en los que no toma parte ningún ácido, y la mayoría de los materiales en este grupo, se usan frecuentemente en unión con procesos de fracturamiento y de acidificación y tienen aplicaciones perfectamente definidas por sí mismas.

El agua, algunas veces, crea un bloqueo cuando se presenta en los poros delgados de la formación y entonces se aplican ciertos compuestos químicos para abatir la tensión superficial, rompiendo las gotas de agua de gran tamaño en gotas pequeñas que permiten viajar al fluido atrapado, hacia el agujero del pozo.

En muchos casos, cuando el petróleo y el agua están íntimamente mezclados, forman una emulsión. Con agitación continua, la emulsión puede formar una masa muy pesada que impide el flujo de los fluidos hacia el orificio del pozo, utilizándose agentes químicos para romper esta emulsión y el decremento en la viscosidad resultante permite a los fluidos moverse hacia el pozo.

ACIDIFICACION

La acidificación es un proceso por medio del cuál se inyectan ácidos tales como el ácido clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico a la formación pro-

ductora para aumentar las grietas existentes, o bien para forzar el ácido dentro de los poros de la formación disolviendo parte de ella y así incrementar la capacidad del flujo o de drenaje del sistema. (Fig. 4).

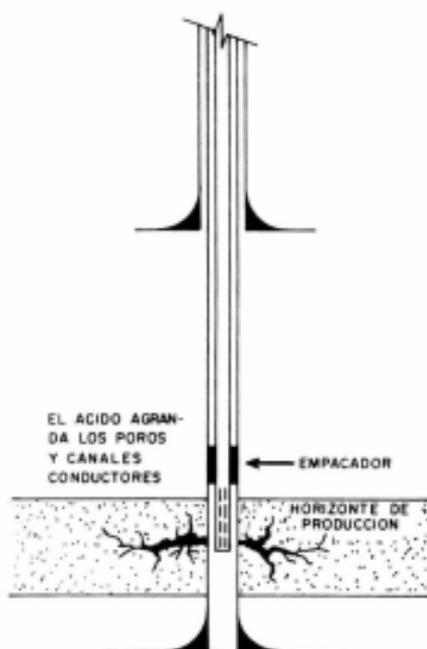


FIG. 4. DIAGRAMA QUE MUESTRA LA ESTIMULACION DE UN YACIMIENTO POR ACIDIFICACION

La inyección de ácidos a la formación, obviamente implica la operación de pasarlos a través de todo el sistema de tuberías de acero de que está -

formado el pozo, lo cual produce un ataque corrosivo intenso sobre el acero, siendo necesario reducir el mínimo este fenómeno de corrosión para alargar la vida del pozo. Esto se puede lograr mediante la adición de sustancias que reciben el nombre de inhibidores de la corrosión.

En esta tesis se intentará elaborar un método que permita cuantificar la eficiencia de inhibición contra la corrosión de estas sustancias, para lo cual, con objeto de establecer un método de evaluación de las propiedades inhibidoras de la corrosión, es necesario en primer lugar conocer aunque sea en forma breve la teoría de la corrosión, que se tratará en el siguiente capítulo.

CAPITULO II

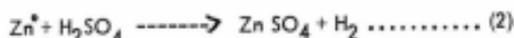
QUIMICA Y ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION

La corrosión como una reacción química.- Para poder comprender el fenómeno corrosivo como el resultado de una reacción química, es necesario disponer de algunos principios elementales de química, los cuales se enunciarán brevemente a continuación:

CORROSION EN ACIDOS

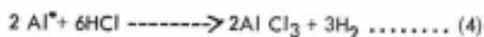
Es de todas conocidas que una de las formas de obtener hidrógeno en el laboratorio es, colocar un pedazo de zinc metálico dentro de un vaso conteniendo ácido diluido, tal como el clorhídrico o el sulfúrico.

Al depositar el zinc en la solución ácida, el zinc es atacado rápidamente desprendiéndose el hidrógeno, tal como se indica en las reacciones (1) y (2).



Otros metales también son corroídos o disueltos por medio de áci-

dos, liberando hidrógeno.



Las reacciones (3) y (4) muestran que el hierro y el aluminio también son corroídos por el ácido clorhídrico.

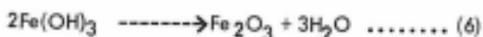
CORROSION EN SOLUCIONES NEUTRAS Y ALCALINAS

La corrosión de los metales también puede presentarse en agua limpia, agua de mar, soluciones salinas y soluciones alcalinas o básicas. En la mayoría de estos sistemas, la corrosión solamente ocurre cuando éstas contienen oxígeno disuelto. Las soluciones acuosas disuelven rápidamente el oxígeno del aire, siendo éste la fuente de oxígeno requerida en los procesos corrosivos. La corrosión más familiar de este tipo es la oxidación del hierro cuando se expone a una atmósfera húmeda o bien en agua.



Esta reacción muestra que el hierro se combina con el agua y el oxígeno para darnos la sustancia insoluble de color café rojizo que es el hidróxido férrico.

Durante la oxidación en la atmósfera existe la oportunidad de que el producto de la reacción se seque, por lo que el hidróxido férrico se deshidrata y forma el óxido café rojizo que es tan familiar.



Reacciones similares se presentan cuando el zinc se expone al agua o en aire húmedo.



El óxido de zinc resultante es el depósito blanco que se observa en los equipos galvanizados.

CORROSION EN OTROS SISTEMAS

Los metales también pueden ser atacados en soluciones que no contengan oxígeno o ácido. Las soluciones típicas para este proceso son aquellas - soluciones denominadas oxidantes que contienen sales férricas y compuestos cúpricos en los que la corrosión se presenta de acuerdo con las siguientes reacciones:





Es pertinente notar que en la reacción (9) el cloruro férrico cambia a cloruro ferroso a medida que el zinc se corroe. En la reacción (10), el zinc reacciona con el sulfato de cobre para formar la sal soluble de sulfato de zinc, obteniéndose además un depósito esponjoso de cobre metálico sobre la superficie del zinc. Por esta razón, las reacciones similares a ésta reciben el nombre de reacciones de sustitución metálica.

PRODUCTOS DE LA CORROSION X

El término, productos de la corrosión, se refiere a las sustancias obtenidas durante las reacciones de corrosión, y éstas pueden ser solubles como en el caso del cloruro de zinc, y del sulfato de zinc, o insolubles como en el caso del óxido de hierro e hidróxido de hierro.

La presencia de los productos de la corrosión es una de las formas por las cuales se detecta ésta, por ejemplo el óxido. Sin embargo es conveniente notar que los productos insolubles de la corrosión no siempre son visibles, por ejemplo: al exponer una pieza de aluminio al aire, se forma una película de óxido casi invisible que protege a la pieza de un ataque posterior y la película es casi invisible porque es extraordinariamente delgada, siendo esta la razón del uso extensivo del aluminio en la construcción de ventanas, cancelas y molduras-

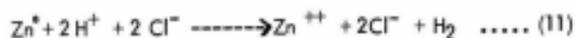
autométricas.

ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION

Reacciones Electroquímicas.- Una reacción electroquímica se define como una reacción química en la cuál, existe una transferencia de electrones, es decir, es una reacción química que comprende el fenómeno de oxidación y reducción.

Como la corrosión metálica es casi siempre un proceso electroquímico, es muy importante comprender la naturaleza básica de las reacciones electroquímicas.

La definición anterior de reacción electroquímica puede ser mejor comprendida observando en detalle una reacción típica de corrosión. Así por ejemplo, la reacción del zinc con el ácido clorhídrico, queda mejor expresada recordando que el ácido clorhídrico y el cloruro de zinc están ionizados en soluciones acuosas, por lo que podemos escribir:



Cuando la reacción se escribe en esta forma es obvio que el ión-cloruro no participa en forma directa en la reacción, puesto que el ión-cloruro

aparece en ambos miembros de la ecuación, y no es alterada por la reacción de corrosión, es decir, la valencia del ión-cloruro permanece sin cambio.

De acuerdo a lo anterior, la ecuación (11) se puede escribir en forma simplificada como:



Esta última ecuación indica que la corrosión del zinc en ácido clorhídrico consiste simplemente en la reacción entre el zinc y los iones hidrógeno que producen iones zinc y gas hidrógeno.

Durante esta reacción el zinc es oxidado a iones zinc, es decir, la valencia del zinc se incrementa y simultáneamente los iones hidrógeno son reducidos a gas hidrógeno disminuyendo su valencia.

Por lo anterior la reacción (12) puede ser simplificada aún más al dividirla en una reacción de oxidación y una reacción de reducción.



Oxidación (reacción anódica)



Reducción (reacción catódica)

cuya suma nos dá:



Una reacción de oxidación tal como la ecuación (13) significa un incremento en el estado de oxidación o valencia con producción de electrones y en forma similar, la reacción de reducción representa una disminución en el estado de oxidación o valencia y el consumo de electrones tal y como se ve en la ecuación (14).

La suma de las reacciones (13) y (14) nos da la reacción total (reacción 12).

En términos de corrosión, una reacción de oxidación recibe el nombre de reacción anódica, mientras que a la reacción de reducción se le denomina reacción catódica.

Todo proceso de corrosión necesita por lo menos una reacción de oxidación y una reacción de reducción, por lo que podemos resumir que las reacciones de la corrosión son electroquímicas en naturaleza y debido a ésto, es posible dividir el proceso de la corrosión en reacciones anódicas y reacciones catódicas que permiten simplificar la presentación de la mayoría de los procesos.

REACCIONES ANODICAS X

Durante el ataque corrosivo la reacción anódica siempre es la oxidación de un metal a un estado superior de valencia, por ejemplo las reacciones (1), (2), (3) y (4).



Todas ellas, representan la reducción de los iones hidrógeno a gas hidrógeno en forma semejante a la reacción (14) y la única diferencia entre ellas, es la naturaleza de sus procesos anódicos de oxidación. Lo anterior permite ver que la corrosión por ácidos es muy simple ya que en cada caso, la reacción catódica es simplemente el desprendimiento de gas hidrógeno de acuerdo a lo explicado en la reacción (14).

Este desprendimiento de hidrógeno ocurre con una gran variedad de metales y de ácidos, tales como el clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico, acético, fórmico y otros ácidos orgánicos solubles en agua.

Separando las reacciones (1), (2), (3) y (4) en reacciones anódi--

cas y catódicas, vemos que las ecuaciones (1) y (2) representan la oxidación del zinc a sus iones, mientras que las ecuaciones (3) y (4) indican la oxidación del fierro y el aluminio a sus iones, tal y como se indica en las siguientes reacciones anódicas:



De acuerdo con estas reacciones, la reacción anódica se puede representar en forma general como sigue:



es decir, la corrosión del metal M da por resultado su oxidación para formar un ión con valencia +n y la liberación de n electrones.

El valor de n depende de la naturaleza del metal, así por ejemplo, la plata es monovalente mientras que otros metales como el fierro, titanio y uranio son polivalentes y algunos pueden tener cargas positivas tan elevadas como 8. La ecuación 20 es entonces general y se aplica a todas las reacciones de corrosión.

REACCIONES CATODICAS X

Hay varias reacciones catódicas que se encuentran durante la corrosión de los metales, tales como las que se enlistan a continuación:

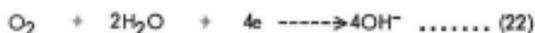
Desprendimiento de Hidrógeno



Reducción de Oxígeno en soluciones ácidas



Reducción de Oxígeno en soluciones neutras o alcalinas



Reducción de Iones Metálicos



Depósito de metal



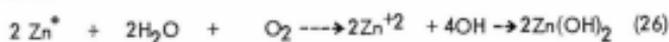
La reducción de iones hidrógeno con desprendimiento de hidrógeno ya fué considerada y no se discutirá mas.

La reducción del oxígeno, ecuaciones (21) y (22), es una reacción catódica muy común ya que el oxígeno está presente en la atmósfera y las soluciones están expuestas a la misma.

La reducción de iones metálicos y el depósito de metales aunque son menos frecuentes, causa problemas de corrosión muy severos.

Todas estas reacciones tienen en común que consumen electrones y todas las reacciones de corrosión son simplemente combinaciones de una o más de las reacciones catódicas indicadas, unidas con una reacción anódica similar a la ecuación (20).

Podemos establecer entonces que la mayoría de los casos de corrosión metálica pueden ser reducidos a estas 6 ecuaciones ya sea en forma aislada o en combinaciones, así por ejemplo, el zinc se corroe en agua o en aire húmedo de la siguiente forma:



Los productos de esta reacción son iones zinc (Zn^{+2}) y iones " "

(OH⁻), que inmediatamente reaccionan para formar el hidróxido de zinc, Zn(OH)₂ insoluble.

Durante la corrosión pueden ocurrir más de una reacción de oxidación y de reducción, así por ejemplo, durante el ataque de una aleación, los átomos de los componentes metálicos pasan a la solución en forma de iones, como sucede con una aleación de cromo fierro en donde tanto el cromo como el fierro son oxidados a iones.

Al considerar la corrosión del zinc en una solución de ácido clorhídrico conteniendo oxígeno disuelto (Fig. 5), existe la posibilidad de dos reacciones catódicas: el desprendimiento del hidrógeno y la reducción del oxígeno, por lo que la velocidad de corrosión del zinc se incrementa. Lo anterior indica que las soluciones ácidas conteniendo oxígeno disuelto o expuestas al aire, son generalmente más corrosivas que los ácidos exentos de aire y como conclusión se puede establecer que la remoción del oxígeno de las soluciones ácidas las hacen menos corrosivas. Este es un método común para reducir la corrosividad de muchos medios ambientes en los que la remoción del oxígeno puede hacerse por medios químicos o mecánicos.

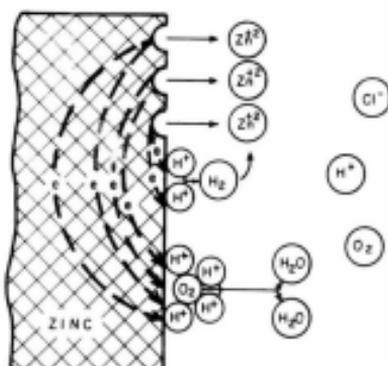


FIG. 5. REACCIONES ELECTROQUÍMICAS DE LA CORROSIÓN DEL ZINC EN HCl AEREO

FENÓMENO DE POLARIZACIÓN X

Es de interés primordial del Ingeniero en Corrosión, el conocer la velocidad a la cuál se desarrollan las reacciones catódicas y anódicas que pueden ser determinadas por varios métodos físicos y químicos. Cuando una reacción electroquímica se retarda, se dice que está polarizada, hay dos tipos de polarización:

- 1.- Polarización por activación
- 2.- Polarización por concentración

La polarización por activación se refiere a aquellos factores retardadores que son inherentes a la reacción misma, como ejemplo, la velocidad a --

la cuál los iones hidrógeno se reducen a gas hidrógeno.

La polarización por activación, es función de varios factores que incluyen la velocidad de transporte del electrón al ión hidrógeno en la superficie metálica, que naturalmente es inherente de un metal en especial y depende de la concentración de iones hidrógeno y de la temperatura del sistema, por lo que la velocidad de desprendimiento del hidrógeno es muy diferente para cada metal.

Por otra parte la polarización por concentración (Fig. 6) se refiere al retardo de la reacción electroquímica como un resultado de los cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie metálica.

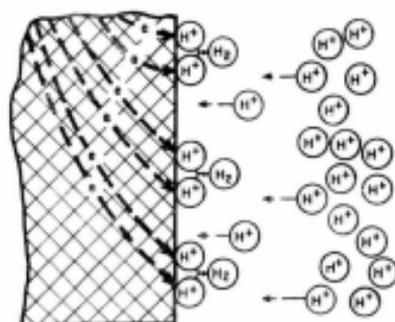


FIG. 6. POLARIZACION POR CONCENTRACION DURANTE LA REDUCCION CATODICA DE IONES-HIDROGENO

Si la reacción procede a muy alta velocidad y la concentración de iones hidrógeno de la solución es muy baja, se puede ver que la región cercana a la superficie metálica se agota en sus iones hidrógeno puesto que son consumidos en la reacción química. Bajo estas condiciones la reacción es controlada por la velocidad de difusión de los iones hidrógeno a la superficie metálica.

La polarización por activación es generalmente el factor que controla la corrosión en ácidos fuertes mientras que la polarización por concentración predomina cuando la concentración de las especies activas es baja, por ejemplo, en ácidos diluidos o en soluciones salinas y en agua con oxígeno, ya que la solubilidad del oxígeno es muy baja en soluciones acuosas y en agua.

El conocimiento del tipo de polarización que se presenta es muy útil ya que permite predecir las características del sistema corrosivo, por ejemplo, si la corrosión es controlada por polarización por concentración, entonces cualquier incremento en la velocidad de difusión en las especies activas como H^+ deberá incrementar la velocidad de corrosión y en un sistema de esta naturaleza, la agitación del líquido tiende a incrementar la velocidad de corrosión del metal. Por otra parte, si la reacción catódica se controla por polarización por activación, entonces la agitación no tendrá ningún efecto en la velocidad de corrosión, lo cual confirma que el conocimiento del tipo de polarización presente permite hacer predicciones muy útiles concernientes al efecto relativo que sobre la velocidad de corrosión puede ser producida por el aumento de velocidad de flujo de un

líquido en una tubería.

POTENCIAL DE CORROSION

El potencial de un metal que se corroe es muy útil en los estudios de corrosión y se puede obtener fácilmente en el laboratorio y en condiciones de campo y se determina midiendo la diferencia de potencial existente entre el metal sumergido en un medio corrosivo y un electrodo de referencia apropiado.

Los electrodos de referencia más utilizados son el electrodo saturado de calomel, el electrodo de cobre-sulfato de cobre y el electrodo platino-hidrógeno.

La medición de la diferencia de potencial entre el metal que se corroe y el electrodo de referencia se lleva a cabo con la ayuda de un potenciómetro (Fig. 7).

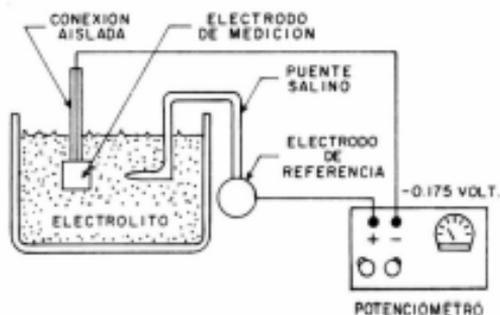


FIG. 7. MEDICION EXPERIMENTAL DEL POTENCIAL DE CORROSION

Al medir y reportar los potenciales de corrosión, es necesario - indicar la magnitud y el signo del voltaje obtenido.

La magnitud y el signo del potencial de corrosión es una función del metal, composición del electrolito, temperatura y agitación del mismo.

POTENCIALES DE OXIDO-REDUCCION X

El potencial de óxido-reducción se refiere al potencial relativo de una reacción electroquímica en condiciones de equilibrio por lo que las reacciones deben proceder a la misma velocidad en ambas direcciones.

Estos potenciales también son conocidos con el nombre de potenciales Redox, potencial de media celda y serie de fuerzas electromotrices.

CRITERIO PARA CORROSION X

Los potenciales de óxido-reducción son muy útiles ya que pueden ser empleados para predecir si un metal es o no corroído en un medio ambiente - dado. Esto se puede establecer por medio de la siguiente regla generalizada:

"En cualquier reacción electroquímica la media celda más negativa tiende a oxidarse, mientras que la media celda más positiva tiende a reducirse"

Aplicando esta regla al caso del zinc que se corroe en soluciones ácidas, podemos ver que la media celda zinc metálica-iones zinc es más negativa que la media celda iones hidrógeno-hidrógeno gaseoso, por lo que aplicando la regla anterior se ve que el zinc deberá ser corroído en soluciones ácidas.

Se puede ver que todos los metales que tienen potenciales Redox más negativos que la media celda iones hidrógeno-gas-hidrógeno, serán corroídos por soluciones ácidas, lo cuál incluye a metales como el plomo, estaño, níquel, fierro y aluminio junto con los otros metales con potenciales negativos.

Por otra parte, el cobre, mercurio, plata, paladio y los otros metales con potenciales más positivos que la media celda de hidrógeno-gas-hidrógeno, no serán corroídos por soluciones ácidas, es decir, el cobre por ejemplo, podría ser un buen material para guardar ácidos, sin embargo el cobre se corroe si el ácido contiene oxígeno ya que el potencial Redox del cobre es menos positivo que el potencial de las dos medias pías de oxígeno, tal y como se muestra en la tabla de potenciales Redox a 25 °C (Tabla # 1).

Una vez establecidas estos principios teóricos de la corrosión se procederá a estudiar en el siguiente capítulo el tema de los inhibidores de la corrosión y su aplicación para resolver el problema de la corrosión durante el proceso de la estimulación ácida en los yacimientos petroleros.

POTENCIALES ESTANDAR DE OXIDO - REDUCCION (REDOX A 25 °C)

Au	=	Au ⁺³ + 3 e	1.42 Noble
Pt	=	Pt ⁺² + 2 e	1.2
O ₂	+ 4 H ⁺ + 4 e	= 2 H ₂ O	1.23
Pd	=	Pd ⁺² + 2 e	0.83
Ag	=	Ag ⁺ + e	0.799
2 Hg	=	Hg ₂ ⁺² + 2 e	0.798
Fe ⁺³	+ e	= Fe ⁺²	0.771
O ₂	+ 2H ₂ O + 4 e	= 4 OH ⁻	0.401
Cu	=	Cu ⁺² + 2 e	0.34
Sn ⁺⁴	+ 2 e	= Sn ⁺²	0.154
2 H ₂ ⁺	+ 2 e	= H ₂	0.000 Referencia
Pb	=	Pb ⁺² + 2 e	-0.126
Sn	=	Sn ⁺² + 2 e	-0.140
Ni	=	Ni ⁺² + 2 e	-0.23
Co	=	Co ⁺² + 2 e	-0.27
Cd	=	Cd ⁺² + 2 e	-0.402
Fe	=	Fe ⁺² + 2 e	-0.44
Cr	=	Cr ⁺³ + 3 e	-0.71
Zn	=	Zn ⁺² + 2 e	-0.763
Al	=	Al ⁺³ + 3 e	-1.66
Mg	=	Mg ⁺² + 2 e	-2.38
Na	=	Na ⁺ + e	-2.71
K	=	K ⁺ + e	-2.92 Activo

C A P I T U L O III

INHIBIDORES DE LA CORROSION

El término inhibidor (del latín *inhibere*, retardador) o retardadores de corrosión describe sustancias que disminuyen y en algunos casos detienen completamente la destrucción de los metales en un medio corrosivo. Dichas sustancias pueden considerarse como catalizadores negativos con respecto a los procesos de corrosión.

Haciendo caso omiso del considerable uso de los inhibidores para combatir la corrosión, los problemas teóricos y en particular las ideas relacionadas con la naturaleza fisicoquímica de la acción inhibitoria, éstas han sido poco estudiadas. El estudio de los inhibidores de corrosión es muy importante para descubrir una teoría general de la retardación de las reacciones químicas y la comprensión de la cinética de los procesos heterogéneos que son electroquímicos por naturaleza.

Pensando acerca de la gran diversidad respecto a la composición química de los inhibidores y las condiciones en las que son empleados, hay gran dificultad en establecer una clasificación racional de ellos. Lo más simple es dividir todas las inhibidores conocidas en grupos de acuerdo a su uso en los diferentes medios corrosivos, pero para entender totalmente el papel de los inhibidores -

se deben considerar sus otras propiedades.

El tratamiento químico para el control de la corrosión de los pozos productores de petróleo se inició a principios de 1920. Estos tratamientos se basaron en el principio de neutralización de los constituyentes ácidos de los fluidos producidos. Sosa cáustica, amoníaco y otros productos inorgánicos se utilizaron con diferentes grados de éxito. A fines de 1930 se investigaron varios materiales orgánicos y se usó extensamente el formaldehído durante este período. Algunos de los resultados de estas investigaciones indicaron la importancia de la adsorción superficial que abrió la puerta a una nueva clase de productos químicos denominados "FORMADORES DE PELICULA". Posteriores investigaciones y estudios de desarrollo en el campo en años subsecuentes eliminaron gran número de materiales orgánicos dirigiéndose los esfuerzos principalmente hacia los compuestos orgánicos nitrogenados que son actualmente los inhibidores en uso más importantes.

TIPOS DE INHIBIDORES

Los inhibidores de la corrosión pueden ser de dos tipos:

- 1.- Inhibidores Orgánicos
- 2.- Inhibidores Inorgánicos

Los inhibidores inorgánicos tales como arsénico o compuestos de Cromo, son utilizados solo en pequeña escala en tratamientos anticorrosivos en los campos petrolíferos. Estos inhibidores son tóxicos para los animales de sangre caliente y además tiene un efecto negativo en los catalizadores de las refinerías. El mecanismo de inhibición de la corrosión mediante el uso de estos inhibidores está relacionado con dos procesos:

1.- Formación de una fase de película de óxido o productos de reacción anódicos insolubles, como resultado de una reacción entre el metal y el inhibidor que previene futuras reacciones del metal y el medio ambiente.

2.- Adsorción del inhibidor en la superficie metálica cambiando la naturaleza de esta superficie de manera que la reactividad del metal se reduce significativamente.

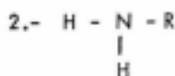
El primero de los procesos se considera el más aceptado por un sin número de investigadores. Ya que en este proceso la inhibición de la corrosión depende de la continuidad e integridad de la película formada en el ánodo; parece obvio que una formación de película parcial o imperfecta, dará por resultado un ataque localizado acelerado. Por esta razón los inhibidores anódicos se consideran peligrosos al ser usados, y deben añadirse en concentraciones suficientes para asegurar una integridad en la película que impida el ataque localizado acelerado. Este tipo de inhibidores es muy útil en sistemas de enfriamiento por recir

culación de agua, donde las altas concentraciones requeridas no van en contra de la economía.

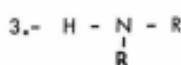
Los inhibidores orgánicos particularmente a base de amonio, han demostrado ser los productos químicos más baratos y efectivos para ser usados en el tratamiento de sistemas productores de gas y aceite cuando han sido adecuadamente seleccionados. Dichos compuestos se encuentran en una amplia variedad de formulaciones con diferentes características de solubilidad. Las aminas son la base de estas formulaciones y son compuestos orgánicos de amonio substituidos que pueden clasificarse como: Primarias, Secundarias, Terciarias y Cuaternarias (o compuestos cuaternarios de amonio).



NH_3 Amoníaco



$\text{R} - \text{NH}_2$ Amina Primaria



$\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} - \text{H}$ Amina Secundaria



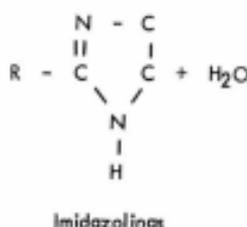
$\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} - \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ Amina Terciaria



Diamina



Calor + Tiempo + Catalizador \longrightarrow

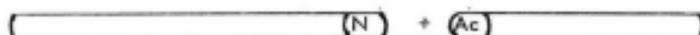


Se puede notar que el complejo amida-amina en la ecuación (3) contiene una amina adicional primaria que puede ser neutralizada posteriormente con ácidos orgánicos o inorgánicos. Si se usan dos moles de ácido graso, se formará una amida completa. Las amidas generalmente son estables a altas temperaturas, pero no son buenos inhibidores de la corrosión. Se debe notar que la sal de amina en la ecuación (2), puede sufrir esta conversión bajo algunas condiciones, particularmente en las altas temperaturas existentes en el fondo del pozo, lo cual hará que pierda su valor como inhibidor.

Existen multitud de poliaminas, ácidos orgánicos y compuestos nitrogenados cíclicos o alifáticos por lo cual se puede preparar una infinidad de productos por la simple variación de relaciones de materia prima, temperaturas, presiones

y catalizadores. Esto significa que la solubilidad de los compuestos resultantes puede ser variado notablemente de acuerdo con la combinación ácido-amina usado. Conforme aumenta la longitud de la cadena de hidrocarburo, el material se vuelve menos soluble en agua y más soluble en aceite. La longitud de la cadena, grado de insaturación de las mismas, por ejemplo dobles ligaduras, grado de amidación o formación de imidazolininas, también influyen sobre la solubilidad de los compuestos obtenidos. Cuando se utilizan poliaminas de alto peso molecular, en la preparación de imidazolininas, se obtienen compuestos mucho más complejo y de más alto peso molecular. Algunos de éstos pueden contener estructuras cíclicas y aún después de que estos compuestos se han formado, la neutralización de cualquier grupo amina que no haya reaccionado, variará la solubilidad de los productos obtenidos. Con objeto de aclarar estos conceptos a continuación se presentan en forma esquematizada las propiedades obtenidas de la reacción entre ácidos orgánicos y aminas de diferentes tamaños de cadena y peso molecular que proporcionarán productos solubles o insolubles en agua o aceite.

(I)



Amina de cadena larga de alto peso molecular.

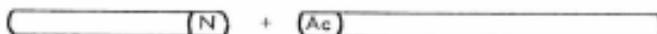
(soluble en aceite)

Acido orgánico de cadena corta.

(soluble en agua)

El producto final es soluble en aceite y dispensable en agua.

(2)



Amina de cadena corta
de bajo peso molecular

(soluble en agua)

Acido orgánico de cadena larga de
alto peso molecular

(soluble en aceite)

El producto final es soluble en aceite y dispensable en agua.

(3)



Amina de cadena corta
de bajo peso molecular

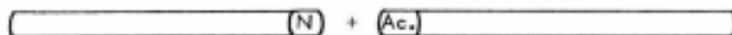
(soluble en agua)

Acido orgánico de cadena corta de
bajo peso molecular

(soluble en agua)

El producto final es soluble en agua e insoluble en aceite.

(4)



Amina de cadena larga de alto
peso molecular

(soluble en aceite)

Acido orgánico de cadena larga de
alto peso molecular

(soluble en aceite)

El producto final es soluble en aceite insoluble en agua.

Hay otras formas de alterar las características de solubilidad como el uso de surfactantes, que es bien conocido. Añadiendo el tipo y la concentración adecuados de un cierto surfactante, se pueden variar las propiedades de solubilidad de los derivados nitrogenados. Sin embargo cuando se emplean surfactantes solubles en agua, la tendencia de este material para promover la "h^umedación" de la superficie metálica, tiende a contrarrestar algunas veces el efecto inhibidor de la corrosión.

Una de las formas más comunes para incrementar la solubilidad de las aminas en agua, es haciendo reaccionar la amina con óxido de etileno. A medida que mayor cantidad de óxido de etileno reacciona con la amina, se tendrá un producto final más soluble en agua. Si se utiliza óxido de propileno, la amina tenderá a ser más soluble en aceite. Cuando se desarrolla una reacción de esta naturaleza, las propiedades de polaridad e inhibición de la amina decrecen.

Debido a que el agua de los yacimientos de petróleo varía grandemente en su concentración de sales minerales, que la composición química de los hidrocarburos es variable y que la relación de estos fluidos también es variable, es evidente que se requieren muchos tipos de inhibidores. Otras variables como la temperatura, presión, etc., influyen grandemente en la elección de inhibidores.

Los dos tipos más comunes de inhibidores que se encuentran en el mercado, están basados en diaminas y en imidazolinas.

COMO TRABAJAN LOS INHIBIDORES

De acuerdo a lo explicado en el tema de Química y Electroquímica de la Corrosión, tratado en el capítulo II de esta tesis, vemos que para entender el funcionamiento de un inhibidor de la corrosión, se requiere un sistema con un ánodo, un cátodo, un electrólito y un camino para el flujo de los electrones, - que está constituido por una conexión metálica directa entre el ánodo y el cátodo. La corrosión se lleva a cabo en el ánodo donde los iones metálicos pasan a la solución, liberando electrones que viajan hacia el cátodo por medio de la conexión metálica. Los iones de hidrógeno cargados positivamente provienen del electrólito, aceptan estos electrones en el cátodo, formando una película de hidrógeno protectora. En este momento el cátodo se polariza y la reacción de corrosión se detiene. Si esta película de hidrógeno se elimina por erosión, formación de hidrógeno gaseoso, por reacción con el oxígeno o bien por la acción bacteriana, la corrosión continúa.

El mecanismo de inhibición de estos compuestos nitrogenados aún - se encuentra sujeto a una cierta controversia. Estos compuestos son polares y en - uno de los extremos de la molécula contienen el átomo de nitrógeno, el cual generalmente es adsorbido sobre la superficie del metal. En otras palabras, la molécula del inhibidor se alinea con respecto a la superficie del metal, en la misma forma que la aguja de una brújula se alinea con respecto a las líneas magnéticas del campo terrestre.

Al mismo tiempo la cadena larga del hidrocarburo de la molécula que está orientada lejos de la superficie metálica y que generalmente es hidrofóbica, tiende a repeler el agua atrayendo una capa de aceite. Este mecanismo en teoría, forma una película uniforme de aceite sobre la superficie metálica, que aísla en forma efectiva al metal del electrólito, deteniendo por lo tanto la reacción de corrosión. Estos compuestos que contienen nitrógeno pueden ser atraídos tanto por áreas catódicas como por áreas anódicas. Es evidente que esta adsorción involucra fuerzas fisicoquímicas.

Teorías posteriores acerca de las características de la adsorción, involucran la ley fundamental de la Cristalografía que trata con las fuerzas que mantienen a un cristal como una unidad. La deformación de la estructura cristalina del hierro que ocurre en la superficie, tiende a fijar cargas en el cristal que atraen fuertemente a la molécula del inhibidor.

Otro mecanismo presupone que las imperfecciones de la superficie del metal, dan como resultado diferencias de potencial en dicha superficie. Esta distribución irregular de energía puede ser el resultado de una fuerte adsorción sobre las áreas activas.

Algunos investigadores han realizado trabajos de laboratorio utilizando inhibidores marcados con trazadores radiactivos que han permitido detectar la formación de una película de inhibidor que no es estática y que está migrando

en forma continua sobre la superficie metálica.

También se tiene evidencia de que las áreas "activas" en la superficie del metal cambian de posición causando la redistribución del inhibidor.

Independientemente de la naturaleza del mecanismo de adsorción del inhibidor, es necesario considerar la tendencia de éste para mojar la superficie metálica en la determinación de efectividad como inhibidor. Este fenómeno puede ser descrito mejor como la atracción de la película por el aceite. El aceite entra en la capa de moléculas adsorbidas y se une a la película del inhibidor formando una doble capa que suministra las propiedades inhibidoras.

Como los inhibidores a base de aminas tienen la habilidad de ser adsorbidos rápidamente por la mayoría de las superficies metálicas, es evidente que para que éstas funcionen eficientemente, deberán ser capaces de hacer contacto con la superficie que requiere protección. Sin embargo, el inhibidor no podrá reconocer la diferencia entre la superficie por proteger y las partículas suspendidas o los productos de la corrosión del sistema.

Muchos de los inhibidores, poseen propiedades detergentes o de superficie activa, o bien tener ambas y pueden con el tiempo, eliminar de la superficie metálica productos de la corrosión, suciedad, incrustaciones, etc.

Por lo anterior se puede ver fácilmente por qué el máximo de inhibición contra la corrosión no se alcanza durante el período de pre-limpieza en el metal, siendo aconsejable que en algunas ocasiones el equipo se limpie previamente por medios químicos o mecánicos antes de iniciar un programa de inhibición contra la corrosión.

FACTORES PARA SELECCIONAR INHIBIDORES DE LA CORROSION

De acuerdo a la teoría y mecanismo explicados en los párrafos anteriores, se puede ver que los factores que permiten seleccionar un inhibidor de la corrosión, se pueden resumir como sigue:

- 1.- Suministrar alto grado de protección, por lo cual se requiere que la estructura de la molécula tenga la habilidad de ser adsorbida fuertemente y en forma uniforme por la superficie metálica.
- 2.- Deberá formar una película persistente para resistir la erosión.
- 3.- Deberá tener propiedades de solubilidad que le permitan trasladarse a donde se le necesita.
- 4.- No deberá causar problemas secundarios en el sistema donde se le emplea.

También se deberá tener en cuenta la posibilidad de que forme emulsiones en los sistemas de recuperación secundaria, o bien de desechos de agua y no deberá contener compuestas que puedan envenenar los catalizadores de las refinerías petroleras.

El grado de protección puede ser afectado por muchos factores como son la composición del medio y la superficie del metal o de la aleación, además de la estructura molecular del inhibidor.

La persistencia de película resulta afectada por la velocidad del fluido, temperatura del sistema, tipo de la superficie, tiempo de permanencia del inhibidor en contacto con el metal y la composición del fluido.

La solubilidad a su vez puede ser afectada por la temperatura del sistema, composición del fluido y la estructura de la molécula del inhibidor.

Los efectos secundarios adversos dependen del método de producción, relación agua-aceite en el sistema y composición del fluido y de la formulación del inhibidor.

Las simplificaciones descritas, permiten ver que no hay ningún inhibidor conocido que tenga todas estas características para todas las aplicaciones, ya que se tiene una enorme variedad de métodos de producción, relaciones de agua-

aceite y fluidos presentes en la industria petrolera. Sin embargo, el conocimiento del problema por resolver y el conocimiento básico de las propiedades de los inhibidores de la corrosión que existen en el mercado, ayudarán para una selección adecuada de un inhibidor en cada problema específico.

MÉTODOS DE PRUEBA PARA LOS INHIBIDORES

La prueba de un inhibidor es, sin duda, uno de los aspectos más confusos de un programa de corrosión.

Existen muchas técnicas y métodos de prueba y cada una de ellas tiene sus adeptos, pero sin embargo, esta área de trabajo continúa estando sujeta a muchas controversias, aún cuando la mayoría de las pruebas usadas, tienen el mérito de suministrar información valiosa concierne a las propiedades de un inhibidor bajo condiciones específicas.

Las pruebas de selección se usan con mucha frecuencia para eliminar aquellos inhibidores que obviamente no tienen el grado de inhibición deseada, así como la persistencia de película necesaria en un fluido específico.

La prueba del ión Cobee es un ejemplo de este tipo de pruebas de selección. Los especímenes de acero se sumergen en fluidos inhibidos y no inhibidos, a continuación se lavan y finalmente se sumergen en la solución de Sulfato de Co-

bre de tal manera que aquella parte del espécimen de acero que no tiene película del inhibidor, empieza a corroerse emitiendo iones ferrosos a la solución y desplazando al Cobre de la misma, depositando Cobre metálico sobre la superficie de acero. La cantidad de Cobre depositado, da una indicación de la falta de protección, por ausencia de película de inhibidor.

Existen muchas modificaciones sobre esta prueba que incluyen el uso del fluido de un pozo inhibido y que permite determinar si el fluido tiene la cantidad de inhibidor adecuado para alcanzar el nivel de protección deseado.

Otro método para escoger inhibidores, utiliza especímenes de acero sometidos a tensión que ayudan a determinar el valor de inhibición para proteger los materiales contra la fragilización de hidrógeno, que es debida a la adsorción de éste, producido durante la reacción de corrosión, en el interior de la pieza de acero. En esta prueba los especímenes son sometidos a un esfuerzo de carga, antes de ser colocados en el fluido del pozo que quiere ser probado.

Si el fluido produce fragilización por hidrógeno, el espécimen se romperá, algunas veces en unos cuantos minutos. La repetición de esta prueba con diferentes inhibidores, dará la indicación necesaria para seleccionar aquellos que retardan o previenen la fractura de los especímenes y que por consiguiente serán efectivos contra este tipo de ataque corrosivo.

Las pruebas de selección en el laboratorio que están en uso pueden ser desde pruebas estáticas, hasta las pruebas dinámicas más sofisticadas. En algunos casos se utilizan fluidos de las pozas y en otros, salmueras artificiales con hidrocarburos refinados. Estas pruebas permiten detectar el grado de inhibición y la persistencia de película.

La prueba más conocida y más comunmente usada es la que se conoce con el nombre de Dinámica Giratoria. En esta prueba se colocan una serie de botellas a las cuales se les pone la cantidad deseada de fluido en la relación agua-aceite que se está estudiando, agregándoseles concentraciones variables de diferentes inhibidores y un espécimen metálico de peso y área conocidos.

El conjunto se sella herméticamente y se colocan en un tambor giratorio de velocidad constante sometido a una temperatura seleccionada durante un tiempo dado.

Al finalizar la prueba, los cupones se extraen de los frascos, se limpian y se pesan nuevamente de tal manera que la eficiencia de inhibición contra la corrosión se encuentra fácilmente al comparar la pérdida de peso de los especímenes inhibidos contra la de aquellos que no lo fueron.

Esta prueba también puede tener muchas modificaciones y el programa de pruebas puede incluir más de una de éstas, de tal manera que se puedan-

encontrar las limitaciones del producto relacionándolas en términos del porcentaje de protección.

FORMAS DE APLICACION DE INHIBIDORES DE LA CORROSION

Los inhibidores de la corrosión pueden ser adicionados en forma continua o intermitente, o bien en ambas formas y el medio seleccionado será aquel que dé la mejor protección al mínimo costo, sin embargo, a menudo el método de terminación de los pozos limita el procedimiento de adición de inhibidores.

En el tratamiento continuo, se requiere de un tratamiento inicial de alta concentración que permita penetrar la capa de depósito que se encuentra en la superficie metálica, para que se inicie la formación de película. Una vez logrado ésto, el tratamiento a concentraciones relativamente bajas que separan o reemplazan la película que se ha perdido por erosión o efectos de solubilidad.

El tratamiento intermitente se efectúa adicionando los inhibidores, ya sea semanalmente o mensualmente de acuerdo con la cantidad de inhibidor requerida en el tratamiento continuo. En este caso, el inhibidor es inyectado de una sola vez en el pozo. El tratamiento exitoso en esta forma depende de la inyección de la cantidad óptima del inhibidor para que forme la película y que la vida de ésta sea por lo menos igual al tiempo entre inyecciones.

Un método que combina la forma intermitente y la continua es la técnica denominada "Squeeze", que emplea un gran volumen de solución del inhibidor, el cuál es bombeado contra la presión del yacimiento hasta el interior de la formación.

Como el inhibidor se bombea a través del tubo de producción, hace contacto con la superficie metálica de éste y forma la película protectora. Cuando el inhibidor entra en la formación, teóricamente el inhibidor es adsorbido en las sólidas de la formación productora y lentamente se produce la desorción a medida que el pozo produce, de tal manera, esta etapa suministra un tratamiento continuo.

Todo lo tratado en este capítulo indica que los problemas de corrósión en la industria petrolera son muy complejos y requieren de prácticas de Ingenería para desarrollar un programa de control de la corrosión eficiente que reditue beneficios económicos.

En esta tesis se tratará de elaborar un método adecuado que permita seleccionar aquellos inhibidores que atenúan el efecto corrosivo del ácido clorhídrico utilizado para la estimulación de los yacimientos petroleros.

C A P I T U L O I V

DESARROLLO DEL METODO DE EVALUACION

El desarrollo de un método para la evaluación de inhibidores, a escala de laboratorio, debe tener en cuenta esencialmente las condiciones reales de operación a que están sujetos. Cuando un cierto método toma en cuenta dichas condiciones, se dice que se trabaja con un modelo físico del sistema.

La experimentación se realizó en la siguiente forma:

El método se llevó a cabo a diferentes temperaturas para poder determinar el comportamiento de los inhibidores, ya que en el interior del pozo la temperatura varía. Se le aplicó agitación al medio corrosivo para obtener de esta manera las condiciones dinámicas del sistema, debido a que el ácido cuando está en contacto con la tubería, no lo hace en forma estática, sino que va fluyendo a través de ella.

El corrodente empleado fué ácido clorhídrico, puesto que es el que se utiliza en la estimulación ácida de pozos, ya que es el ácido que ataca las rocas calcáreas de las formaciones de nuestro país. La concentración utilizada - - fué del 15 % debido a que es la más empleada, aunque en ocasiones se utiliza el ácido al 28% y en condiciones especiales la concentración puede variar desde - 5% hasta 35 %.

El tiempo de prueba fué elegido tomando en cuenta la duración de la estimulación, que es de 6 horas, de tal manera que se asegura que la vida útil del inhibidor sea, por lo menos, la necesaria para que el proceso se lleve a cabo sin que la tubería de producción quede sin protección, pues una vez pasado este tiempo, se neutraliza con la caliza de la formación dejando tener efectos corrosivos. Además durante la estimulación, el ácido empleado está en contacto efectivo con la tubería durante 2 hrs., al cabo de las cuales se empieza a lavar con mezclas de diesel emulsionado que arrastran los desechos de caliza y diluyen el ácido empleado.

Al efectuar la prueba durante 6 horas, se cuenta con un tiempo prudencial durante el cual el inhibidor protege la tubería.

Los testigos empleados para la evaluación de los inhibidores, fueron cortados de un tramo de tubería de características equivalentes a la empleada en los pozos petroleros. Considerando el desgaste que dichos testigos sufren, se maquinaron de un tamaño tal que permitiese realizar observaciones oculares comparando las superficies inhibidas de aquellas que no lo fueron y así mismo determinar el grado de corrosión sufrida.

Todas las consideraciones anteriores proveen de bases para el planteo del modelo físico que da origen al método de evaluación.

A continuación describiremos dicho método.

DESCRIPCION DEL METODO

Como fué expuesto anteriormente, se cuentan con las condiciones necesarias para simular físicamente el sistema real de aplicación de los inhibidores para ácido.

De acuerdo con las condiciones expuestas anteriormente, el sistema adecuado para la evaluación de inhibidores es el siguiente:

EQUIPO

- A) Un baño de temperatura constante de forma rectangular.
- B) Un alimentador de agua para mantener el nivel del baño constante.
- C) Cuatro reactores de vidrio de forma alta de 1 000 ml. de capacidad con tapa de cuatro bocas.
- D) Un dispositivo consistente de un motor monofásico con banda y poleas para agitación.

- E) Cuatro flechas de plástico acrílico, para agitar el medio corrosivo.
- F) Varilla de vidrio cortada en forma de "J" para sostener los cupones de acero.
- G) Doce tapones de hule para sostener la varilla con el cupón.
- H) Un motor con flecha para agitar el baño de agua.
- I) Un termómetro que es colocado en el baño para medir la temperatura del mismo.

REACTIVOS

- A) Se utilizó ácido muriático comercial de 20° Be con una densidad de 1,163 g/lit. correspondiente a 32,1% de HCl, a partir del cual se preparó ácido al 15% de la siguiente forma:

Datos:

$$D = 1,163 \text{ g/lit.}$$

$$\% \text{ ac.} = 32,1$$

$$100 \text{ g. sol.} \text{ ---- } 32,1 \text{ g.}$$

$$X \text{ ---- } 15\% \text{ g.}$$

$$X = \frac{15 \times 100}{32,1} = 46,8 \text{ g.}$$

46.8 g. de ácido clorhídrico concentrado (en este caso es ácido muriático comercial de 20° Be), se necesitan para preparar ácido al 15%.

Ahora haremos la conversión al ml.

$$D = \frac{M}{V}; \quad V = \frac{M}{D} = \frac{46.8 \text{ g}}{1.163 \text{ g/ml}} = 40.2 \text{ ml.}$$

$$40.2 \text{ ml. (HCl)} = 46.8 \text{ g. HCl}$$

$$100 - 46.8 = 53.2 \text{ g de H}_2\text{O}$$

$$46.8 \text{ g. de HCl} + 53.2 \text{ g. de H}_2\text{O} = 100 \text{ g. de HCl al 15\%}$$

es decir que 40.2 ml. HCl + 53.2 ml. de H₂O = 100 g. de sol. HCl 15% con una densidad de 1.075 g/lit (obtenido de tablas) por lo que 1 kg. de solución de HCl 15% tendrá un volumen de:

$$V = \frac{M}{D} = \frac{1000 \text{ g.}}{1.075 \text{ g/lit.}} = 930 \text{ ml.}$$

Cada prueba requiere de 3.6 lit. de HCl 15% ya que cada reactor lleva 900 ml. de HCl al 15% por lo que en cada prueba se preparan 3720 ml.

B) Cupones de acero dulce SAE 1018

C) Inhibidores a probar. Se tomarán en cuenta las especificaciones de los fabricantes, quienes nos recomiendan que el inhibidor se agregue en concentraciones que fluctúen del 0.05% al 0.2%, añadiéndose a estas dos concentraciones y a una tercera concentración intermedia - entre ambas, es decir, que el inhibidor se añadirá al 0.05%, 0.1% y al 0.2%; este porcentaje se obtiene en relación al volumen empleado de HCl

Cálculos:

$$\begin{array}{r} 900 \text{ ml.} \text{ ----- } 100 \% \\ X \text{ ----- } 0.05 \% \\ X = \frac{900 \times 0.05}{100} = 0.45 \text{ ml.} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 900 \text{ ml.} \text{ ----- } 100 \% \\ X \text{ ----- } 0.1 \% \\ X = \frac{900 \times 0.1}{100} = 0.9 \text{ ml.} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 900 \text{ ml.} \text{ ----- } 100 \% \\ X \text{ ----- } 0.2 \% \\ X = \frac{900 \times 0.2}{100} = 1.8 \text{ ml.} \end{array}$$

Como podemos observar, para 0.05 % se requieren 0.45 ml. de inhibidor, para 0.1%, 0.9 ml. de inhibidor y para 0.2% serán 1.8 ml. de inhibidor.

D) Solución saturada de bicarbonato de sodio.

E) Acetona.

Técnica

El acero dulce SAE 1018 se corta en cubos de 2.54 x 2.54 x 1.5 cm. con un peso aproximado de 75 g. (se utilizan doce cupones por prueba) se barrenan en el centro, una vez maquinados los especímenes se procede a limpiarlos por el método de chorro de arena, para quitar cualquier óxido o impureza que contengan, hasta obtener una apariencia tersa y uniforme, después de esto se desengrasan en acetona y se colocan en un desecador para ser pesados posteriormente en el momento de su empleo.

Por otra parte, se prepara el baño de temperatura constante, se colocan el alimentador de agua para mantener el agua del baño a nivel constante, en uno de los extremos el termómetro y el agitador eléctrico que uniformizará la temperatura en todos los puntos del baño. Los cuatro reactores de forma alta de 1 000 ml. de capacidad, se llenan con 900 ml., de HCl al 15%, evitando así que

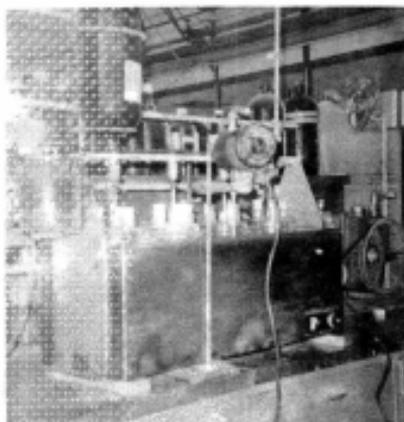
el ácido se derrame en el momento de agitarse, y se colocan en el interior del recipiente dejándose calentar a la temperatura deseada. Una vez hecho ésto, se agrega el inhibidor a las tres diferentes concentraciones, quedando por consiguiente un testigo (es decir, un testigo y tres con inhibidor a diferentes concentraciones, puesto que son cuatro los reactores que tenemos). Después de agregado el inhibidor, se colocan las flechas de agitación del medio corrosivo en el orificio del centro. En los tres orificios restantes de la tapa de cada reactor, se colocarán los taponés que tienen suspendida la varilla de vidrio en el centro de cada tapón, teniendo en el extremo libre un doblez en forma de gancho (o en forma de "J", como se dijo anteriormente), el cuál se introducirá en el orificio del cupón para sostenerlo dentro del ácido. Al apretar los taponés debe procurarse que la punta del gancho de la varilla, quede pegada a la pared del reactor para evitar que caiga al fondo el cupón en el tiempo que dure la agitación.

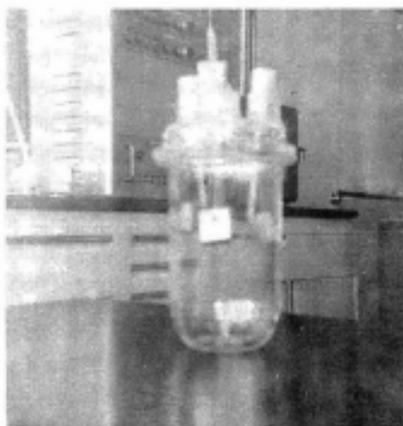
Una vez colocados los cupones dentro de los reactores, se mantiene la temperatura y la agitación del medio corrosivo, así como también la agitación del baño, constante durante un término de 6 horas.

Al finalizar este tiempo los cupones se sacan, se neutralizan en la solución saturada de bicarbonato de sodio, se lavan con agua, jabón y cepillo suave, una vez lavados, se pasan por baños sucesivos de acetona y se meten al desecador para ponerlos a peso constante. Después de ésto, se pesan para determinar la pérdida de peso sufrida por la acción del ácido durante la prueba, calculándose

con ese dato el porciento de eficiencia de inhibición y la velocidad de corrosión. La experimentación se llevó a cabo a tres diferentes temperaturas: 50 °C, 65 °C y 80 °C.

En la siguiente figura se presenta el equipo usado durante el trabajo de laboratorio.





PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se presentan los datos obtenidos en los trabajos de laboratorio efectuados con un inhibidor de la corrosión comercial que se evaluó a 50 ° C, 65 ° C y 80 ° C, utilizándose concentraciones de inhibidor comercial de 0.05%, 0.10% y 0.20% en volumen.

La eficiencia de inhibición de la corrosión y la velocidad de corrosión obtenidas en cada caso se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones, en las que el tiempo de la prueba se mantuvo constante en 6 horas.

Eficiencia de inhibición en por ciento:

$$\% \text{ Ef.} = \frac{\text{Promedio pérdida peso testigo} - \text{Promedio pérdida peso cupón inhibido}}{\text{Promedio de la pérdida de peso del testigo}}$$

Velocidad de corrosión por unidad de área expresada en mg/cm^2
- día.

$$\text{Vel. de Corrosión} = \frac{\text{Pérdida de peso en mg.}}{\text{Área del cupón}} \times 4 \left(\frac{\text{Hr.}}{24 \text{ día}} \right)$$

El cálculo del área se hace de la siguiente forma:

Area por cara:

$$2.54 \times 2.54 \times 2 = 12.9032 \text{ cm}^2 \text{ (2 caras)}$$

$$1.5 \times 2.54 \times 4 = 15.240 \text{ cm}^2 \text{ (4 caras)}$$

Area del Cilindro (orificio del cupón)

$$A_{c.} = D. \times \pi \times L$$

$$A_c = 0.63 \times 3.1416 \times 1.5 = 2.9688 \text{ cm}^2$$

Area total del cupón:

$$12.9032 + 15.240 + 2.9688 = 31.112 \text{ cm}^2$$

$$\underline{A_T = 31.112 \text{ cm}^2}$$

Cupón No.	Peso Inicial del Cupón en g.	% de Inhibidor	Peso Final del Cupón en g.	Pérdida de peso del Cupón en g.	Promedio de pérdida de peso por - c/3 cupones en g.	% de Eficiencia de Inhibición	Velocidad de corrosión por unidad de - área - día
1	76.5604	0	75.2413	1.3191	1.3233	0	170.12
2	76.3366	0	75.0294	1.3072			
3	76.7646	0	75.4208	1.3438			
4	76.3460	0.05%	76.2074	0.0586	0.0590	95.5%	7.584
5	76.6280	0.05%	76.5670	0.0598			
6	76.1036	0.05%	76.0450	0.0586			
7	75.4751	0.1 %	75.4232	0.0519	0.0519	96.0%	6.672
8	75.2642	0.1 %	75.2124	0.0518			
9	75.3533	0.1 %	75.3013	0.0520			
10	76.5354	0.2 %	76.4847	0.0505	0.0534	95.96%	6.864
11	76.5528	0.2 %	76.4950	0.0578			
12	76.6750	0.2%	76.6230	0.0519			

Cupón No.	Peso Inicial del Cupón en g.	% de Inhibidor	Peso Final del Cupón en g.	Pérdida de peso del Cupón en g.	Promedio de pérdida de peso por - c/3 cupones en g.	% de Eficiencia de Inhibición	Velocidad de corrosión por unidad de - área - día
1	75.9046	0	71.7783	4.1263	4.1725	0	536.44
2	75.7370	0	71.7042	4.0328			
3	75.0427	0	70.6843	4.3584			
4	71.6048	0.05%	71.4017	0.1231	0.1184	97.16%	15.220
5	71.7760	0.05%	71.6612	0.1148			
6	71.0034	0.05%	70.8861	0.1173			
7	74.8726	0.10%	74.7192	0.0936	0.0935	97.75%	12.020
8	74.8123	0.10%	75.2532	0.0931			
9	75.3472	0.10%	70.6499	0.0940			
10	70.7156	0.20%	70.3090	0.0657	0.0650	98.44%	8.356
11	70.3756	0.20%	70.3090	0.0666			
12	70.6731	0.20%	70.6104	0.0627			

EXPERIMENTO A 65 ° C

Cupón No.	Peso Inicial del Cupón en g.	% de Inhibidor	Peso Final del Cupón en g.	Pérdida de peso del Cupón en g.	Promedio de pérdida de peso por - c/3 cupones en g.	% de Eficiencia de Inhibición	Velocidad de corrosión por unidad de - área - día
1	75.6920	0	67.2895	8.4025	8.3753	0	1076.792
2	75.6305	0	67.3580	8.2725			
3	75.6926	0	67.2415	8.5411			
4	71.3587	0.05%	71.1467	0.2120	0.2133	97.45%	27.420
5	70.7724	0.05%	70.5500	0.2224			
6	71.4616	0.05%	71.2560	0.2056			
7	74.8920	0.10%	74.7661	0.1159	0.1264	98.49%	16.24
8	74.9723	0.10%	74.8387	0.1336			
9	75.3617	0.10%	75.2320	0.1297			
10	71.7930	0.20%	71.7489	0.0441	0.0493	99.47%	6.336
11	71.1995	0.20%	71.1524	0.0471			
12	71.0425	0.20%	71.0008	0.0417			

EXPERIMENTO A 80° C

En los resultados presentados en las tablas, sólo se adició el inhibidor en concentraciones de 0.05%, 0.10% y 0.20%, con objeto de comprobar hasta qué punto se empieza a observar la tendencia de la corrosión a permanecer asintótica, con respecto a la concentración del inhibidor y así lograr una buena protección al mínimo costo, ya que la adición de un inhibidor arriba de 0.20 % no mejora substancialmente el porcentaje de inhibición de la corrosión y sí en cambio, incrementa en forma notable, el costo del proceso retardador del fenómeno de la corrosión.

C A P I T U L O V

CONCLUSIONES

De los resultados experimentales presentados en las tablas se puede concluir lo siguiente:

1.- Las sustancias orgánicas de tipo polar, poseen propiedades muy interesantes para atenuar la corrosión del acero cuando éste se encuentra en presencia de un ácido fuerte como es el ácido clorhídrico, empleado en la estimulación de yacimientos petrolíferos, por lo que es recomendable su uso con objeto de alargar la vida útil de los equipos e instalaciones de los pozos petroleros.

2.- El método que se propone en esta tesis para evaluar los efectos inhibidores de la corrosión de los compuestos orgánicos que tienen moléculas polares, da buenos resultados y permite diferenciar perfectamente bien aquellos productos eficientes como inhibidores de corrosión, de aquellos que no lo son, siendo el equipo utilizado bastante simple en su funcionamiento y además de bajo costo.

3.- El método de prueba escogido en esta tesis empleó temperaturas superiores a la temperatura ambiente para acelerar la velocidad de corrosión, ya que ésta como toda reacción, aumenta su velocidad al incrementar la tempera-

tura pudiéndose establecer resultados adecuados en tiempos más cortos que si la evaluación se hiciese a baja temperatura.

4.- El equipo utilizado en el desarrollo de la tesis permite obtener el por ciento de inhibición de la corrosión, empleando diferentes concentraciones del inhibidor evaluados a la misma temperatura de tal manera que sea fácil determinar la mínima concentración del producto que es necesario para atenuar el fenómeno corrosivo con lo que se podrá calcular el consumo de inhibidor por unidad de masa de ácido clorhídrico que vaya a ser utilizado en la estimulación de yacimientos petrolíferos.

5.- Finalmente, es conveniente hacer notar que este método de evaluación de inhibición de la corrosión, solamente se puede emplear con aquellos inhibidores de la corrosión, cuyo mecanismo de atenuación de ésta se deba a la formación de una película, que sirva como barrera para que el ácido no se ponga en contacto con el acero. Este tipo de inhibidores como ya anteriormente lo indicamos reciben el nombre de inhibidores fílmicos.

C A P I T U L O V I

BIBLIOGRAFIA

- 1.- ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSION
Guerrero F. Manuel Felipe
II Curso Metalurgia Aplicada
1972 (N-1; N-36)

- 2.- CORROSION INHIBITORS THE ACMILLAN COMPANY
Bregman, J. I.
N. Y. 1963

- 3.- EFICIENT PICKLING WITH RODINE
Chemical Paint Company
Bulletin No. 13.

- 4.- EVALUATING CORROSION INHIBITORS
H. Kerst
Part Four, No. 29, Pag. (731-758)

- 5.- EVALUATIONS OF INHIBITORS USED TO PREVENT CORROSION OF

METALS BY ACID CLEANING METHODS, A REPORT OF NACE TECHNICAL UNIT COMMITTEE T-8 (R-D MERRICK CHAIRMAN) ON REFINING INDUSTRY CORROSION PREPARED BY TASK GROUP T-8-A (K.R. - WATSON CHAIRMAN) ON CHEMICAL CLEANING, METR. PROT.

1. No. 5, 107

May 1962

6.- INHIBITOR FOR CORROSION CONTROL

John D. Stone

Petroleum Industry Chemicals of Boroid Division of National

Lead Company

7.- INHIBITORS, PRACTICAL LABORATORY EVALUATION TECHNIQUES BASED OF FIELD APPLICATIONS PROCEDURES 3rd. COUGR. EUROP. FEDERATION CORROS. BRUSSELS.

Gl. L. Gibson Organic Acid

Junio 1963 Section 5, P. 1

8.- LABORATORY APPARATUS TEST PRESSURE AND VELOCITY EFFECTS ON CORROSION OF OIL FIELD TUBING IN INHIBITED HYDROCHLORIC ACID

W. E. Billings J. A. Knox and D. Morris

Materials Protection 2; No. 8; (58)

Agosto 1963

9.- METALLIC CORROSION INHIBITORS

Putilova, I. N. and Others

New York Pergamon Press

1960

10.- PREMIER OF OIL AND GAS PRODUCTION

Vocational Training Series

American Petroleum Institute

Libro 1

Dallas Texas

11.- USO DE INHIBIDORES EN LA DESINCRUSTACION ACIDA DE OXIDOS
EN LOS PROCESOS DE MANUFACTURA DE HIERRO Y ACERO.

Francisco Ollervides Villalobos

U N A M

Fac. Química

1971