

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **EFFECTO DEL USO DE SECUESTRANTES LÍQUIDOS PARA LA REMOCIÓN DE H<sub>2</sub>S EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE CRUDO Y GAS NATURAL**

Presentado ante la Ilustre Universidad  
Central de Venezuela por la Br.  
González M., Andreína M. Para optar  
al Título de Ingeniero Químico.

Caracas, Octubre 2004

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **EFFECTO DEL USO DE SECUESTRANTES LÍQUIDOS PARA LA REMOCIÓN DE H<sub>2</sub>S EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE CRUDO Y GAS NATURAL**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Samir Marzuka

TUTORES INDUSTRIALES: Lic. Milagros Méndez y Dr. Alfredo Viloría

Presentado ante la Ilustre Universidad  
Central de Venezuela por la Br.  
González M, Andreína M. Para optar  
al Título de Ingeniero Químico.

Caracas, Octubre 2004

González M., Andreína M.

## **EFFECTO DEL USO DE SECUESTRANTES LÍQUIDOS PARA LA REMOCIÓN DE H<sub>2</sub>S EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE CRUDO Y GAS NATURAL**

**Tutor Académico: Prof. Samir Marzuka. Tutores Industriales: Lic. Milagros Méndez y Dr. Alfredo Vilorio. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, 180 p.**

**Palabras clave:** H<sub>2</sub>S, secuestrante líquido, capacidad de adsorción, velocidad de corrosión, arrastre, deshidratación.

**Resumen.** El gas natural, es una sustancia contenida en los yacimientos de hidrocarburos y se explota sólo o asociado con los crudos. Sus principales usos incluyen: el abastecimiento al mercado nacional, para la industria petrolera en la recuperación secundaria de crudo, como combustible y líquidos de gas natural y para suplir a los mercados internacionales como Gas Natural Licuado y Gas Natural Comprimido. El gas natural, está compuesto principalmente por metano, etano y propano, además posee compuestos indeseables tales como el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), el cual es un gas tóxico y junto al dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), presenta propiedades corrosivas al disolverse en el agua presente en el gas natural, ocasionando también, contaminación, y restándole poder calorífico al gas. Es por ello, que la remoción de dichos gases en el tratamiento y acondicionamiento del gas natural, es de gran importancia para la distribución de este energético gaseoso en el mercado. Algunos de los métodos empleados para el acondicionamiento del gas natural son la inyección en línea de secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S y el sometimiento final del gas a un proceso de deshidratación. Para protección de la infraestructura de manejo de gas, se utilizan inhibidores de corrosión.

Este trabajo surge con los problemas operacionales presentados en el sistema de producción de crudo y gas natural del Distrito Anaco. Este distrito, se diseñó originalmente para la producción de crudo, no obstante, con el tiempo la relación Gas/Crudo comenzó a aumentar a tal punto que actualmente Anaco se considera una zona productora de gas. La problemática consiste en que recientemente se han encontrado pozos con hasta 500 ppm de H<sub>2</sub>S y estas concentraciones se encuentran muy por encima de las especificaciones para evitar la corrosión bajo tensión. Además, en las operaciones diarias, muchos pozos son sacados de producción o alineados, dependiendo de la demanda del mercado. Como consecuencia éstos se comportan de manera irregular debido al fluctuante volumen de crudo a tratar, dificultando la predicción de su comportamiento.

Por otro lado, en campo se observó la deposición de sólidos amarillentos en el interior de las líneas de flujo multifásico, los cuales producen una reducción del diámetro interno de las tuberías, pudiendo afectar el sistema de transmisión. Debido a la variabilidad de las condiciones del gas antes mencionadas, la dosis de secuestrante de H<sub>2</sub>S empleada no es la

óptima, siendo ésta, en la mayoría de los casos, mayor a la teórica recomendada. Por lo tanto, podría presentarse el arrastre de los secuestrantes líquidos y por ende posibles efectos sobre los procesos posteriores a su inyección. Aunado a esto, actualmente la planta de deshidratación de Anaco, presenta un alto consumo del agente deshidratante, lo que implica gastos operacionales innecesarios.

De acuerdo al problema planteado el objetivo general de esta investigación es estudiar el efecto del uso de secuestrantes líquidos de  $H_2S$  en sistemas de producción de crudo y gas natural, y su impacto sobre el proceso de deshidratación del gas natural. Para lograr dicho objetivo, se realizó un análisis de los datos operacionales obtenidos de Anaco, análisis químicos elementales (azufre, hidrógeno, nitrógeno, etc.), análisis termogravimétricos y análisis infrarrojo, con el fin de caracterizar los compuestos presentes en las líneas de producción de crudo y gas natural y de establecer criterios del desempeño de los secuestrantes. También se realizaron pruebas de laboratorio cuyo objetivo era evaluar la capacidad de adsorción del  $H_2S$  y la sinergia desde el punto de vista de eficiencia y velocidad de corrosión, del secuestrante aplicado en las líneas multifásicas y en las líneas de gas con los compuestos presentes en oleoducto y gasoducto, respectivamente.

Con los resultados obtenidos se concluyó que la aplicación de una dosis óptima de los secuestrantes, requiere de observaciones a escala operacional del comportamiento de las dosis empleadas de dichos secuestrantes para la remoción del  $H_2S$  hasta alcanzar los niveles deseados en su concentración. Además, se concluyó que las dosis no controladas de los secuestrantes líquidos promueven el arrastre de los mismos hasta los procesos ubicados aguas abajo de su inyección y la formación de sólidos, generados por los mecanismos de interacción de los secuestrantes líquidos y el  $H_2S$ , en los sistemas de producción. Sin embargo, dichos sólidos y las condiciones dadas en las líneas multifásicas generan una velocidad de corrosión que se encuentra muy por debajo de la máxima corrosión permisible (5mp/a) y por ende no se requiere la inyección del inhibidor de corrosión. Además, se concluyó que los mecanismos de solubilización, hidrólisis, adsorción, absorción y reacción química, intervienen en la remoción de  $H_2S$ . Por otro lado, en las líneas multifásicas la presencia de agua, condensado, inhibidor y su mezcla, ayudan a la remoción de  $H_2S$  producida por el secuestrante usado en dichas instalaciones y en las líneas de gas el agua también promueve la remoción del  $H_2S$ . Adicionalmente, se determinó que la presencia de  $CO_2$  en las líneas, cambia el mecanismo de remoción de  $H_2S$ . En referencia al proceso de deshidratación, se concluyó que el arrastre de los secuestrantes hasta el sistema de deshidratación, es el posible responsable del alto consumo de glicol en dicha planta.

Finalmente, con la realización de este trabajo se recomendó una reingeniería de la infraestructura actual, a fin de garantizar una separación eficiente en los sistemas multifásico y de gas, que promueva el desecho de los secuestrantes líquidos en la fase acuosa. Además, se recomendó realizar pruebas de laboratorio a los compuestos empleados en campo para la remoción del  $H_2S$ , antes de ser aplicados a escala operacional.

Caracas, Octubre de 2004.

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Andreína María Gonzalez Mata, titulado:

**“Efecto del uso de secuestrantes líquidos para la remoción de H<sub>2</sub>S en sistemas de producción de crudo y gas natural”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducentes al Título de Ingeniero Químico y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Wadou Baré

Jurado



Prof. Francisco Yáñez

Jurado



Prof. Samir Marzuka

Tutor académico



Lic. Milagros Méndez

Tutora industrial



Dr. Alfredo Vilorio

Tutor industrial

*A todos aquellos que de alguna forma  
me han hecho crecer*

*“Ante el hombre que sabe hacia donde quiere ir, el mundo se aparta para  
dejarle paso”*

*Anónimo*

## AGRADECIMIENTOS

*A la Universidad Central de Venezuela, porque más que una casa de estudios es el lugar donde conocí a un mundo totalmente nuevo y reconfortante a mis ojos...*

*A mi tutor Alfredo, por demostrarme que la pasión y el esfuerzo son los mejores consejos para alcanzar una meta...*

*A mi tutora Milagros, por su amistad y por enseñarme que la excelencia siempre viene acompañada de los pequeños detalles...*

*A mi tutor y profesor Samir, por su capacidad de hacernos entender sutilmente cualquier cosa...*

*A Alejandra, por su amistad y por darme un buen vistazo al mundo profesional...*

*A la familia Pedroza, por compartir tantos buenos momentos conmigo y tolerarme como una más de la familia...*

*A toda la familia Daza, en especial mi tío Joel y su pandilla, por recibirme siempre con los brazos abiertos y llenos de cariño...*

*A mis panas de la universidad: Jhessica, Carolina, Pedro, Malena, Benjamín, Oscar, Carol y Alejandro, por ser la mejor familia que pude escoger...*

*A los muchachos de Puerto Ordaz: Rhona, Luis, Aseret, Ricardo, José Vicente, José Francisco, Oscar, Jhoaidys y Asdrubal, el clan de todas las vacaciones...*

*A la familia Giambanco, por ofrecerme un segundo hogar...*

*A Vicente, por ser mi ángel, por darme el apoyo y el coraje para seguir adelante...*

*A Ramses, Endrina y Simón por ser mis cómplices y camaradas eternos...*

*A ti... porque apareciste en el momento oportuno...*

*A mis padres, por ser sencillamente los mejores del mundo y darme la libertad y la confianza que necesité para madurar y alcanzar mis metas...*

***Gracias al apoyo de todos ustedes, pude conseguir culminar la meta anhelada...***

## ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I.....	4
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS.....	5
1. UBICACIÓN GEOGRÁFICA DEL DISTRITO ANACO .....	5
2. ANÁLISIS DEL SISTEMA GASÍFERO DEL DISTRITO ANACO.....	6
2.1 Manejo de gas del Distrito Anaco .....	8
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	12
4. OBJETIVOS .....	15
5. ANTECEDENTES .....	16
CAPÍTULO II .....	20
MARCO TEÓRICO .....	21
1. GAS NATURAL .....	21
1.1 Cadena de negocio y aplicaciones del gas.....	21
1.2 Composición del gas natural .....	24
2. ACONDICIONAMIENTO DEL GAS NATURAL .....	25
2.1 Endulzamiento.....	26
2.2 Inyección de inhibidores de corrosión.....	30
2.3 Deshidratación.....	31
3. EL FENÓMENO DE CORROSIÓN .....	33
3.1 Corrosión por H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> .....	34
3.2 Efecto inhibidor de los hidrocarburos sobre la corrosión.....	37
4. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS SECUESTRANTES .....	39
4.1 Capacidad de adsorción de los secuestrantes .....	39

4.2	Factor GG .....	40
5.	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN A ESCALA DE LABORATORIO .....	41
5.1	Método gravimétrico o corrosión por pérdida de peso .....	41
5.2	Simulación de la velocidad de corrosión .....	42
CAPÍTULO III .....		45
MARCO EXPERIMENTAL .....		46
1.	PRUEBAS DE CAPACIDAD DE ADSORCIÓN .....	48
1.1	Descripción del equipo .....	48
1.2	Procedimiento experimental .....	50
1.3	Condición y programación de ensayos .....	51
2.	ENSAYOS DE PÉRDIDA DE PESO .....	53
2.1	Descripción de los materiales .....	53
2.2	Descripción del equipo .....	54
2.3	Procedimiento experimental .....	56
2.4	Condición y programación de los experimentos .....	58
3.	SIMULACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN .....	59
4.	ANÁLISIS QUÍMICOS .....	63
4.1	Porcentaje de azufre y nitrógeno .....	63
4.2	Análisis infrarrojo .....	64
4.3	Análisis termogravimétrico .....	65
CAPÍTULO IV .....		66
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....		67
1.	PROBLEMÁTICA OPERACIONAL DE LAS INSTALACIONES DE MANEJO DE LOS FLUIDOS DE PRODUCCIÓN EN EL DISTRITO ANACO .....	67
1.1	Composición del gas de Anaco .....	67
1.2	Remoción del H <sub>2</sub> S en función del consumo de secuestrante .....	70
1.3	Caracterización de los secuestrantes e inhibidor de corrosión .....	74

1.4	Caracterización del condensado del Distrito Anaco.....	80
1.5	Caracterización química de los sólidos encontrados en campo.....	82
1.6	Pérdida de espesor de las tuberías de Anaco.....	86
2.	ESTUDIO A ESCALA LABORATORIO .....	88
2.1	Capacidad de adsorción del secuestrante de las líneas de crudo .....	88
2.2	Proceso de corrosión.....	113
2.3	Capacidad de adsorción del secuestrante de las líneas de gas.....	119
2.4	Arrastre de los secuestrantes al sistema de deshidratación .....	126
	CONCLUSIONES.....	135
	RECOMENDACIONES .....	137
	BIBLIOGRAFÍA .....	139
	CÁLCULOS TIPO .....	143
	ANEXOS .....	155

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación geográfica de Anaco ..... 6

Figura 2. Campos de recolección de gas natural del Distrito Anaco..... 7

Figura 3. Cadena de valor del gas natural en el Distrito Anaco ..... 9

Figura 4. Esquema de inyección de tratamiento químico..... 13

Figura 5. Sólidos encontrados en la línea de flujo multifásico del pozo en estudio del Distrito Anaco..... 14

Figura 6. Capacidades de adsorción de 120 psig de H<sub>2</sub>S en un ensayo a 40°C en método estacionario..... 18

Figura 7. Esquema de inyección del producto 1 y 2..... 19

Figura 8. Cadena de valor del negocio del gas ..... 22

Figura 9. Usos del gas natural en Venezuela..... 23

Figura 10. Reacción de secuestro de H<sub>2</sub>S por triazina..... 28

Figura 11. Métodos de aplicación de secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S en campo ..... 29

Figura 12. Sistema de deshidratación con trietilenglicol..... 32

Figura 13. Montaje para ensayo de capacidad de adsorción ..... 49

Figura 14. Probetas utilizadas para ensayos de pérdida de peso. .... 54

Figura 15. Autoclave (a) y porta probetas (b) de los ensayos de pérdida de peso ..... 55

Figura 16. Curva de decapado de los cupones de acero 5LB. .... 57

Figura 17. Interfaz principal de “PREDICT 3.0” ..... 60

Figura 18. Ventana del modelaje de flujo de “PREDICT 3.0” ..... 60

Figura 19. Ventana de datos para predecir el perfil de corrosión (PREDICT 3.0) ..... 62

Figura 20. Variación de la inyección de SEC A en líneas de crudo del Distrito Anaco ..... 72

Figura 21. Variación de la inyección de SEC B en líneas de gas del Distrito Anaco ..... 73

Figura 22. Espectro de infrarrojo del secuestrante SEC A ..... 76

Figura 23. Espectro de infrarrojo del secuestrante SEC B ..... 77

Figura 24. Termograma del secuestrante SEC A y el secuestrante SEC B ..... 79

Figura 25. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC A.....	89
Figura 26. Esquema de remoción del H <sub>2</sub> S.....	90
Figura 27. Perfil de remoción del H <sub>2</sub> S del agua y el secuestrante SEC A.....	92
Figura 28. Logaritmo de la relación de la concentración de triazina inicial con la concentración de la triazina en función del tiempo del secuestrante SEC A....	96
Figura 29. Perfil de remoción del H <sub>2</sub> S del secuestrante SEC A en presencia de condensado, agua y su mezcla (120 psig de H <sub>2</sub> S y 70°C) .....	97
Figura 30. Perfil de remoción del H <sub>2</sub> S del inhibidor de corrosión y del secuestrante SEC A en presencia del inhibidor (120 psig de H <sub>2</sub> S y 70°C).....	99
Figura 31. Perfil de remoción del H <sub>2</sub> S del secuestrante SEC A en presencia del agua, condensado e inhibidor (120 psig de H <sub>2</sub> S y 70°C).....	101
Figura 32. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC A con reinyección de H <sub>2</sub> S (120 psig de H <sub>2</sub> S y 70°C).....	103
Figura 33. Factor GG de la remoción del H <sub>2</sub> S (120 psig de H <sub>2</sub> S; 70°C).....	104
Figura 34. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC A.....	108
Figura 35. Perfil de remoción del H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> del secuestrante SEC A en presencia de condensado, agua y su mezcla (120 psig de CO <sub>2</sub> ; 0,725 psig de H <sub>2</sub> S y 70°C).....	109
Figura 36. Perfil de remoción del H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> del secuestrante SEC A en presencia del inhibidor y los compuestos de las líneas multifásicas .....	111
Figura 37. Velocidad de corrosión en probetas de Acero 5LB .....	114
Figura 38. Perfil de la corrosión en las líneas multifásicas .....	118
Figura 39. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión.....	119
Figura 40. Inyección del secuestrante SEC B en las líneas de gas.....	120
Figura 41. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC B.....	121
Figura 42. Perfil de remoción del H <sub>2</sub> S del secuestrante SEC B en presencia de agua (120 psig de H <sub>2</sub> S y 40°C) .....	122
Figura 43. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC B con reinyección de H <sub>2</sub> S (120 psig de H <sub>2</sub> S y 40°C).....	123
Figura 44. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC B.....	125

Figura 45. Arrastre de los secuestrantes SEC A y SEC B.....	127
Figura 46. Remoción de H <sub>2</sub> S del secuestrante SEC A por el método estacionario y no estacionario (120 psig de H <sub>2</sub> S; 70°C).....	128
Figura 47. Remoción de H <sub>2</sub> S del secuestrante SEC B por el método estacionario y no estacionario (120 psig de H <sub>2</sub> S; 40°C).....	129
Figura 48. Perfil de remoción de gases ácidos del secuestrante SEC B en presencia de los productos de reacción del SEC A (96 psig de CO <sub>2</sub> ; 0,228 psig de H <sub>2</sub> S y 40°C).....	131
Figura 49. Perfil de remoción del H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> de los secuestrantes SEC A y SEC B y su mezcla (96 psig de CO <sub>2</sub> ; 0,228 psig de H <sub>2</sub> S y 40°C).....	133
Figura 50. Perfil de remoción de H <sub>2</sub> S del trietilenglicol en presencia de los productos de reacción de los secuestrantes SEC A y SEC B (120 psig H <sub>2</sub> S y 40°C).....	134

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones del gas del Distrito Anaco .....	10
Tabla 2. Componentes del gas natural.....	24
Tabla 3. Factor GG para cada tipo de reacción .....	41
Tabla 4. Características fisicoquímicas de los secuestrantes.....	46
Tabla 5. Características fisicoquímicas del inhibidor de corrosión.....	47
Tabla 6. Intervalo de medición y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura.....	50
Tabla 7. Pruebas de adsorción a 70°C para las líneas de crudo .....	52
Tabla 8. Pruebas de adsorción a 40°C para las líneas gas .....	52
Tabla 9. Composición química del acero al carbono API 5LB.....	53
Tabla 10. Ensayos de pérdida de peso en mezcla de agua y condensado.....	58
Tabla 11. Composición promedio del gas del Distrito Anaco.....	68
Tabla 12. Composición del secuestrante SEC A .....	75
Tabla 13. Composición del secuestrante SEC B .....	76
Tabla 14. Propiedades del inhibidor de corrosión empleado en Anaco .....	79
Tabla 15. Caracterización del condensado .....	81
Tabla 16. Análisis elemental de los sólidos encontrados en la probeta de resistencia eléctrica y el cupón de corrosión. ....	83
Tabla 17. Pérdida de masa a 90°C de los compuestos presentes en las líneas multifásicas.....	86
Tabla 18. Comparación de las constantes de Henry obtenidas para el agua y el secuestrante SEC A.....	93
Tabla 19. Constante de la reacción de hidrólisis .....	95
Tabla 20. Cantidad de nitrógeno del secuestrante SEC A en el agua y condensado.....	98
Tabla 21. Remoción de H <sub>2</sub> S en los ensayos de capacidad de adsorción bajo una atmósfera de 120 psig de H <sub>2</sub> S y 70°C.....	102

Tabla 22. Factor GG de los sólidos encontrados en campo..... 106

Tabla 23. Remoción de gases ácidos en los ensayos de capacidad de adsorción bajo una atmósfera de 120 psig de CO<sub>2</sub> y 0,725 psig de H<sub>2</sub>S a 70°C..... 112

Tabla 24. Resultados de los ensayos de adsorción del secuestrante SEC A bajo distintas atmósferas ..... 113

Tabla 25. Resultados de los ensayos de adsorción del secuestrante SEC B bajo distintas atmósferas ..... 126

Tabla 26. Capacidad de adsorción de los secuestrantes para el método estacionario y no estacionario ..... 130

ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>% p/p</b>	Porcentaje peso - peso	<b>CA<sub>R</sub></b>	Capacidad de adsorción remanente
<b>%N<sub>react</sub></b>	Porcentaje de nitrógeno en el reactivo	<b>Cond</b>	Condensado
<b>%S<sub>prod</sub></b>	Porcentaje de azufre en el producto	<b>dP</b>	Diferencial de presión
<b>Ø ó D</b>	Diámetro	<b>dP<sub>j</sub>/dt<sub>j</sub></b>	Velocidad de remoción de los gases ácidos
<b>ρ<sub>a</sub></b>	Densidad del acero al carbono 5LB	<b>D<sub>sa</sub></b>	Dosis del secuestrante A
<b>[CO<sub>2</sub>]<sub>aq</sub></b>	Concentración de CO <sub>2</sub> en la fase acuosa	<b>D<sub>sb</sub></b>	Dosis del secuestrante B
<b>[H<sup>+</sup>]</b>	Concentración de los protones	<b>dT</b>	Diferencial de temperatura
<b>[H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]</b>	Concentración de ácido carbónico	<b>DTG</b>	Derivada del termograma
<b>[H<sub>2</sub>S]</b>	Concentración del ácido sulfídrico	<b>e</b>	Espesor
<b>[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	Concentración de los iones bicarbonatos en solución	<b>Fc</b>	Factor de conversión
<b>[T]</b>	Concentración de la triazina	<b>FUV</b>	Fluorescencia ultravioleta
<b>°API</b>	Gravedad definida por American Petroleum Institute	<b>g</b>	Gramos
<b>5LB</b>	Acero al carbono 5L grado B	<b>gal</b>	Galón
<b>A<sub>p</sub></b>	Área expuesta de la probeta	<b>GG</b>	Factor GG
<b>BTU</b>	Unidades térmicas británicas	<b>GNC</b>	Gas Natural Comprimido
<b>CA</b>	Capacidad de adsorción	<b>GNL</b>	Gas Natural Licuado
<b>CA<sub>e</sub></b>	Capacidad de adsorción – método estacionario	<b>GOES</b>	Gas original en sitio
<b>CA<sub>n</sub></b>	Capacidad de adsorción – método no estacionario	<b>GPD</b>	Galones por día
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono	<b>GPM</b>	Galones por mil pies cúbicos
		<b>H</b>	Constante de Henry
		<b>h</b>	Horas
		<b>H<sub>2</sub>S</b>	Sulfuro de hidrógeno
		<b>H<sub>CO2</sub></b>	Constante de Henry para el CO <sub>2</sub>
		<b>Inh</b>	Inhibidor de corrosión
		<b>IR</b>	Infrarrojo

<b>K</b>	Constante cinética global de la reacción	<b>Nagua</b>	Moles de agua
<b>Ka(t)</b>	Constante de acidez en función del tiempo	<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>Kr</b>	Coefficiente de reparto	<b>Nd</b>	No detectado
<b>L<sub>p</sub></b>	Largo de la probeta de corrosión	<b>N-H</b>	Grupo amino
<b>Lt</b>	Longitud de tubería	<b>NH<sub>2</sub>S<sub>0</sub></b>	Moles de H <sub>2</sub> S en el gas en el primer instante
<b>L</b>	Litros	<b>NH<sub>2</sub>S<sub>i</sub></b>	Moles de H <sub>2</sub> S en el gas en el instante “i”
<b>lbH<sub>2</sub>O/</b>	Libras de agua por millón de pies cúbicos normales de gas diarios	<b>Nliq</b>	Moles del H <sub>2</sub> S en la fase líquida
<b>MMPCND</b>		<b>OH</b>	Grupo hidroxilo
<b>lbs</b>	Libras	<b>P</b>	Presión atmosférica
<b>LGN</b>	Líquido de gas natural	<b>PCAD</b>	Pies cúbicos de agua diarios
<b>LGN</b>	Líquidos del gas natural	<b>PCCD</b>	Pies cúbicos de condensado diarios
<b>Lt</b>	Longitud de tubería	<b>PCGD</b>	Pies cúbicos de gas diarios
<b>m</b>	Metros	<b>PCN</b>	Pies cúbicos normales
<b>M</b>	Peso molecular	<b>P<sub>CO2</sub></b>	Presión parcial de CO <sub>2</sub>
<b>MEA</b>	Monoetanolamina	<b>Pf</b>	Presión final
<b>min</b>	Minutos	<b>Pfi</b>	Peso final del cupón de corrosión
<b>mL</b>	Mililitros	<b>PGA</b>	Proyecto Gas Anaco
<b>MMPCGD</b>	Millones de pies cúbicos de gas diario	<b>pH</b>	Unidad de acidez o alcalinidad
<b>MMPCND</b>	Millones de pies cúbicos normales de gas diario	<b>P<sub>H2S</sub></b>	Presión absoluta del ensayo de capacidad de adsorción en el instante “i”
<b>moH<sub>2</sub>S</b>	Masa inicial de H <sub>2</sub> S	<b>Pi</b>	Peso inicial del cupón de corrosión
<b>mol</b>	Moles	<b>PID</b>	Proporcional Integral Derivativo
<b>mp/a</b>	Milésima de pulgada por año	<b>Pm</b>	Pérdida de masa
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno	<b>PNA</b>	Parafinas, naftenos y aromáticos
<b>N<sub>A</sub></b>	Moles de aire en el autoclave		
<b>NACE</b>	National Association of Corrosion Engineers		
<b>NaCl</b>	Cloruro de sodio		

<b>Po</b>	Presión parcial absoluta inicial de H <sub>2</sub> S	<b>Xi</b>	Composición molar del H <sub>2</sub> S en la fase líquida en el tiempo “i”
<b>ppm</b>	Partes por millón		
<b>psia</b>	Libras por pulgadas cuadradas absolutas	<b>Zf</b>	Factor de compresibilidad final
<b>psig</b>	Libras por pulgadas cuadradas manométricas	<b>Zo</b>	Factor de compresibilidad inicial
<b>R</b>	Constante universal de los gases	<b>ΔP</b>	Caída de presión
<b>Re</b>	Remoción		
<b>Rg</b>	Remoción de gases ácidos		
<b>R<sub>H2S</sub></b>	Remoción de H <sub>2</sub> S		
<b>Rp</b>	Resistencia a la polarización		
<b>RSH</b>	Mercaptanos		
<b>RSJ</b>	Planta de refrigeración de San Joaquín		
<b>S</b>	Azufre		
<b>s</b>	Segundos		
<b>t</b>	Tiempo		
<b>T</b>	Temperatura		
<b>TEG</b>	Trietilenglicol		
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico		
<b>Tr</b>	Trasmittancia		
<b>V</b>	Volumen del gas		
<b>Vaut</b>	Volumen del autoclave		
<b>Vcor</b>	Velocidad de corrosión		
<b>Vr</b>	Velocidad de remoción de los gases ácidos		
<b>vsec</b>	Volumen del secuestrante		
<b>w</b>	Ancho de la probeta de corrosión		
<b>Yi</b>	Composición molar del H <sub>2</sub> S en el gas en el tiempo “i”		

## INTRODUCCIÓN

El gas natural es un recurso energético, de origen natural y fósil. Está compuesto por metano, etano e hidrocarburos más pesados, que se emplean como combustible doméstico e industrial y como materia prima en la industria petroquímica.

En los últimos años, la industria petrolera ha recurrido a la tecnología para adaptar el gas natural a su uso final. A tal efecto, se ha requerido de ciertos procesos de tratamiento y acondicionamiento del mismo para entregar el gas bajo especificaciones del sector industrial, comercial y doméstico. Uno de los procesos de acondicionamiento, conocido como “Endulzamiento” remueve las impurezas ácidas como el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) mediante tecnologías que varían desde productos líquidos hasta sólidos, entre inyección directa hasta torres contactoras, según sea el volumen de gas a tratar y el contenido de  $H_2S$  a remover.

Una tecnología comúnmente utilizada para la remoción del  $H_2S$  en las corrientes de gas es la inyección en línea de secuestrantes líquidos. Esta tecnología se aplica en corrientes críticas, con un flujo de 40-60 MMPCND y una concentración menor que 100 ppm de sulfuro de hidrógeno. Paralelamente, para evitar la corrosión en las instalaciones de transmisión, se inyectan inhibidores de corrosión y procesos aguas abajo, encargados de mejorar la calidad del gas (aumentar su poder calorífico), utilizan Trietilenglicol para deshidratar el hidrocarburo hasta las especificaciones preestablecidas en cuanto al contenido de agua (6lb $H_2O$ /MMPCND).

PDVSA cuenta con varias zonas productoras de gas a lo largo y ancho del territorio nacional, pero el Distrito Anaco presenta una particularidad que lo destaca de otras zonas y lo hace más propenso a problemas operacionales, y es que este Distrito se diseñó inicialmente como un área productora de crudo, pero con el tiempo la producción de petróleo comenzó a disminuir, mientras que la de gas aumentaba significativamente. Esto

hizo que la relación gas/crudo creciera constantemente, a tal punto que, actualmente, Anaco es una zona productora de gas.

En vista de que no fue diseñada para el manejo y acondicionamiento de gas, la infraestructura actual no cuenta con sistemas óptimos para tratar el gas, por el contrario las medidas aplicadas han sido imprevistas y se ven direccionadas por efectos de infraestructura mas que por estudios de tecnologías óptimas. En la actualidad, se han encontrado pozos con hasta 500 ppm de H<sub>2</sub>S en la composición del gas natural de este Distrito y, debido a la tecnología disponible, no se ha podido controlar la remoción del sulfuro de hidrógeno, observándose un comportamiento aleatorio de la remoción del H<sub>2</sub>S en función de la dosis empleada de secuestrantes. Adicionalmente, en los procesos aguas abajo, se encontró una gran deposición de sólidos amarillentos en el interior de las líneas multifásicas, que pudieran estar afectando el sistema de transmisión. Por otro lado, la planta de deshidratación ubicada en el Distrito Anaco presenta un alto consumo del agente deshidratante, así como el arrastre de sólidos y líquidos.

De acuerdo a los problemas operacionales descritos, se propone el desarrollo de una estrategia de análisis basada en observaciones de datos reales de campo en cuanto a la inyección de secuestrantes, pruebas de laboratorio, las cuales abarcan ensayos de capacidad de adsorción, ensayos de pérdida de peso y caracterización fisicoquímica de los tratamientos químicos empleados en Anaco, y la simulación de las condiciones dadas en las líneas multifásicas. Dicha estrategia, permitirá el estudio de la integridad de las instalaciones, el comportamiento y la eficiencia de los tratamientos químicos empleados en el Distrito Anaco para el endulzamiento del gas natural, así como la determinación de la velocidad de corrosión generada en sus instalaciones.

Además, se esclarecerán los mecanismos de remoción del H<sub>2</sub>S y mezcla de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> (relación campo) por parte de los secuestrantes, y se estudiará el efecto de su arrastre sobre el proceso de deshidratación del gas natural.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de las observaciones operacionales, ensayos de laboratorio y simulación de la velocidad de corrosión, así como la discusión de los mismos, las conclusiones y recomendaciones derivadas de su realización.

# *CAPÍTULO I*

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS**

A continuación, se señalan los factores que determinaron la realización de esta investigación. Cabe destacar, que dicho estudio surge de los problemas operacionales presentados en el sistema de producción y manejo de crudo y gas del Distrito Anaco.

### **1. UBICACIÓN GEOGRÁFICA DEL DISTRITO ANACO**

Anaco es la capital del Municipio Anaco del Estado Anzoátegui y se encuentra ubicado en la región central de los Llanos Orientales en una posición céntrica con respecto al Estado Anzoátegui y representa una de las zonas gasíferas más importantes del territorio venezolano. En el marco de la región oriental, posee una situación privilegiada ya que puede conectarse fácilmente con ciudades importantes dentro de la geografía nacional, como: Barcelona, Puerto La Cruz, Maturín, Ciudad Bolívar, Valle de la Pascua y Caracas.

En la Figura 1, se observa que la posición geográfica de Anaco le permite una fácil comunicación con las ciudades antes mencionadas. Además, Anaco figura dentro del Estado Anzoátegui, conjuntamente con el Estado Monagas, como punto geográfico resaltante en el eje de las actividades petroleras que se realizan entre Puerto La Cruz, Anaco, El Tigre, San Tomé y Maturín<sup>1</sup>. Esta región, posee una extensión de 13400 Km<sup>2</sup> de los cuales el 24% lo ocupa la infraestructura instalada para la explotación del gas natural.

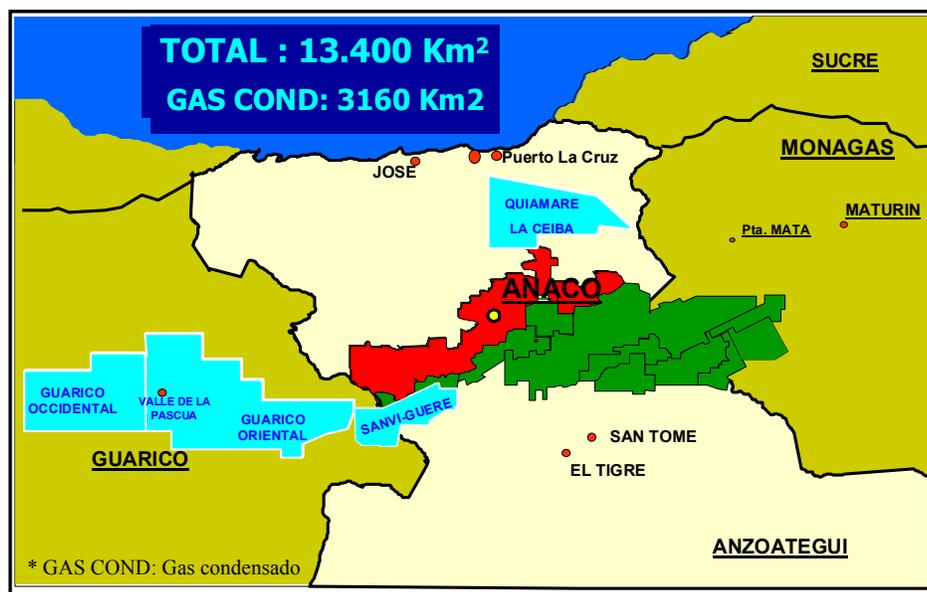


Figura 1. Ubicación geográfica de Anaco

## 2. ANÁLISIS DEL SISTEMA GASÍFERO DEL DISTRITO ANACO

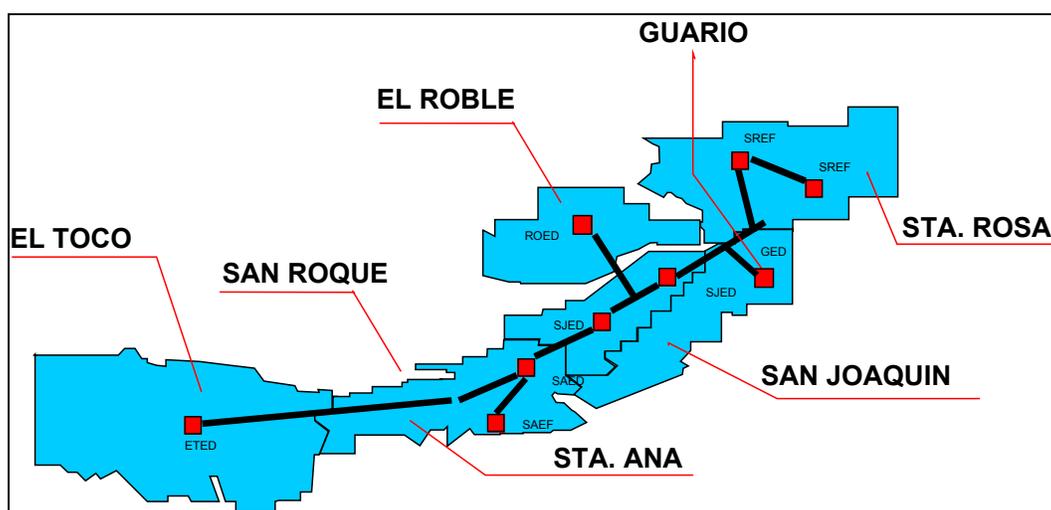
PDVSA cuenta con varias zonas productoras de gas a lo largo y ancho del territorio nacional. El Distrito Anaco, que inicialmente era un área productora de crudo, actualmente, es una zona principalmente destinada a la producción de gas.

La capacidad de manejo de gas planificada en Anaco se ubica entre los 2000 y 3000 MMPCND que se destinarán al mercado interno, consumo doméstico e industrial, inyección en pozos, etc. Según estudios integrados, basados en sísmica 3D, esta zona cuenta con un volumen de Gas Original en Sitio (GOES) de 39 MMMMPCN, los cuales proporcionan una de las mayores fuentes de gas natural en el país.

En lo que se refiere a la infraestructura instalada del Distrito Anaco (3160 Km<sup>2</sup>), este cuenta con distintos campos de recolección distribuidos a lo largo de su territorio, las

estaciones son: El Toco, en el que 82% lo comprende el gas original en sitio en comparación los yacimientos de crudo, Santa Ana con un 74%, San Roque, El Roble y San Joaquín con un 64%, Guarío y por último Santa Rosa con un 40% de gas original en sitio.

En la Figura 2, se presentan los campos de recolección instalados en el Distrito Anaco. Dichos campos presentan un sistema disperso en cuanto a los niveles de segregación, es decir, cada campo posee distintas presiones de producción.



**Figura 2. Campos de recolección de gas natural del Distrito Anaco**

Existe un proyecto (Proyecto Gas Anaco: PGA) de instalación de una red que permita que los campos del Distrito Anaco optimicen el manejo de gas. Por lo tanto, se plantea una reingeniería de las instalaciones de superficie que permita la implantación de múltiples de segregación que estén acoplados a todo el sistema de tuberías que conforman los campos de explotación del Distrito Anaco. Una vez alcanzado este proyecto, se pretende producir un volumen de gas de 2800 MMPCND aproximadamente para el año 2009.

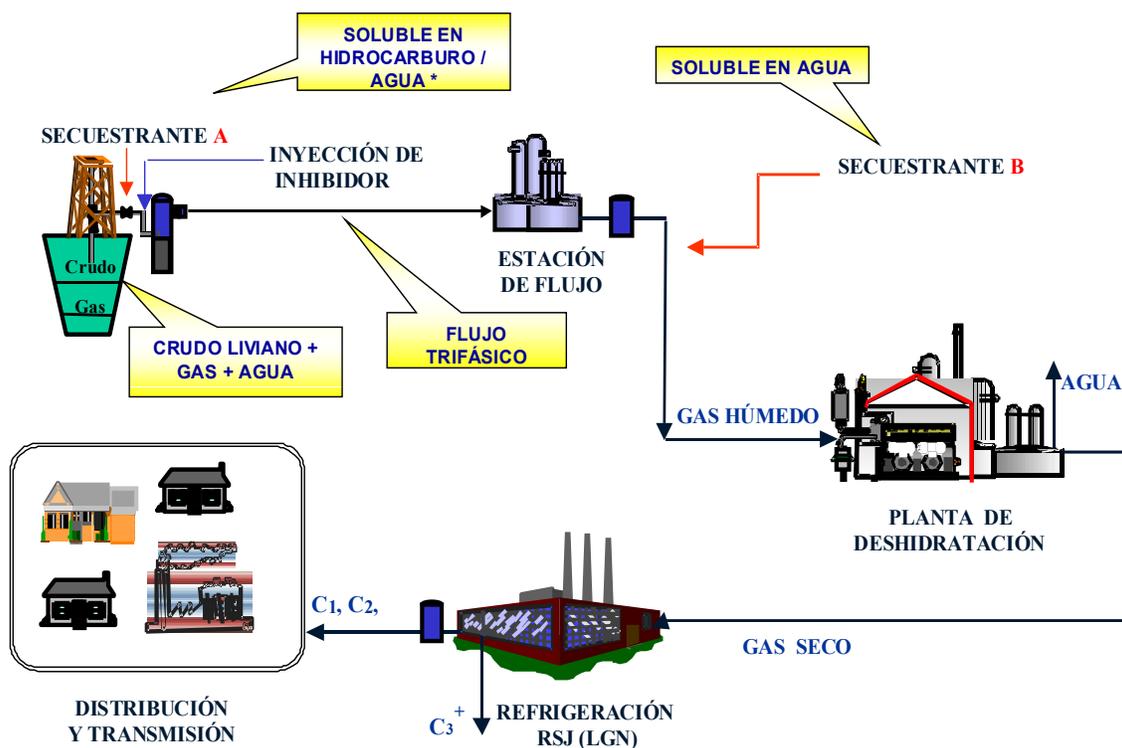
## 2.1 Manejo de gas del Distrito Anaco

El crudo y condensado proveniente de cabezal de pozo, junto con el gas asociado tienen aproximadamente una concentración de 480-500 ppm de H<sub>2</sub>S y un 8% de CO<sub>2</sub> (Tabla 1)

Debido al carácter corrosivo de estos gases, dichas concentraciones representan un riesgo a la integridad de la infraestructura instalada para su transmisión. La práctica empleada actualmente para minimizar el impacto ocasionado por el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S es una inyección a la altura del cabezal de pozo, de un secuestrante de H<sub>2</sub>S para flujos multifásicos, identificado en este estudio como “SEC A”, con el cual la concentración de H<sub>2</sub>S disminuye desde 500 ppm hasta 300 ppm.

Después que el gas ha sido separado del crudo, la concentración de H<sub>2</sub>S en gasoducto es de 190 ppm y 8% de CO<sub>2</sub>, es por ello que se hace necesaria una segunda inyección de secuestrante con la diferencia de que este es apto para líneas de gas (secuestrante SEC B), de esta forma la concentración de H<sub>2</sub>S es reducida finalmente hasta 8ppm, siendo esta la concentración máxima permisible para transmisión del gas según la norma COVENIN 3568-1:2000<sup>2</sup>.

En la Figura 3, se presenta un esquema simplificado de la cadena de valor del gas, en la que se muestra el proceso de acondicionamiento del gas en el Distrito Anaco<sup>3</sup>.



\*Ha sido usado secuestrante soluble en agua o hidrocarburos para las líneas multifásicas

**Figura 3. Cadena de valor del gas natural en el Distrito Anaco**

En la Tabla 1, se presentan las condiciones del gas en la línea de flujo multifásico (adyacencias del cabezal de pozo) y en la línea de gas, así como la dosis promedio de secuestrante e inhibidor de corrosión inyectada en cada una de las líneas.

En dicha tabla, es posible observar que la concentración inicial de  $H_2S$  en la línea de crudo varía desde 480 hasta 500 ppm de  $H_2S$ , siendo esta mayor a la requerida (0,05 psig de  $H_2S$ ) para evitar la corrosión bajo tensión, según “National Association of Corrosion Engineers (NACE)”<sup>4</sup>.

En la línea de gas, la concentración de  $H_2S$  disminuye notablemente como consecuencia del tratamiento químico al cual es sometido el gas (inyección de secuestrante e inhibidores de corrosión)

**Tabla 1. Condiciones del gas del Distrito Anaco**

<i>Condiciones</i>	<i>Cabezal de pozo</i>	<i>Gasoducto</i>
<i>[H<sub>2</sub>S] inicial (ppm)</i>	480-500	190
<i>[H<sub>2</sub>S] final (ppm)</i>	300 (múltiple)	8 (venta)
<i>%CO<sub>2</sub></i>	8.0	8.0
<i>Temperatura (°C)</i>	70	40
<i>Presión (psig)</i>	1570-1500	1200
<i>Dosis de Secuestrante de H<sub>2</sub>S (GPD)</i>	SEC A = 130	SEC B = 315
<i>Dosis del Inhibidor de corrosión (GPD)</i>	3.5	-

Fuente: PDVSA-Anaco, febrero 2004.

Seguidamente, se presenta un análisis detallado de las instalaciones de manejo de crudo y gas en el Distrito Anaco.

**a) Transporte de crudo:**

Las líneas de producción transportan los fluidos de producción hasta la estación de flujo, donde se realiza la separación del crudo, gas y agua. Estas líneas, generalmente, están construidas en aceros al carbono y se protegen de la corrosión mediante la inyección de inhibidores.

En la estación de flujo ocurre la separación de las fases presentes en los fluidos de producción. El crudo/agua y gas son separados en varias etapas de alta y baja presión. Posteriormente el crudo y gas son transportados a través de oleoductos y gasoductos hasta los lugares de almacenamiento o distribución.

En el oleoducto se transporta crudo y agua, esta mezcla generalmente es transmitida en condiciones de flujo estancado o disperso.

Para cada una de estas condiciones el mecanismo de la corrosión por CO<sub>2</sub> es diferente<sup>5</sup>. En sistemas de hidrocarburo y agua expuestos a flujo turbulento se forma dispersión, para bajo contenido de agua el hidrocarburo es la fase continua, mientras que

para contenido de agua entre 40 y 60% la fase continua es el agua. En flujo disperso, es importante conocer la influencia que ejerce el tipo de hidrocarburo (propiedades físicas o químicas) sobre la velocidad de corrosión por CO<sub>2</sub>. Especial énfasis debe ser realizado sobre las propiedades interfaciales y la dinámica de flujo, ya que ellas determinarán cual de los fluidos tiene mayor afinidad con el metal, la protección contra la corrosión se obtendrá únicamente, si es el hidrocarburo quien humecta la pared del tubo<sup>5</sup>.

En condiciones estancadas, las fases hidrocarburo/agua se separan y crean situaciones críticas bajo el punto de vista de corrosión. El deterioro por corrosión en estas áreas, estará relacionado con la persistencia de la película de hidrocarburo, en estos casos se recomienda la aplicación de inhibidores solubles en crudo y dispersibles en agua<sup>5</sup>.

***b) Transporte de gas:***

La corriente de gas separada, se encuentra saturada en vapor de agua a las condiciones de presión y temperatura de la última etapa de separación. Posteriormente el gas es enviado para cumplir con los procesos de inyección para levantamiento artificial de pozos, extracción, fraccionamiento y mercado interno.

La presencia de agua de saturación y de compuestos ácidos (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) obligan a condicionar la corriente de gas para prevenir los problemas de corrosión, conservar el poder calorífico del gas y disminuir su poder tóxico. Dos alternativas son aplicadas en esta etapa: endulzamiento y deshidratación del gas natural.

El gas transportado finalmente, será un gas despojado de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> hasta a los niveles ajustados de acuerdo a su uso. Todos estos tratamientos del gas son en muchos casos utilizados simultáneamente para lograr una calidad de gas requerida y para prevenir fallas. Por esta razón, es un requisito indispensable que los distintos tratamientos aplicados sean compatibles. Ello puede verificarse si los productos a ser inyectados son evaluados tanto para la función por la cual fueron seleccionados como para su desempeño y su interferencia o compatibilidad con los otros productos<sup>5</sup>.

### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Recientemente, en el Distrito Anaco, se han encontrado pozos con hasta 500 ppm de H<sub>2</sub>S en la composición del gas natural. En vista de que Anaco no era un área productora diseñada para el manejo y acondicionamiento de gas, el tratamiento ha sido aplicado, como una medida de control a corto plazo, es decir, se ve limitado por efectos de infraestructura. Por otro lado, como medida a mediano/largo plazo se propone el estudio de tecnologías óptimas para el acondicionamiento del gas natural en dicha zona.

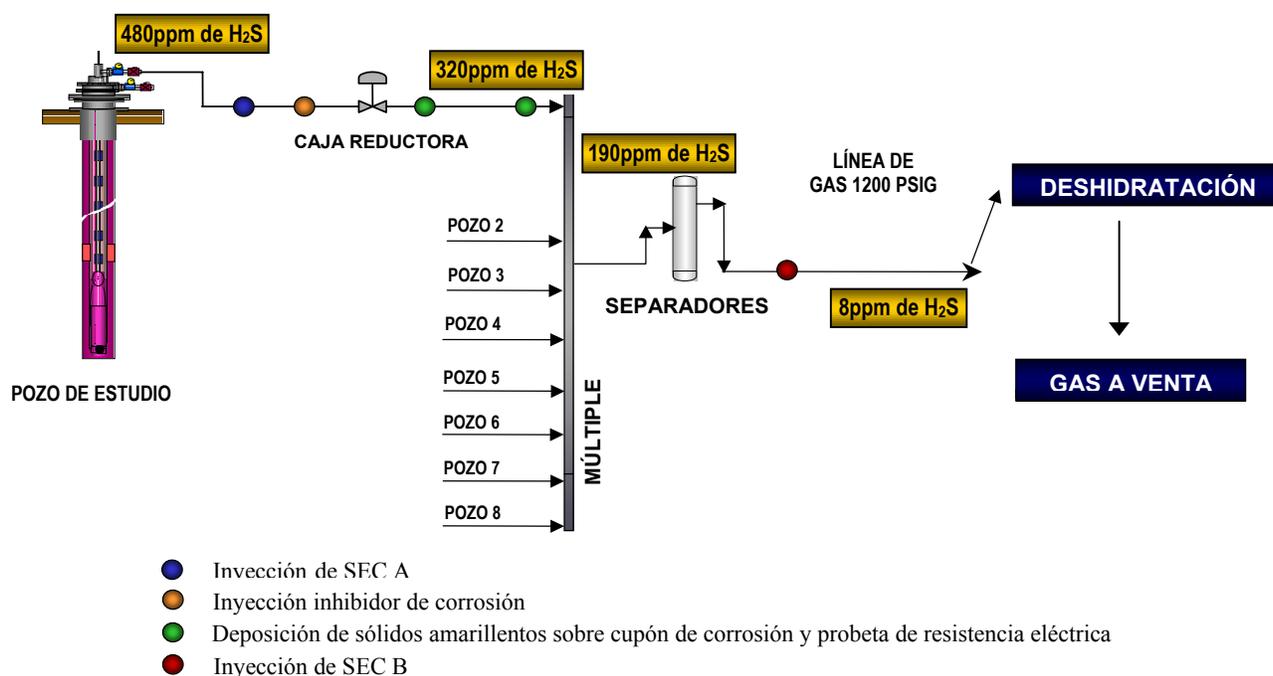
Entonces, como medida preventiva, la remoción de este gas ácido se realiza actualmente mediante la inyección de secuestrantes líquidos, uno soluble en fase orgánica para el caso de las líneas multifásicas y otro soluble en fase acuosa para el caso de las líneas de gas. Paralelamente, para el control de la corrosión, se inyecta un inhibidor filmico, entre los puntos de inyección de los secuestrantes. Posteriormente, el gas es llevado a una planta deshidratadora, cuyo agente deshidratante es el trietilenglicol (Figura 4)

El empleo de los secuestrantes líquidos para las corrientes de crudo/gas puede presentar un comportamiento inestable<sup>14</sup>. Además, en las operaciones de la producción de crudo, muchos pozos son sacados de producción o alineados, dependiendo de la demanda del mercado. Esto trae como consecuencia que siendo fija la dosis de secuestrantes de H<sub>2</sub>S, éstos se comporten de manera irregular debido al fluctuante volumen de crudo a tratar, dificultando la predicción de su efecto sobre el sistema de producción de crudo y gas natural.

Por otro lado, con el fin de registrar la corrosión, el personal operativo de la planta Anaco colocó probetas de resistencia eléctrica y cupones de corrosión en las líneas de crudo<sup>6</sup>. Posteriormente, éstos se retiraron de las tuberías y presentaron deposición de sólidos amarillentos sobre ellos. Además, se hizo un desacople de la tubería en las líneas multifásicas y se encontró una gran deposición de sólidos en el interior de las mismas, los

cuales pudieran estar relacionados con los sólidos observados en las probetas y los cupones antes mencionados.

Seguidamente, en la Figura 4, se muestra un esquema de inyección del tratamiento químico aplicado en Anaco, en el cual se presenta la ubicación de las probetas de resistencia eléctrica y los cupones de corrosión. Además, en la Figura 5, se muestran los sólidos encontrados en las líneas multifásicas de la planta del Distrito Anaco.



**Figura 4. Esquema de inyección de tratamiento químico**

La imagen presentada en la Figura 5 se tomó al realizar el desacople de la tubería, durante el desacople de la línea de flujo del pozo en estudio, a la altura de la válvula de la línea de flujo. Como se puede observar, existe una reducción del diámetro interno, además se evidencia que el problema de solidificación en la tubería no solo se ubica en los puntos donde se encuentran instalados el cupón y la probeta sino a lo largo del sistema.

Por lo tanto, la problemática consiste en determinar las causas que pudieran producir dichos sólidos y su efecto sobre el sistema aguas abajo, es decir, en el múltiple de separación, separadores, gasoductos y planta de deshidratación. Además, se debe asegurar el flujo constante en el sistema de producción de crudo y gas natural, y la presencia de dichos sólidos producen una reducción considerable del diámetro de la tubería, pudiendo afectar el flujo requerido según los niveles de producción deseados.



Fuente: PDVSA-Anaco, febrero de 2004.

**Figura 5. Sólidos encontrados en la línea de flujo multifásico del pozo en estudio del Distrito Anaco**

Debido a la naturaleza de las operaciones de producción de crudo y gas, éstas son de carácter variante en cuanto a su volumen, concentraciones de  $H_2S$  y  $CO_2$  y el contenido de agua presente en el mismo. La variabilidad de las condiciones del gas, la dosis de secuestrante de  $H_2S$  empleada tiene que ser optimizada. Para el 97% de remoción de  $H_2S$  se requieren 20L de secuestrante por cada kilogramo de  $H_2S$  (2,4 gal de secuestrante por libra de  $H_2S$ )<sup>7</sup>, siendo la dosis de secuestrante empleada, en la mayoría de los casos, mayor a la teórica recomendada. Por lo tanto, podría presentarse el arrastre de los secuestrantes líquidos y por ende posibles efectos sobre los procesos ubicados aguas abajo de su inyección.

Aunado a esto, actualmente la planta de deshidratación ubicada en el Distrito Anaco presenta un alto consumo del agente deshidratante, trietilenglicol, (hasta 491% por encima del valor teórico), así como arrastre de sólidos y líquidos, los cuales pudieran afectar el desarrollo del proceso de deshidratación del gas natural, específicamente el desempeño y función de la torre contactora y regeneradora de glicol. Cabe destacar que la continua inyección de secuestrante líquido e inhibidores de corrosión en las estaciones de flujo, ubicadas aguas arriba de la planta de deshidratación, para el endulzamiento del gas y control de la corrosión respectivamente, pudieran formar parte de los factores que afectan el funcionamiento del proceso.

#### **4. OBJETIVOS**

Seguidamente se presentan los objetivos planteados en la realización de este proyecto.

##### **Objetivo general:**

Estudiar el comportamiento de los secuestrantes líquidos a base de triazinas, utilizados en la remoción de  $H_2S$  en sistemas de producción de crudo y gas, y su impacto en el proceso de deshidratación del gas natural.

##### **Objetivos específicos:**

- Establecer criterios del desempeño de los secuestrantes líquidos de  $H_2S$ , aplicados en el sistema de producción de crudo y gas natural del Distrito Anaco, con base en los datos operacionales.
- Estudiar la integridad de las instalaciones del Distrito Anaco, mediante los datos operacionales arrojados en el sistema de producción y la determinación de la

velocidad de corrosión en líneas de crudo, a través de análisis gravimétricos y el software de simulación de la velocidad de corrosión “PREDICT 3.0”.

- Estudiar la eficiencia de los secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S para las líneas de crudo y gas natural, bajo diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, mediante la determinación de sus capacidades de adsorción y el mecanismo representativo de cada sistema.
- Determinar las capacidades de remoción de H<sub>2</sub>S, de la mezcla de secuestrantes líquidos aplicados en líneas de crudo y gas, y sus respectivos productos de reacción, con el fin de establecer el efecto de su arrastre sobre el proceso de deshidratación del gas natural.

## 5. ANTECEDENTES

En la práctica común, el problema del secuestro de H<sub>2</sub>S y la inhibición de la corrosión en las líneas de producción y recolección de gas natural ha sido abordado con pruebas desde el punto de vista operacional y pruebas a escala de laboratorio, cuyos objetivos se basaron en definir un comportamiento del sistema de producción antes mencionado. A continuación, se presentan los antecedentes de este estudio, los cuales representan una base teórica y práctica a los estudios realizados en este trabajo.

Entonces, en referencia a los secuestrantes líquidos aplicados a las corrientes multifásicas, se realizó un estudio preliminar del endulzamiento de dichas corrientes<sup>14</sup>. Para ello, se escogió un pozo de la Faja del Orinoco y se aplicaron distintas dosis de secuestrante líquido durante tres días consecutivos. De este estudio se concluyó que la disminución de las concentraciones de H<sub>2</sub>S no tuvo un comportamiento definido de acuerdo con las dosificaciones usadas, las cuales se variaron desde 5,1 hasta 91 gal/día, por lo que se

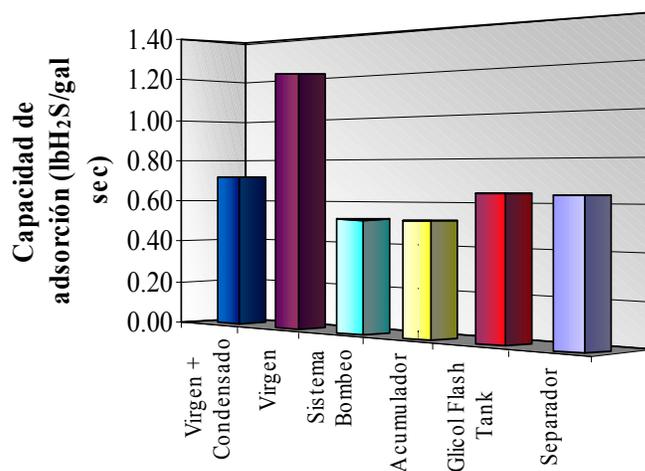
determinó que la efectividad de la remoción es dependiente de las condiciones encontradas en el pozo de estudio<sup>14</sup>.

Así mismo, se realizó una investigación previa<sup>26</sup> cuyo objetivo fue cuantificar el efecto que pueden proveer los hidrocarburos líquidos para aliviar las tasas de corrosión, enfocándose en la composición del hidrocarburo. Los experimentos se realizaron en autoclaves con sistema de agitación, en donde una mezcla de hidrocarburos líquidos con solución salina se saturó con CO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos a partir de técnicas electroquímicas, mostraron que mientras menor era el corte de agua en mezclas altamente dispersas con hidrocarburos líquidos, la corrosión es satisfactoriamente suprimida independientemente del tipo de hidrocarburos. Por otro lado, mientras mayor era el contenido de agua, la reducción de la tasa de corrosión es dependiente del tipo de hidrocarburo y en particular de su madurez en términos de la historia geológica del crudo con respecto al tiempo, temperatura y presión. Aparentemente, los crudos llamados “inmaduros” actúan como un inhibidor natural de la corrosión y su modo de acción esta todavía en investigación<sup>26</sup>.

En otros estudios<sup>11,17</sup>, se evaluó la compatibilidad de los secuestrantes de H<sub>2</sub>S con inhibidores para el control de la corrosión en corrientes de gas natural al norte de Monagas. Para ello, se realizaron pruebas de la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S en atmósferas de CO<sub>2</sub> relacionadas con la velocidad de corrosión sobre el acero al carbono 5LB, y se demostró que en ninguno de los ensayos realizados la presencia de secuestrante líquido afectaba la velocidad de corrosión de manera significativa sobre el acero. Cabe destacar, que los compuestos usados para el tratamiento químico del gas natural al norte de Monagas son de distinta naturaleza a los utilizados en el Distrito Anaco. Sin embargo, el comportamiento determinado y la metodología empleada en dicho estudio son de gran utilidad en lo que se refiere a las bases fundamentales para el estudio a realizar en este proyecto.

En cuanto a la deshidratación del gas natural, en un estudio anterior<sup>8</sup> se realizó un análisis de la presencia de secuestrantes en el sistema de glicol del Distrito Anaco,

encontrándose que las muestras del sistema de deshidratación (Figura 12) presentaron una capacidad de adsorción residual, lo cual se adjudicó a la presencia de secuestrante, debido a su posible arrastre. Además, la capacidad de adsorción residual fue prácticamente disminuyendo a lo largo del sistema de deshidratación, corroborando el arrastre de secuestrantes líquidos. En la Figura 6, se presentan los valores de capacidad de adsorción, obtenidos en dicho estudio, a lo largo del sistema de deshidratación con TEG.

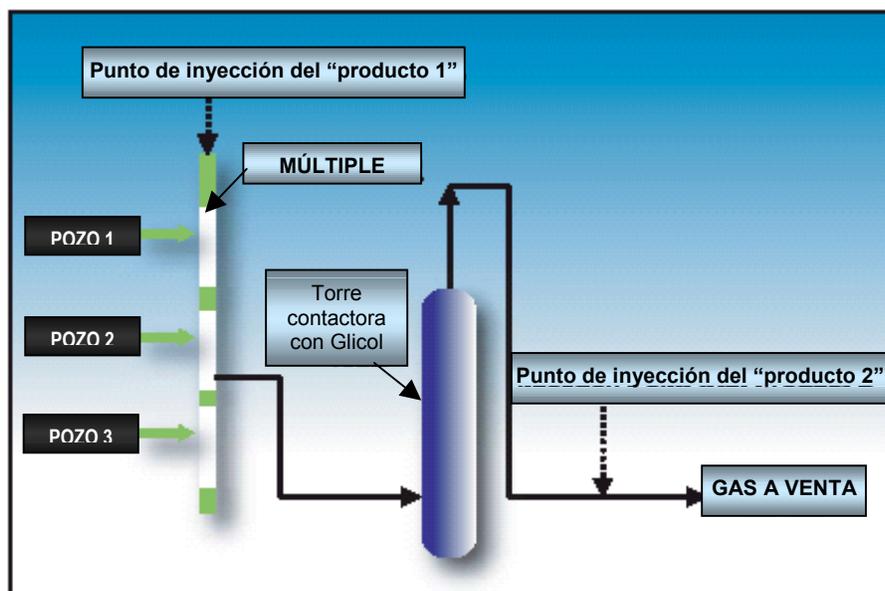


**Figura 6. Capacidades de adsorción de 120 psig de H<sub>2</sub>S en un ensayo a 40°C en método estacionario.**

Finalmente, en otro estudio realizado<sup>7</sup>, se efectuaron pruebas de inyección de triazina en puntos de tubería ubicados aguas arriba (producto 1) y aguas abajo (producto 2) del sistema de deshidratación del gas natural (Figura 7) La inyección del “producto 1” se realizó con el uso de un atomizador bajo una dosis de 0,6 gal/lb de H<sub>2</sub>S aproximadamente. Como resultado, la concentración de H<sub>2</sub>S en el gas a venta alcanzó valores por debajo de 8ppm (limite máximo permisible para la transmisión del gas)

Sin embargo, el 40% (p/p) del químico no reaccionó, encontrándose en la fase acuosa producida, lo cual no sólo se tradujo en problemas de disposición final del agua, sino que se

presentó una deposición de sólidos en el sistema de deshidratación y por ende el subsecuente cambio de los filtros.



**Figura 7. Esquema de inyección del producto 1 y 2<sup>7</sup>**

Debido a los resultados obtenidos con la inyección del "producto 1", se realizó una segunda inyección de una versión más concentrada del "producto 1" (producto 2). Este fue inyectado en un punto de la tubería ubicado aguas abajo del sistema de deshidratación (gas a venta), con una dosis de 0,48 gal/lb de H<sub>2</sub>S aproximadamente. Los resultados obtenidos con la inyección del "producto 2" revelaron una disminución de la concentración de H<sub>2</sub>S en un 97%, representando un mejor comportamiento en comparación con el "producto 1". Además, los productos de reacción y los no reaccionados se encontraron solubles en la fase acuosa.

De acuerdo con las pruebas de inyección realizadas, se concluyó que la inyección del secuestrante aguas abajo del sistema de deshidratación tuvo un mejor comportamiento, además se empleó una dosis menor de secuestrante que en la inyección aguas arriba del sistema de deshidratación.

# *CAPÍTULO II*

---

---

## MARCO TEÓRICO

### 1. GAS NATURAL

El gas natural es un recurso energético, de origen natural y fósil, que puede encontrarse tanto en los suelos marinos como continentales. Su origen se remonta a millones de años atrás, con la descomposición de distintos organismos como animales y plantas, que quedaron bajo el lodo y la arena<sup>9</sup>. Está compuesto por metano, etano e hidrocarburos más pesados (Líquidos del Gas Natural), que se emplean como combustible doméstico e industrial y como materia prima en la industria petroquímica. Contiene impurezas como el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), agua ( $H_2O$ ), mercaptanos (RSH), nitrógeno ( $N_2$ ) y otros, los cuales disminuyen su poder calorífico y pueden causar problemas operacionales<sup>23</sup>.

El gas natural, suele encontrarse entre las porosidades de las rocas que lo contienen, también puede encontrarse atrapado entre sólidas rocas subterráneas que no permiten que el gas fluya. Cuando esto sucede, se conoce como un yacimiento. Estos yacimientos tienen dos clasificaciones generales, dependiendo de la presencia de petróleo junto con el gas. Cuando ambos comparten el yacimiento, se habla de *yacimientos asociados*, mientras que cuando el gas natural se encuentra en grandes proporciones en referencia a los hidrocarburos, se habla de *yacimientos no asociados*<sup>10</sup>.

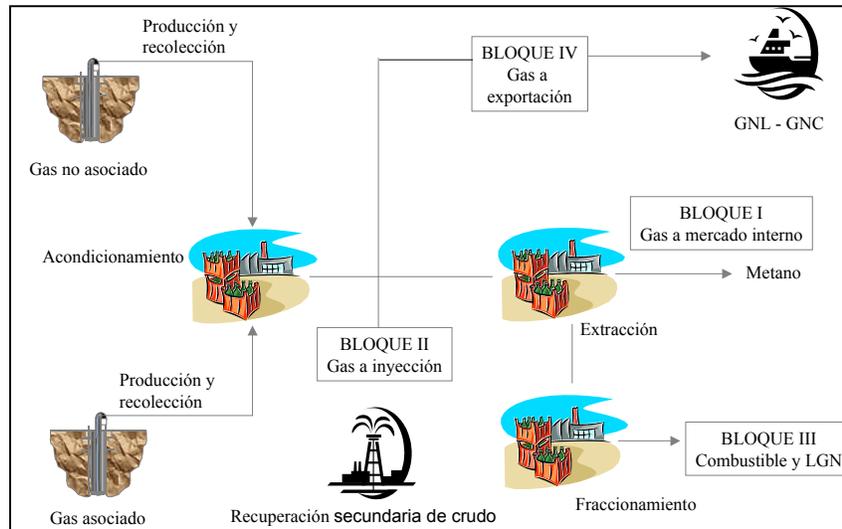
#### 1.1 Cadena de negocio y aplicaciones del gas

Venezuela, cuenta con reservas probadas de gas natural de 147 billones de pies cúbicos de gas, sin incluir las reservas de gas natural probables, las cuales ascienden a 38 billones de pies cúbicos y las posibles, a 41 billones de pies cúbicos. 

Para lograr un ambiente competitivo en el desarrollo de la industria, se ordena la separación operacional de las actividades de exploración, producción, transporte, y distribución<sup>13</sup>.

Venezuela, al igual que los países productores de gas, cuenta con una estructura establecida de negocio de gas, necesaria para llevar a cabo una estrategia que genere seguridad en el proceso de desarrollo e inversión de nuevos proyectos para la evolución del gas natural<sup>13</sup>.

Como primer paso en la cadena de negocio del gas (Figura 8), es necesario una campaña exploratoria a fin de determinar la existencia de gas natural en el área de estudio y poder clasificar los yacimientos en reservas probables, probadas y posibles. Posterior a esta etapa de exploración, se procede a la etapa de producción y recolección del gas natural, para luego llevarlo a un proceso de acondicionamiento que dependerá del destino del gas.

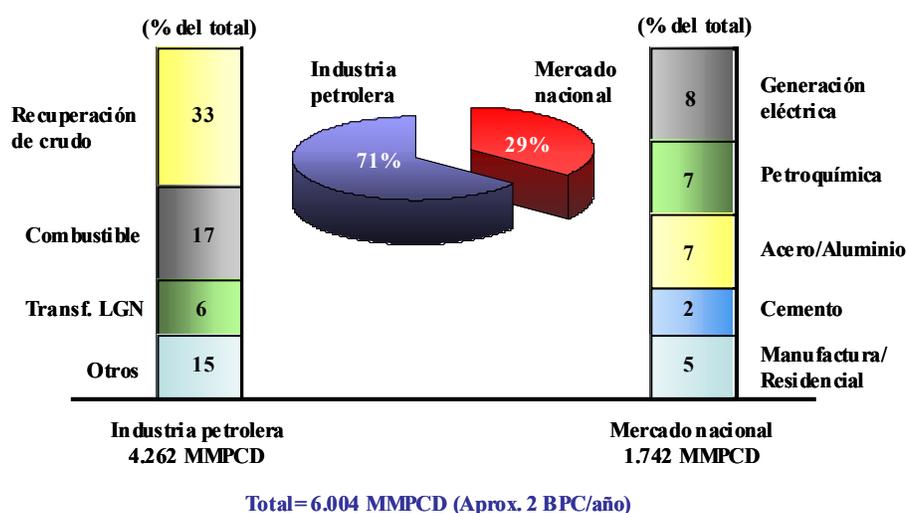


**Figura 8. Cadena de valor del negocio del gas<sup>13</sup>**

Dependiendo de la naturaleza y composición del gas se evalúan las oportunidades de negocio los cuales se agrupan en 4 grandes bloques: i) abastecimiento al mercado nacional

en los sectores de generación eléctrica, petroquímica, acero, aluminio, cemento y uso residencial, ii) para la industria petrolera en la recuperación secundaria de crudo, iii) como combustible y líquidos de gas natural (LGN), iv) para suplir a los mercados internacionales como Gas Natural Licuado (GNL) y Gas Natural Comprimido (GNC)<sup>13</sup>.

El abastecimiento de gas a la nación pasa a ser necesariamente una política para racionalizar y optimizar el consumo interno del gas y valorizar el recurso de manera de incentivar la adición de nuevos volúmenes en el mercado interno. En la Figura 9 se muestra el perfil de consumo del gas natural en el mercado interno venezolano, de donde se observa que 71% del total de gas producido en Venezuela es consumido por la misma industria petrolera, mientras que un porcentaje significativamente menor (29%) es destinado a los distintos sectores del mercado nacional<sup>13</sup>.



**Figura 9. Usos del gas natural en Venezuela<sup>13</sup>**

En resumen, se puede decir que se prevé un incremento en el uso del gas natural en las industrias venezolanas para los próximos 20 años debido a sus beneficios ambientales, confiabilidad, factores económicos relacionados y la instalación de infraestructura que

facilite su transmisión a todo el país. Sin embargo, para lograrlo se requieren tener disponibles nuevas tecnologías de aprovechamiento del gas natural.

El gas natural cuenta con muchas ventajas, entre ellas el precio altamente competitivo con el que se presenta en el mercado; cuenta con una combustión mucho más completa que el resto de hidrocarburos, gracias a su estructura molecular simple, por lo que se encuentra un paso adelante con respecto a las normativas de seguridad ambiental; no requiere mayores tratamientos para su utilización y el equipamiento necesario para trabajar con el gas natural es de un mantenimiento fácil y económico.

## 1.2 Composición del gas natural

El gas natural, es una sustancia compuesta principalmente por metano etano, propano y en menor proporción butanos, pentanos, hexanos y compuestos más pesados. En la Tabla 2, se muestran de forma detallada los compuestos que conforman el gas natural.

**Tabla 2. Componentes del gas natural<sup>13</sup>**

<i>CLASE</i>	<i>COMPONENTE</i>	<i>FÓRMULA</i>
<i>Hidrocarburos</i>	Metano	CH <sub>4</sub>
	Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
	Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
	i-Butano	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
	n-Butano	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
	i-Pentano	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
	n-Pentano	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
	Ciclopentano	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
	Hexanos y pesados	-
<i>Gases inertes</i>	Nitrógeno	N <sub>2</sub>
	Helio	He
	Argón	Ar
	Hidrógeno	H <sub>2</sub>
	Oxígeno	O <sub>2</sub>
<i>Gases ácidos</i>	Ácido sulfídrico	H <sub>2</sub> S

Tabla 2. Continuación.

<i>CLASE</i>	<i>COMPONENTE</i>	<i>FÓRMULA</i>
<i>Gases ácidos</i>	Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>
<i>Compuestos de azufre</i>	Mercaptanos	R-SH
	Sulfuros	R-S-R
	Disulfuros	R-S-S-R
<i>Otros</i>	Vapor de Agua	-

## 2. ACONDICIONAMIENTO DEL GAS NATURAL

A su salida del pozo, el gas natural contiene una serie de impurezas generalmente constituidas por el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), el cual es un gas de características tóxicas. Estos gases disueltos en el agua libre o condensada presentes en el gas natural, tienen propiedades corrosivas, comprometiendo la integridad y buen estado de las líneas de transmisión y distribución del gas, lo cual conlleva a constantes reemplazos y aumento de costos operacionales para la industria petrolera nacional.

De igual forma, el contenido de H<sub>2</sub>S y agua en el gas natural, presentan estrictas especificaciones concernientes a normativas ambientales y de calidad (contenido máximo de agua de 6lbH<sub>2</sub>O/MMPCND, límite máximo permisible de H<sub>2</sub>S de 8ppm), por lo que la remoción de dichos gases, el tratamiento y acondicionamiento del gas natural es de gran importancia para su distribución a sectores industriales e infraestructura de los servicios públicos nacionales<sup>11</sup>.

Entre los tratamientos químicos utilizados por la industria petrolera para adaptar el gas a las especificaciones requeridas según su uso final, se encuentran tratamientos con antiasfaltenos, inhibidores de corrosión, deshidratación con trietilenglicol (TEG), secuestrantes sólidos y líquidos, tratamientos con aminas, y otros<sup>12</sup>.

La selección del método óptimo de tratamiento del gas, dependerá en gran medida, de la disposición final del gas y de la infraestructura existente en las plantas de acondicionamiento del área de producción. Cuando el gas se dispone en la misma industria, para recuperación mejorada de crudo, es necesaria la remoción de los gases ácidos para garantizar el aseguramiento de flujo en las líneas de transmisión (principalmente evitar corrosión) En caso de llevar el gas a mercado interno, es necesario garantizar los niveles ambientales de  $H_2S$  y el aseguramiento de flujo en las líneas de transmisión. Cuando el gas se dispone a venta en mercados internacionales, es necesario garantizar el poder calorífico que lo valore más en los mercados de consumo<sup>13</sup>.

En este estudio se abarca el acondicionamiento del gas natural a través de los procesos comúnmente utilizados en la industria del gas, los cuales son: endulzamiento, inyección de inhibidores de corrosión y la deshidratación del gas natural.

## **2.1 Endulzamiento**

Los procesos de tratamiento de gas para la captura de gases ácidos, datan desde 1950 y los mayores desarrollos se realizaron entre 1950 y 1970. Actualmente, se desarrollan procesos cada vez más específicos y con solventes reformulados más complejos y existen numerosos procesos de remoción de gases ácidos. Los más comúnmente utilizados en la industria para la remoción del  $H_2S$ , van desde lechos sólidos, plantas de aminas, generalmente utilizados cuando se procesan altos volúmenes y contenidos de  $H_2S$ , hasta los secuestrantes líquidos, utilizados en el gas tratado, para alcanzar niveles muy bajos de  $H_2S$  en la corriente de gas.

En esencia los métodos diseñados para la remoción de  $H_2S$  son los siguientes:

### 2.1.1 Absorción química con líquidos

Se emplea para el tratamiento de corrientes de gas con concentraciones de H<sub>2</sub>S mayores a 100 ppm y cuando la remoción del CO<sub>2</sub> se justifica. Ejemplo: tecnología de las aminas, siendo estas regenerables<sup>14</sup>.

En estos procesos los componentes ácidos del gas natural reaccionan con un componente activo, para formar componentes inestables en un solvente que circula dentro del sistema. Estos componentes se pueden descomponer mediante la aplicación de calor o por reducción de la presión de operación para liberar los gases ácidos y regenerar el solvente<sup>12</sup>.

### 2.1.2 Absorción con líquidos no regenerables

Los procesos de secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S pueden ser considerados no regenerables en la mayoría de los propósitos. Una de las clases de secuestrantes líquidos no regenerables más importante, es la formulación del condensado más común de amina-aldehído el 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-triazina, el cual es comúnmente conocido en la industria como “triazina”. Estos componentes químicos y sus reacciones son normalmente materiales de fácil utilización, baja toxicidad y son biodegradables. Este agente tiene un estimado de 80% de utilización dentro del mercado de esta especialidad química<sup>15</sup>.

Los secuestrantes líquidos se usan en corrientes críticas con un flujo de 40-60 MMPCND y una composición menor a 100 ppm de sulfuro de hidrógeno; los secuestrantes de H<sub>2</sub>S reaccionan con el sulfuro de hidrógeno formando productos de reacción que pueden ser separados y dispuestos para su desecho<sup>9,16</sup>. La reacción de secuestro de H<sub>2</sub>S con triazina se muestra en la Figura 10<sup>17</sup>.

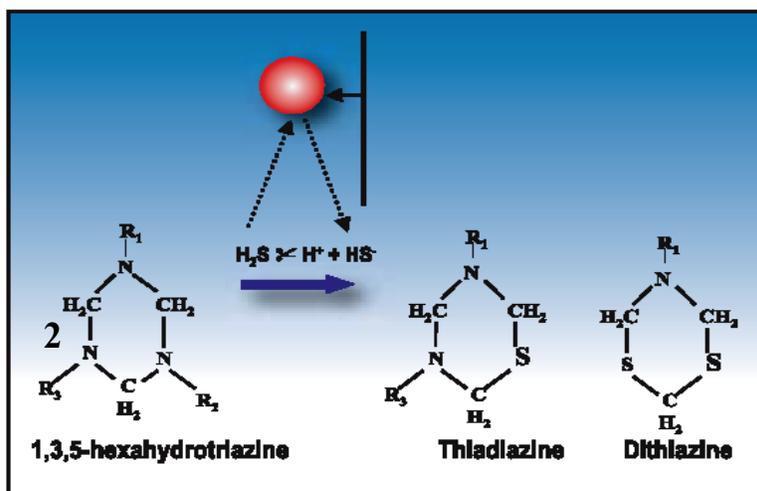


Figura 10. Reacción de secuestro de  $\text{H}_2\text{S}$  por triazina

Cabe destacar que, en la reacción de secuestro con triazina, puede ocurrir la sustitución de uno a tres átomos de nitrógeno por cada molécula de triazina, presentándose de la siguiente manera<sup>17</sup>:

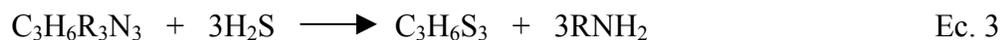
- Sustitución de un átomo de nitrógeno por molécula de triazina:



- Sustitución de dos átomos de nitrógeno por molécula de triazina:



- Sustitución de tres átomos de nitrógeno por molécula de triazina:



El grado de sustitución de átomos de nitrógeno será función de la concentración de los gases ácidos y del tiempo de reacción.

### Aplicación de los secuestrantes líquidos

En campo, los secuestrantes líquidos se aplican en diversos métodos, siendo los dos más comúnmente usados los siguientes(Figura 11):

- *Aplicaciones en batch de secuestrantes líquidos en torres contactoras:* en este método se coloca una dosis de líquido en la torre, el cual retiene el H<sub>2</sub>S contenido en el gas que fluye continuamente a través del equipo.<sup>18</sup>
- *Inyección directa continua de secuestrante líquido (método no estacionario):* Consiste en la instalación de una bomba de inyección, un medio de introducción del agente secuestrante dentro de la tubería de gas natural, una longitud de tubería que permita el mezclado y un equipo de separación aguas abajo, para eliminar, en la fase acuosa, el exceso de secuestrante y de productos de reacción del gas.<sup>18</sup>

En la Figura 11, se esquematiza el método de inyección de los secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S en campo.

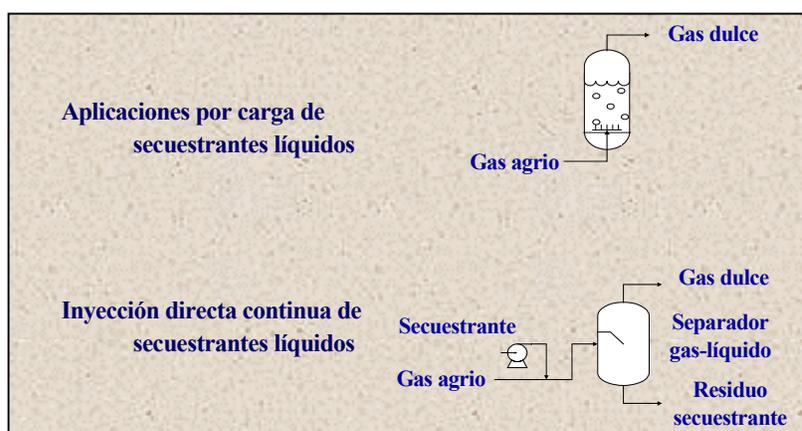


Figura 11. Métodos de aplicación de secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S en campo <sup>18</sup>

### **2.1.3 Absorción con conversión del H<sub>2</sub>S a azufre elemental**

Los procesos de conversión directa se caracterizan por la selectividad hacia la remoción del sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S)

El H<sub>2</sub>S es removido preferiblemente de la corriente de gas, por un solvente que circula en el sistema. Los solventes pueden ser reducidos fácilmente por el H<sub>2</sub>S y rápidamente oxidados por el aire, para producir azufre elemental.

## **2.2 Inyección de inhibidores de corrosión**

Para el control de la corrosión, se utilizan aditivos químicos comerciales, comúnmente conocidos como inhibidores de corrosión. Un inhibidor de corrosión es una sustancia que retarda o disminuye una reacción química y que al ser añadido en pequeñas cantidades en un ambiente determinado, reduce la acción nociva que ejerce el medio sobre el metal<sup>19</sup>.

El uso de inhibidores de corrosión es una práctica comúnmente utilizada para el control del deterioro de instalaciones industriales, equipos, maquinarias y estructuras de diversas índole. Sin embargo, la utilización de esta alternativa para el control de la corrosión debe estar basada en evaluaciones particulares del sistema a inhibir, donde deben ser considerados los parámetros de operación, las características del sistema corrosivo y la compatibilidad del inhibidor con el resto de los tratamientos químicos empleados para garantizar el aseguramiento de flujo<sup>19</sup>.

Los inhibidores comúnmente utilizados en estas instalaciones son filmicos, a base de una amina que es capaz de adherirse a la superficie del metal proporcionando una protección contra las especies corrosivas<sup>20</sup>. En la actualidad, los inhibidores de corrosión usados para el control de la corrosión en el tratamiento de líneas de transporte de gas, producción de petróleo y agua, son combinaciones de inhibidores filmicos y neutralizantes.

Estos productos deben a su vez, formar películas a bajas dosis, inhibir la corrosión y neutralizar en fase líquida, sólida y vapor, y ser específicos cuando se trata del control de la corrosión dulce y ácida<sup>34</sup>.

### **2.3 Deshidratación**

La deshidratación es el proceso mediante el cual un líquido absorbe el agua que contiene una corriente de gas. Para estos procesos se utilizan químicos especiales dependiendo de la saturación del gas<sup>21</sup>.

Normalmente, se considera que el gas que se extrae del subsuelo, bien sea de los pozos de gas o asociados con el petróleo, está saturado con vapor de agua. Además del agua en estado vapor, el gas extraído puede arrastrar agua en estado líquido. El vapor de agua es probablemente la impureza más indeseable y común en el gas, ya que cuando el gas es comprimido y enfriado, parte del vapor de agua contenido en el mismo pasa al estado líquido o sólido.

Por una parte, el agua en estado líquido puede acelerar la corrosión y reducir la eficiencia del sistema de transmisión de gas. Por otra parte, el agua en estado sólido puede producirse en las plantas de recuperación de líquidos y presenta el inconveniente de formar “hidratos”, los cuales taponan las válvulas, conexiones y líneas de flujo. Los hidratos tienen una estructura muy parecida al hielo con la diferencia que éstos están compuestos de hidrocarburos y agua y su formación ocurre a altas temperaturas respecto a la temperatura de formación del hielo<sup>22</sup>.

Para prevenir estas dificultades, el gas debe ser deshidratado al menos parcialmente, antes de introducirlo en las líneas de transmisión o plantas de extracción de líquidos.

La deshidratación se puede efectuar por diferentes agentes entre los cuales se encuentran<sup>23</sup>: ácido sulfúrico concentrado (líquido deshidratante), alúmina activada (sólido deshidratante), sílica gel (sólido deshidratante), tamices moleculares (sólidos deshidratantes) y el trietilenglicol (líquido deshidratante)

De los agentes mencionados, uno de los más conocidos y de más amplia aplicación en la industria petrolera es el glicol. Este puede ser usado como deshidratante, ya que es más barato, y puede ser recuperado fácilmente debido a su baja presión de vapor, tiene una estabilidad excelente al calor y a la descomposición química y no es tóxico ni corrosivo.

En la Figura 12 se muestra el diagrama de flujo de una planta típica de deshidratación con trietilenglicol con los diferentes equipos utilizados.

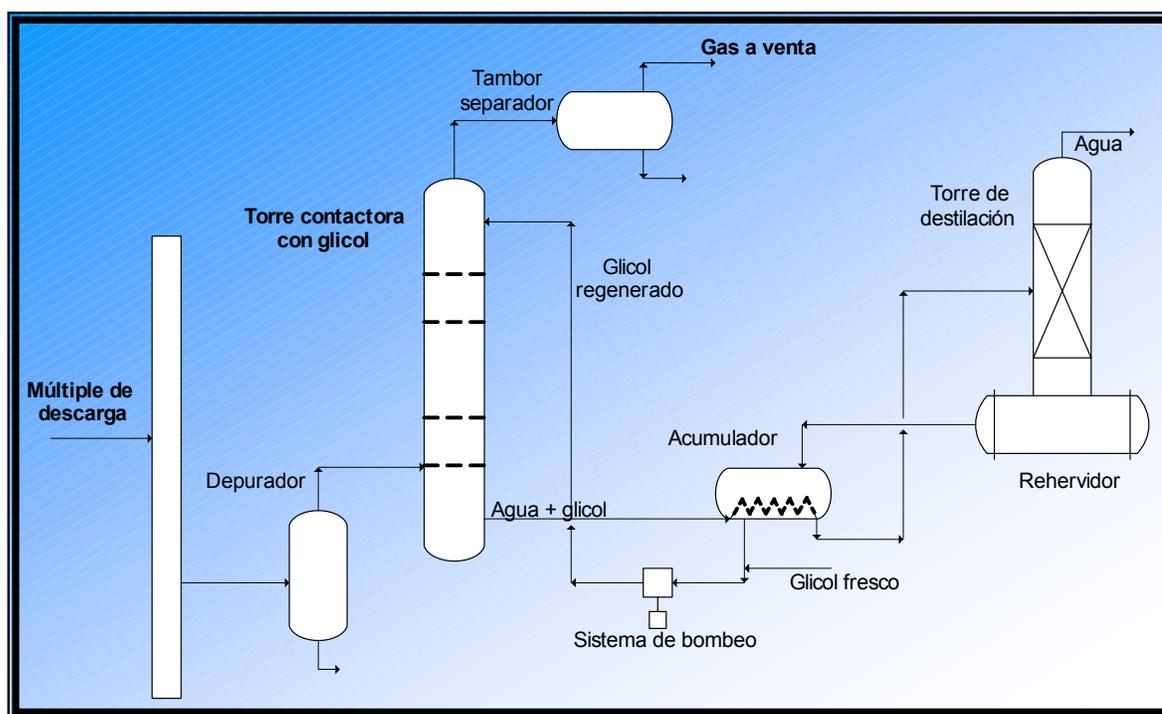


Figura 12. Sistema de deshidratación con trietilenglicol<sup>43</sup>

El gas proveniente de las estaciones de descarga, es llevado al múltiple en donde convergen todas las corrientes de gas. Seguidamente, el gas es separado de gran parte del agua presente en el mismo, esta operación se realiza en el depurador. Posteriormente, al gas húmedo entra por el fondo del contactor o absorbedor, fluye hacia arriba a través de los platos de burbujeo y del sello de TEG hasta llegar al tope donde antes de salir seco, pasa por un extractor de niebla para quitarle las partículas de TEG que pueda llevarse por arrastre.

Al ir pasando por cada uno de los platos con sus respectivos casquetes de burbujeo, el gas le va cediendo el TEG concentrado su contenido vapor de agua, por lo que al llegar al tope del absorbedor está a la condición de humedad requerida. A la vez, el glicol concentrado al ir fluyendo hacia abajo es cada vez más diluido. El TEG diluido es luego enviado al sistema de regeneración, en donde se le despoja del agua absorbida mediante una destilación para llevarlo a las concentraciones de agua requeridas (TEG concentrado) y ser usado nuevamente<sup>23</sup>.

### **3. EL FENÓMENO DE CORROSIÓN**

Los metales puros y sus aleaciones tienden a unirse químicamente con los elementos de un medio corrosivo para formar compuestos estables, similares a los que se encuentran en la naturaleza. Cuando se producen pérdidas de metales de ese modo, el compuesto que se forma se denomina producto de la corrosión y se dice que la superficie del metal está corroida<sup>12</sup>.

La corrosión es un fenómeno complejo que puede tomar una o varias formas. Por lo común, se limita a la superficie del metal y esto se conoce como corrosión general, pero hay veces en que tiene lugar a lo largo de la superficie, límite de los granos u otras líneas

que muestran debilidad debido a diferencias en la resistencia a los ataques o una acción electrolítica local<sup>12</sup>.

### 3.1 Corrosión por H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>

La corrosión se presenta por la presencia de CO<sub>2</sub> y por H<sub>2</sub>S, y estos se disocian en medio acuoso por medio de las siguientes reacciones<sup>17</sup>:



Este tipo de reacciones, en combinación con la oxidación del hierro, promueve la degradación del material por procesos corrosivos. Este proceso de corrosión se lleva a cabo a través de los siguientes mecanismos<sup>17</sup>:

#### 3.1.1 Corrosión por H<sub>2</sub>S

La corrosión por sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), conocida también como corrosión agria, es común en sistemas de transporte de gas que contengan dicha sustancia en presencia de agua. El mecanismo bajo el cual opera se puede resumir en tres etapas. En la primera etapa de éste mecanismo ocurre la adsorción del ion HS<sup>-</sup> sobre la superficie metálica, conduciendo a la formación de un intermediario que favorece la disolución anódica del hierro<sup>16</sup>.

Estos iones son quimisorbidos sobre la superficie metálica formando una monocapa<sup>17</sup>:





Luego el ion intermediario se regenera y el protón se reduce:



- **Reacción global:**



La reacción global, indica la formación de sulfuro de hierro o troilita (FeS), pero este no es el único tipo de producto de corrosión ya que el sulfuro de hierro puede existir en distintas formas moleculares como FeS<sub>2</sub> o pirita, el Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> llamado pirrotita y el Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> o kansita<sup>16</sup>.

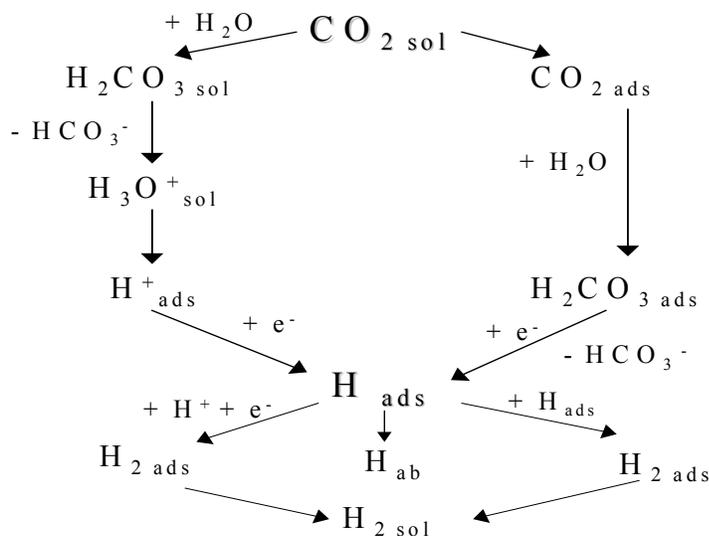
Los diferentes productos de corrosión se forman dependiendo de las condiciones de operación, teniendo que para bajas concentraciones de H<sub>2</sub>S (presiones parciales entre 6 y 700 Pa) la capa de sulfuro está formada por pirita, troilita y algo de kansita. Bajo estas condiciones la velocidad de corrosión es baja, debido a que la red cristalina de la pirita y troilita presentan pocos efectos y disminuyen la difusión al mínimo. Por el contrario, al aumentar la presión parcial de H<sub>2</sub>S sobre los 700 Pa, predomina la kansita (película poco protectora) lo cual favorece un aumento en la velocidad de corrosión. La estructura cristalina de la kansita es más imperfecta que la de pirita y troilita<sup>24</sup>.

### 3.1.2 Corrosión por CO<sub>2</sub>

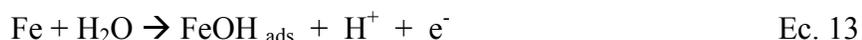
La corrosión por CO<sub>2</sub>, es conocida como corrosión dulce. Éste es un componente del gas natural, por tanto está presente en los sistemas de transporte de gas en mayor o menor proporción. Es común encontrar dicho elemento en presencia de agua en sistemas de transmisión de gas. La cantidad de agua en estos sistemas es un factor fundamental ya que a medida que esta aumenta, el proceso corrosivo se acelera debido a que se produce la formación de ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), y la subsecuente disolución del hierro por este

ácido. Sin embargo, el  $\text{CO}_2$  seco no ataca apreciablemente al acero inclusive a temperaturas cercanas a los  $400^\circ\text{C}^{25}$ . Existen dos mecanismos propuestos para la corrosión del  $\text{CO}_2^{17}$ :

- Mecanismo de Reducción:



- Mecanismo de oxidación:



- Reacción Global:



El  $\text{CO}_2$  presente en la fase gaseosa se disuelve en el agua (El  $\text{CO}_2$  tiene alta solubilidad en el agua) obedeciendo la ley de Henry, que indica que la concentración de ácido carbónico es proporcional a la presión parcial de  $\text{CO}_2$ . El dióxido de carbono disuelto se distribuye en la solución, formando ácido carbónico, el cual se disocia en dos

etapas: la formación de iones bicarbonatos y la subsecuente formación de iones carbonatos<sup>16</sup>.

### **3.2 Efecto inhibitor de los hidrocarburos sobre la corrosión**

En el transporte de sistemas bifásicos líquido/líquido, pueden ser determinadas las condiciones del flujo, bien sea flujo turbulento o estancado. Cada condición influenciará distintamente el efecto de los hidrocarburos sobre la corrosión de CO<sub>2</sub>. A continuación se considerará la condición de flujo disperso, la cual es la comúnmente encontrada en campo<sup>26</sup>.

#### **Condiciones de flujo disperso:**

Los sistemas bifásicos líquido/líquido de hidrocarburos y agua expuestos al flujo turbulento tienden a formar dispersiones. Para bajo contenido de agua, el hidrocarburo es la fase continua, mientras que si la concentración de agua sobrepasa cierto nivel (entre 40 y 60% en volumen) ésta será la fase continua.

Además, al tomar en cuenta las propiedades físicas y químicas del hidrocarburo referidas a la corrosión por CO<sub>2</sub> bajo condiciones de flujo disperso es necesaria la determinación de las propiedades interfaciales y la dinámica del fluido con el cual se trabaja.

La mojabilidad sobre la superficie del metal (producto de corrosión) por parte de la fase acuosa o de hidrocarburos se verá afectada por las propiedades interfaciales del hidrocarburo, la cual puede ser expresada en términos de afinidad. Las propiedades interfaciales determinarán si una de las fases líquidas del sistema líquido/líquido una vez que ha sido transportada hacia una pared sólida mediante efectos hidrodinámicos, mojará preferencialmente la superficie. La dispersión del condensado o crudo en reemplazo del agua, está relacionada con la tensión interfacial y el ángulo de contacto de los sistemas

condensado/agua, condensado/metal y agua/metal. Es decir, cuando el agua es reemplazada por el crudo, la energía libre interfacial de éste (proporcional a la tensión superficial) sobre el metal decrece<sup>26</sup>.

Las leyes de la hidrodinámica y las propiedades interfaciales determinarán la habilidad que tiene la fase dispersa de alcanzar la superficie del metal mediante el transporte de la misma a través de la fase continua. La velocidad a la que se mueve una gota de agua a través del crudo, en presencia de la gravedad de la tierra o algún campo de gravedad artificial producido por las fuerzas centrífugas generadas en la tubería, depende del radio de la gota, la diferencia de densidades entre las fases y la viscosidad del condensado o crudo<sup>26</sup>.

Si suponemos que la velocidad es una medida de la probabilidad que la fase dispersa tiene para alcanzar la pared bajo un campo gravitacional, esta debe ser lo más baja posible. Por otro lado, el tamaño de la gota tiene el mayor efecto sobre la velocidad, el tamaño de la gota en flujo turbulento se espera que este relacionado con la tensión interfacial entre el agua y el condensado.

De acuerdo con lo anterior, la velocidad de corrosión puede ser considerada como proporcionalmente dependiente de la frecuencia en que las gotas de agua chocan contra la superficie de acero, su contacto y el tiempo de residencia de las mismas sobre la superficie. El número y el tamaño de las gotas, su impacto, frecuencia y su tiempo de residencia pueden ser determinadas por las fuerzas impuestas sobre ellas a través de las características de flujo y las propiedades interfaciales<sup>26</sup>.

#### 4. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS SECUESTRANTES

A escala de laboratorio, se han desarrollado una serie de técnicas que intentan estudiar los fenómenos de remoción de H<sub>2</sub>S considerando únicamente la interacción del secuestrante y la atmósfera con la cual se encuentra en contacto, estableciendo así un patrón de identificación del mismo, sin tomar en cuenta otros efectos que pueden influenciar la eficiencia del producto cuando este es usado en instalaciones de producción y acondicionamiento del gas natural. Dichas técnicas se resumen a continuación:

##### 4.1 Capacidad de adsorción de los secuestrantes

Uno de los parámetros que permite determinar la eficiencia del proceso de remoción de H<sub>2</sub>S se conoce como “capacidad de adsorción”, la cual se define como la cantidad de H<sub>2</sub>S adsorbida por volumen de secuestrante líquido. Las pruebas de capacidad de adsorción se llevan a cabo en un autoclave, en el cual se introduce un volumen conocido de secuestrante y otros productos que simulen las condiciones de campo, en presencia de atmósferas de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> a temperatura constante. En estos ensayos se observa la presión final e inicial del experimento a partir de las cuales se determina la capacidad de adsorción con la siguiente ecuación<sup>16</sup>:

$$CA = \frac{V}{R.T} \left( \frac{(P_o + 14,7)}{Z_o} - \frac{(P_f + 14,7)}{Z_f} \right) \frac{M}{v_{sec}} . F_c \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

CA: Capacidad de adsorción (lb H<sub>2</sub>S/gal de sec líquido)

M: Peso molecular de H<sub>2</sub>S = 34 lb/lbmol.

v<sub>sec</sub>: volumen del secuestrante líq. (gal)

P<sub>f</sub>: Presión parcial final de H<sub>2</sub>S (psig)

- Po: Presión parcial inicial de H<sub>2</sub>S (psig)  
 R: Constante universal de los gases = 0,0821 atm.L/(mol. K)  
 T: Temperatura (K)  
 V: Volumen de H<sub>2</sub>S (L)  
 Zo: Factor de compresibilidad inicial (adim)  
 Zf: Factor de compresibilidad final (adim)  
 Fc: Factor de conversión = 0,0022/14,7 (lbmol/psia)

## 4.2 Factor GG

De acuerdo a la reacción de secuestro, existe un análisis que determina el número de sustituciones de átomos de nitrógeno por azufre presentadas en la molécula de triazina posterior a un proceso de adsorción con H<sub>2</sub>S, el cual, es uno de los parámetros que permiten evaluar la eficiencia del proceso de remoción. Dicho parámetro, conocido como el “Factor GG” consiste en relacionar el porcentaje en peso de nitrógeno presente en el secuestrante líquido puro con el porcentaje en peso de azufre existente en la muestra sometida a pruebas de adsorción en presencia de H<sub>2</sub>S. Posteriormente, la relación obtenida se compara con los valores calculados suponiendo reacción completa, a partir de una relación de los pesos moleculares del nitrógeno dividido por el peso molecular del azufre presente en el producto principal<sup>8</sup>.

$$GG = \frac{\%N_{react}}{\%S_{prod}} \quad \text{Ec. 18}$$

Donde:

GG: Factor GG (adim)

%N<sub>react</sub>: Porcentaje en peso de nitrógeno en el reactivo (% p/p)

%S<sub>prod</sub>: Porcentaje en peso de azufre en el producto (% p/p)

Teóricamente se calcularon los valores límites del factor GG para cada tipo de sustitución, usando el peso molecular de cada elemento y el número de átomos presentes en cada tipo de reacción. Los factores teóricos límites para cada caso se encuentran en la Tabla 3 mostrada a continuación<sup>17</sup>:

**Tabla 3. Factor GG para cada tipo de reacción**

<i>Tipo de Reacción</i>	<i>Factor GG</i>
<i>Sustitución de 1 átomo de Nitrógeno</i>	1,31
<i>Sustitución de 2 átomos de Nitrógeno</i>	0,66
<i>Sustitución + de 3 átomos de Nitrógeno</i>	0,44

## 5. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN A ESCALA DE LABORATORIO

Existen diferentes técnicas para evaluar y posteriormente controlar la corrosión, las cuales se basan fundamentalmente en las propiedades de los materiales, además de los estudios que se requieren realizar bajo ciertas condiciones experimentales. Entre las técnicas usadas para este fin se tienen:

### 5.1 Método gravimétrico o corrosión por pérdida de peso

En este tipo de ensayos se considera que la pérdida de peso experimentada por los cupones de corrosión, se debe a la acción corrosiva del medio sobre el metal. Solo es aplicada en el estudio de la corrosión uniforme. La velocidad de corrosión dada por esta técnica se determina a través de la siguiente ecuación<sup>15</sup>:

$$V_{COR} = \frac{Fc.(Pi - Pfi)}{A_p.t.\rho_a} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde:

V<sub>cor</sub>: Velocidad de corrosión (mp/a)

Fc: Factor de conversión = 3,45.10<sup>6</sup> (mp/a)

Pi: Peso inicial del cupón (g)

Pfi: Peso final del cupón (g)

A<sub>p</sub>: Área expuesta de la probeta (cm<sup>2</sup>)

t: Tiempo de exposición del cupón (h)

ρ<sub>a</sub>: Densidad del acero al carbono 5LB (g/cm<sup>3</sup>)

## 5.2 Simulación de la velocidad de corrosión

Con el fin de predecir la velocidad de corrosión presentada en las líneas multifásicas en el presente trabajo se utiliza un software de simulación llamado “PREDICT 3.0”, el cual se basa en el modelaje de las condiciones de presión, temperatura, velocidad del fluido, relación condensado/gas, agua/gas, condensado/agua, tipo de fluido, etc; presentadas en las tuberías. Para efectos de esta investigación, las condiciones a considerar serán las correspondientes al pozo JM-194 de la planta de producción ubicada en el Distrito Anaco.

### 5.2.1 Modelaje del patrón de flujo

La simulación adecuada del flujo multifásico requiere el entendimiento del sistema físico a evaluar, por ejemplo, cuando las fases presentes adoptan distintas configuraciones conocidas como *patrón de flujo*. El régimen de flujo dependerá de las condiciones de presión, flujo y la geometría del canal a través del cual los fluidos son transportados<sup>27</sup>. El patrón de flujo o los sucesivos patrones de flujo, así como el esfuerzo de corte en las paredes de la tubería, son factores esenciales en la predicción de la velocidad de corrosión. Por lo tanto, el simulador ayuda a predecir el patrón de flujo, el esfuerzo de corte y la caída de presión para distintos regímenes de flujo.

Cabe destacar, que los resultados reportados por el software están basados en correlaciones que dependerán de la disposición de la tubería (vertical u horizontal)

Por una parte, para el cálculo del régimen de flujo en tuberías verticales, la caída de presión y la retención de líquido, el software emplea principios teóricos fundamentados en el flujo de mapa propuesto por Kabir & Hasan<sup>27</sup>, los cuales plantean que los patrones de flujo generados en las tuberías verticales son: burbujeante, lodoso, anular y pastoso<sup>27</sup>.

Por otro lado, cuando el flujo es horizontal como en las líneas en estudio, el simulador usa el mapa de flujo propuesto por Mandhane et. al.<sup>27</sup>, el cual clasifica los patrones de flujo en: estratificado, ondulado, anular, lodoso, burbujeante y de flujo disperso. Dicha clasificación estuvo basada en 5935 observaciones con una precisión del 68.3%<sup>27</sup>. Es importante mencionar, que el factor de retención de líquido para tuberías horizontales es calculado por la ecuación de Beggs & Brill<sup>27</sup>, la cual, se basa en tres patrones de flujo: flujo segregado, flujo intermitente y flujo distribuido. En lo que se refiere a la caída de presión, esta es calculada por el método planteado según Duckler et. al., en el cual se emplea un factor de corrección y un Reynolds para flujos multifásicos.

Cabe destacar, que para el cálculo de la velocidad del fluido y la caída de presión tanto en tuberías horizontales como verticales, el simulador incluye el efecto del factor de compresibilidad de los gases. El factor de compresibilidad es calculado usando las ecuaciones de Dranchuk Abou-Kassem.<sup>27</sup>

### **5.2.2 Modelaje de la velocidad y distribución de la corrosión**

El modelaje de la corrosión es de gran importancia en lo que se refiere a la predicción de posibles zonas problemáticas en sistemas de tuberías, el análisis de la velocidad de corrosión y el comportamiento de la fase acuosa en cualquier punto del sistema de tuberías.

Uno de los parámetros cruciales en una predicción satisfactoria de la corrosión, es la presencia de agua líquida en el sistema. El comportamiento de la fase acuosa es crucial por dos razones:

- La corrosión ocurre únicamente con la presencia de sistemas acuosos
- Es importante caracterizar el agua líquida en el sistema de manera que se pueda determinar la mojabilidad del agua con respecto a las otras fases.

En la caracterización del comportamiento de la fase acuosa, el simulador utiliza correlaciones del contenido de agua en el gas natural, correlaciones para gases ácidos, correlaciones de la presión de vapor del agua bajo diferentes condiciones a lo largo de la línea y correlaciones que utilizan la relación agua/gas con el fin de predecir la condensación del agua en las líneas, la cual, como se mencionó anteriormente es la causante de la corrosión junto al  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ .

Además, el simulador evalúa el sistema acuoso y el comportamiento de las fases presentes con el fin de determinar la velocidad de corrosión en las tuberías.

Para calcular el contenido de agua en el gas natural de características ácidas, “PREDICT 3.0” utiliza la ecuación de Bukacek & Maddox<sup>27</sup>, mientras que para el gas natural dulce utiliza la correlación de Bukacek<sup>27</sup>, la cual es de gran exactitud para temperaturas entre 15,6 y 238°C y presiones entre 15 y 10000 psia.

Por otro lado, los factores de corrección del gas ácido son determinados mediante la correlación de Maddox<sup>27</sup>, la cual toma en cuenta la contribución del  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  a la velocidad de corrosión. Estas correlaciones para el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{CO}_2$  son válidas en un rango de presión de 100 a 3000 psia y en el caso de la temperatura el rango es de 27 a 138°C para el  $\text{H}_2\text{S}$  y de 27 a 71°C para el  $\text{CO}_2$ .

# *CAPÍTULO III*

## MARCO EXPERIMENTAL

A continuación, se describirán los equipos a usar y el método experimental a emplear para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo especial de grado.

Durante el desarrollo del presente trabajo se estudiará el comportamiento de dos secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S, uno usado en las líneas de crudo y el otro en las líneas de gas. Las características de dichos secuestrantes líquidos se resumen en la Tabla 4 mostrada a continuación.

**Tabla 4. Características fisicoquímicas de los secuestrantes<sup>28</sup>**

<i>Característica</i>	<i>SEC A</i>	<i>SEC B</i>
<i>Aspecto</i>	<i>Líquido</i>	<i>Líquido brillante</i>
<i>Color</i>	<i>Incoloro</i>	<i>Marrón Oscuro</i>
<i>Olor</i>	<i>-</i>	<i>Característico</i>
<i>Gravedad específica a 25°C</i>	<i>1,090 ± 0,05</i>	<i>1,080 ± 0,05</i>
<i>Punto de inflamación (°C)</i>	<i>&gt;200</i>	<i>&gt;40</i>
<i>Cantidad de agua (%p/p)</i>	<i>10</i>	<i>10</i>
<i>pH</i>	<i>10-11</i>	<i>7,6-7,8</i>
<i>Solubilidad en:</i>	<i>Agua</i>	<i>Agua</i>

De acuerdo con la Tabla 4, el secuestrante SEC A es un líquido más denso que el agua, al igual que el secuestrante SEC B, tiene un pH entre 10 y 12, por lo cual tiene características básicas. Además, es un líquido incoloro de olor jabonoso y no contiene compuestos que puedan ser dañinos al medio ambiente o al procesamiento de petróleo crudo o del gas asociado con la producción<sup>28</sup>.

Por su parte, el secuestrante SEC B, es un líquido de color ámbar translucido, se comporta como un compuesto ligeramente básico (pH = 7-8), incorpora heteroátomos de nitrógeno y oxígeno con pares de electrones libres, que le proporciona un carácter polar y por ende una solubilidad en medios polares<sup>28</sup>.

Por otro lado, en los ensayos de capacidad de adsorción y pérdida de peso, se determinará el efecto que genera la presencia del inhibidor de corrosión usado en las líneas de crudo sobre la función primordial de los secuestrantes.

En lo que se refiere al inhibidor de corrosión empleado en el Distrito Gasífero de Anaco, éste es un compuesto químico que presenta los siguientes beneficios<sup>29</sup>:

- Forma películas desde tres fases: gas, agua e hidrocarburos.
- Puede fácilmente registrarse por residuales químicos.
- Inhibe la corrosión en gasoductos, sistema de almacenamiento y recolección de gas.
- No es espumante, ni emulsificante.

Seguidamente, en la Tabla 5 se muestran las características de dicho inhibidor.

**Tabla 5. Características fisicoquímicas del inhibidor de corrosión<sup>34</sup>**

<i>Característica</i>	<i>Inhibidor</i>
<i>Aspecto</i>	<i>Líquido brillante</i>
<i>Color</i>	<i>Marrón oscuro</i>
<i>Olor</i>	<i>Hidrocarburos</i>
<i>Espuma</i>	<i>No espumante</i>
<i>pH a 25°C</i>	<i>7,7-7,8</i>
<i>Solubilidad en: Agua</i>	<i>Soluble</i>
<i>Alcohol</i>	<i>Soluble</i>
<i>Gas</i>	<i>Soluble</i>

En la Tabla 5, se observa que el inhibidor de corrosión empleado en campo, es un compuesto químico ligeramente básico que incorpora heteroátomos de nitrógeno y azufre, lo cual le da un carácter polar que lo hace soluble en sustancias acuosas. Este compuesto también posee un grupo hidrofóbico, que le proporciona de esta manera una afinidad por aquellas especies no polares como los hidrocarburos (petróleo)

Dicho producto es muy versátil debido a su formulación, la cual le proporciona una solubilidad en petróleo, agua y gas. Por lo tanto, su aplicación en tuberías de gas y crudo,

da una amplia protección a la tubería contra la corrosión, por medio de una película que separa el agua de la superficie de la tubería, asimismo, con el petróleo y el gas.

## **1. PRUEBAS DE CAPACIDAD DE ADSORCIÓN**

Con el propósito de estudiar la aplicación de los secuestrantes líquidos tanto para líneas de crudo como para las de gas, se realizarán ensayos de capacidad de remoción, aplicando el método no estacionario, el cual, simula la inyección de secuestrante en las líneas multifásicas y de gas y el método estacionario que simula los depósitos de secuestrante en las tuberías. Los ensayos de adsorción, también permitirán evaluar la eficiencia de los secuestrantes, analizar la compatibilidad del secuestrante con el inhibidor de corrosión y la influencia del condensado (en el caso de las líneas de crudo) con su respectivo corte de agua, sobre la capacidad de adsorción en mezclas de  $H_2S/CO_2$  o cada uno por separado.

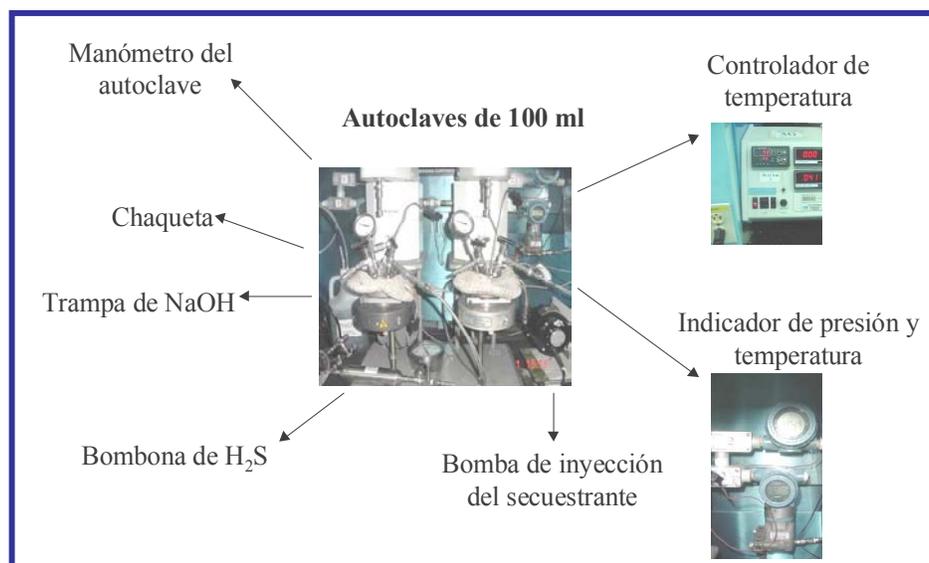
### **1.1 Descripción del equipo**

La capacidad de adsorción se obtiene experimentalmente utilizando un reactor de acero inoxidable de 100mL de capacidad, el cual, está diseñado para soportar presiones hasta 3000 psig y una temperatura máxima de 350°C. El reactor posee una tapa que puede ser acoplada al vaso mediante dos mordazas y un anillo protector ubicado por encima de éstas. A su vez, la tapa posee un manómetro cuya función principal es determinar la presión dentro del sistema en todo momento. Además, posee un termopar, el cual se encuentra conectado al controlador de temperatura y software encargado de registrar la temperatura durante el desarrollo de la experiencia.

Asimismo, el autoclave posee dos válvulas, una de las cuales es usada para inyectar el gas de estudio, y la otra está conectada a una medidor de presión con el fin de registrar los cambios de presión conforme transcurre el experimento.

Es importante mencionar, que para la inyección del secuestrante, el autoclave consta de un tubo capilar el cual está herméticamente conectado a una bomba de dosificación del secuestrante (método no estacionario)

En la Figura 13, mostrada a continuación se presenta el autoclave usado para los experimentos de capacidad de adsorción y los equipos que lo conforman.



**Figura 13. Montaje para ensayo de capacidad de adsorción**

Finalmente, una vez que se ha culminado el experimento, se debe desalojar el ácido contenido en el autoclave, para ello el montaje cuenta con una trampa de NaOH cuyo fin es neutralizar el H<sub>2</sub>S proveniente del autoclave. La trampa es reemplazada con una nueva solución una vez que ésta ha sido saturada.

Seguidamente en la Tabla 6, se presentan los rangos de temperatura y presión, así como la apreciación de cada uno de los equipos del ensayo de capacidad de adsorción.

**Tabla 6. Intervalo de medición y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura**

<i>Equipo</i>	<i>Intervalo de medición</i>	<i>Error de lectura</i>
<i>Transmisor de temperatura</i>	(0,000 – 750,000) °C	± 0,001 °C
<i>Transmisor de presión</i>	(0,000 – 2000,000) psig	± 0,001 psi
<i>Manómetro del autoclave</i>	(0 – 300) psig	± 5 psi

## 1.2 Procedimiento experimental

El método experimental a seguir para realizar este tipo de ensayos es el siguiente: primero, se coloca un volumen estipulado de cada uno de los compuestos a estudiar en el interior del autoclave, en caso de que se emplee el método estacionario, el secuestrante también debe ser vertido en el autoclave. Seguidamente se procede a tapar el autoclave mediante la fijación de las mordazas y el anillo protector que debe ser ubicado sobre éstas.

Posteriormente, se coloca el autoclave sobre la manta de calentamiento y se conecta el medidor de presión con una de las válvulas de salida del reactor; se cura el capilar de la bomba con agua destilada, acetona y el secuestrante a inyectar. Luego se verifica que el resto de las válvulas del autoclave se encuentren cerradas para evitar fugas.

Para mantener la temperatura constante, se enciende el controlador de temperatura y una vez alcanzada la condición de temperatura deseada se inyecta el gas a usar; se cierra la válvula de entrada y se desconecta la manguera de alta presión. Finalmente, para el método no estacionario, se inyecta con la bomba dosificadora el volumen estipulado del secuestrante en estudio. Al mismo tiempo, se verifica que el programa que registra los datos

de presión y temperatura funcione correctamente. El tiempo de ensayo es de aproximadamente 24 horas.

Una vez culminado el tiempo de ensayo, se procede a desmontar el sistema: se despresuriza el sistema con una trampa de NaOH, se apaga el controlador de temperatura y se desconectan todas las mangueras de entrada y salida del autoclave. Entonces, se procede a destapar el autoclave y tomar los productos de reacción en un vial para finalmente proceder a la limpieza y mantenimiento del autoclave.

### **1.3 Condición y programación de ensayos**

Los ensayos de adsorción se realizarán bajo parámetros que intentan simular las condiciones en campo, los experimentos se basan en someter el secuestrante de las líneas de crudo y gas a atmósferas de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, así como una mezcla de los mismos cuyas proporciones variarán según las condiciones encontradas en planta para cada una de las líneas antes mencionadas.

De la misma manera, las temperaturas bajo las cuales se llevan a cabo los experimentos de remoción dependerán del secuestrante estudiado.

Los ensayos de capacidad de adsorción a realizar, cuya finalidad es explicar el comportamiento de los secuestrantes aplicados en sistemas de producción de crudo y gas natural se muestran en la Tabla 7 y la Tabla 8 para las líneas de crudo y gas respectivamente.

Tabla 7. Pruebas de adsorción a 70°C para las líneas de crudo

<i>Muestra</i>	<i>Atmósfera</i>
<b>5mL SEC A*</b> <b>5mL SEC A**</b> <b>30mL agua</b> <b>5mL SEC A + 30mL agua</b> <b>5mL SEC A + 30mL cond.</b> <b>5mL SEC A + 0,13mL inh.</b> <b>5mL SEC A/38,5mL agua/38,5mL cond.</b> <b>5mL SEC A/0,13mL inh./38,5mL agua /38,5mL cond.</b>	120 psig de H <sub>2</sub> S
<b>5mL SEC A</b> <b>5mL SEC A + 30mL agua</b> <b>5mL SEC A + 30mL cond.</b> <b>5mL SEC A + 0,13mL inh.</b> <b>5mL SEC A/38,5mL agua/38,5mL cond.</b> <b>5mL SEC A/0,13mL inh./38,5mL agua/38,5 mL cond.</b>	0,725 psig de H <sub>2</sub> S, 120 psig de CO <sub>2</sub>
<b>5mL SEC A</b>	120 psig de CO <sub>2</sub>

\* con reinyección de 120psig de H<sub>2</sub>S

\*\*método estacionario

Tabla 8. Pruebas de adsorción a 40°C para las líneas gas

<i>Muestra</i>	<i>Atmósfera</i>
<b>5mL SEC B*</b> <b>5mL SEC B**</b> <b>5mL SEC B + 30mL agua</b> <b>5mL SEC A gastado + 5mL SEC B gastado*** + Glicol</b>	120 psig de H <sub>2</sub> S
<b>5mL SEC B</b> <b>5mL SEC A</b> <b>2,5 mL SEC A + 2,5mL SEC B</b> <b>5mL SEC A gastado**** + 5mL SEC B</b>	0,228 psig de H <sub>2</sub> S, 96 psig de CO <sub>2</sub>

\* con reinyección de 120psig de H<sub>2</sub>S.

\*\*método estacionario.

\*\*\*SEC A y SEC B gastados consecutivamente a 120psig de H<sub>2</sub>S a 70°C y a 40°C, respectivamente.

\*\*\*\* El secuestrante SEC A es sometido a las condiciones de temperatura y presión de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S de la línea de crudo.

Adicionalmente, se llevan a cabo ensayos de corrosión utilizando el método gravimétrico o de pérdida de peso, dicho método y el equipo en el cual se realizan los ensayos, es descrito a continuación.

## 2. ENSAYOS DE PÉRDIDA DE PESO

La finalidad de éstos ensayos es evaluar el efecto del secuestrante líquido de H<sub>2</sub>S inyectado en líneas de crudo, sobre la corrosión del acero al carbono API 5L grado B, y la influencia de otras sustancias tales como el condensado y el agua, encontrados en las tuberías cercanas al cabezal de pozo.

### 2.1 Descripción de los materiales

#### 2.1.1 Especificaciones del acero al carbono API 5LB

Las probetas usadas en los ensayos de corrosión por pérdida de peso son elaboradas de acero al carbono API 5L grado B, ya que el acero al carbono esta designado para su utilización en tuberías y líneas de transmisión de gas, agua y aceite según el “American Petroleum Institute (API)”<sup>29</sup>.

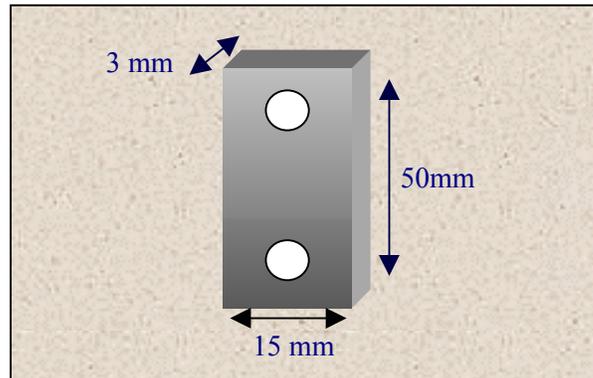
La composición química del material utilizado para este estudio es la mostrada en la Tabla 9.

**Tabla 9. Composición química del acero al carbono API 5LB<sup>29</sup>.**

<i>Elemento</i>	<i>Composición Química (%p/p)</i>
<i>C</i>	0,27
<i>Mn</i>	1,15
<i>P</i>	0,04
<i>S</i>	0,05

#### 2.1.2 Probetas utilizadas en las técnicas gravimétricas:

Las probetas utilizadas para estos ensayos fueron elaboradas a partir de un tubo de acero al carbono por norma API 5LB, cuyas dimensiones se muestran a continuación en la Figura 14.



**Figura 14. Probetas utilizadas para ensayos de pérdida de peso.**

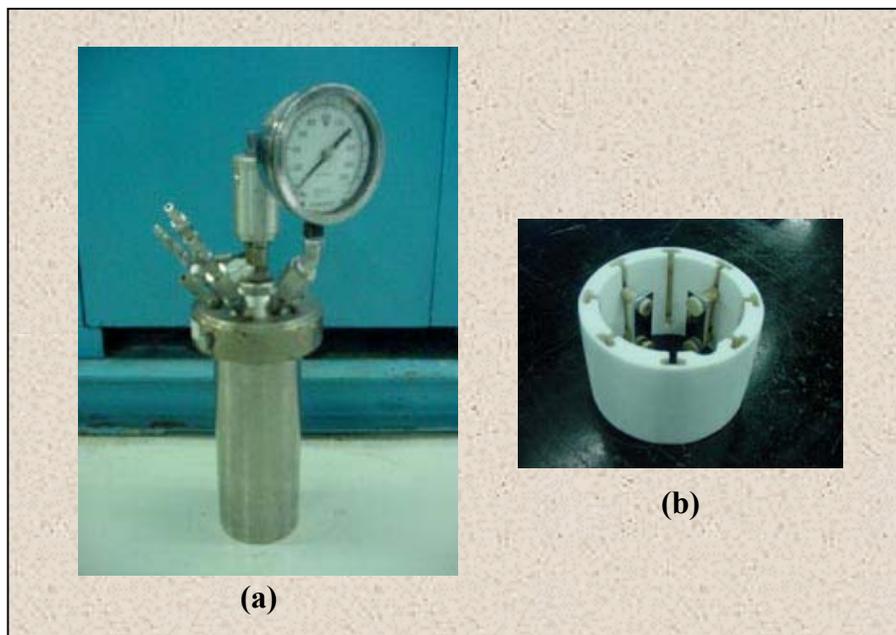
## 2.2 Descripción del equipo

Para la realización de este tipo de ensayos se utilizan autoclaves de 2 litros de capacidad, contruidos de una aleación Hastelloy C, y diseñados para soportar 13,8 MPa aproximadamente y temperaturas menores a 360 °C. Dichos autoclaves operan junto a una manta de calentamiento, la cual, está conectada a un controlador PID de temperatura con apreciación  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , además, la temperatura del autoclave es reportada a través de un transmisor (termopar) ubicado en el interior del mismo.

Por otro lado, el autoclave cuenta con un agitador interno que puede alcanzar velocidades hasta 800rpm, su función es mantener la mezcla homogénea y simular condiciones de turbulencia en el fluido, dicho agitador está acoplado a un controlador en el que se regula la velocidad de agitación.

Las probetas de corrosión son introducidas al autoclave por medio de un porta cupones de teflón de sección circular.

En la Figura 15, mostrada a continuación, se presenta el autoclave usado para los ensayos de corrosión.



**Figura 15. Autoclave (a) y porta probetas (b) de los ensayos de pérdida de peso**

Como se observa en la Figura 15, este equipo posee un medidor de presión analógico ubicado en la tapa del mismo y tiene un rango de (0-3000) psig y una apreciación de  $\pm 20$  psig. Cabe destacar, que el gas a estudiar es inyectado por medio de la válvula de entrada del autoclave y es desalojado a través de la válvula de salida.

El vaso del autoclave es acoplado a la tapa de manera similar al autoclave de los ensayos de capacidad de adsorción, es decir con dos mordazas y un anillo de seguridad que se ubica cubriendo las mordazas.

## 2.3 Procedimiento experimental

En esta sección se detallará el procedimiento a seguir para desarrollar los ensayos de pérdida de peso, el procedimiento se basa en tres pasos fundamentales:

1. Preparación de las probetas
2. Montaje del ensayo
3. Decapado de las probetas.

### 2.3.1 Preparación de las probetas de corrosión

La preparación de las probetas comienza con el pulimento de las mismas, éstas son pulidas con papel de esmeril de 400grit y posteriormente con uno de 600grit, a medida que las probetas son pasadas por el papel, el cual, es constantemente humedecido con agua, éstas adquieren una superficie lisa y limpia.

Una vez pulidas las probetas, éstas son troqueladas con letras que permitan su identificación y luego son pesadas en una balanza eléctrica de  $\pm 0.0001\text{g}$  de apreciación. Es importante mencionar, que antes de ser pesadas, a cada probeta se le mide: el ancho, el largo, el espesor y el diámetro de los agujeros de las mismas, además éstas deben ser manipuladas con guantes de látex para evitar su contaminación y posibles cambios en su peso.

### 2.3.2 Montaje del ensayo

Una vez preparadas las probetas se procede al montaje del ensayo: se colocan los cupones en el portaprobetas en forma intercalada y se introducen en el autoclave, el cual se encuentra lleno con 1 litro de la mezcla agua/condensado según la relación de campo.

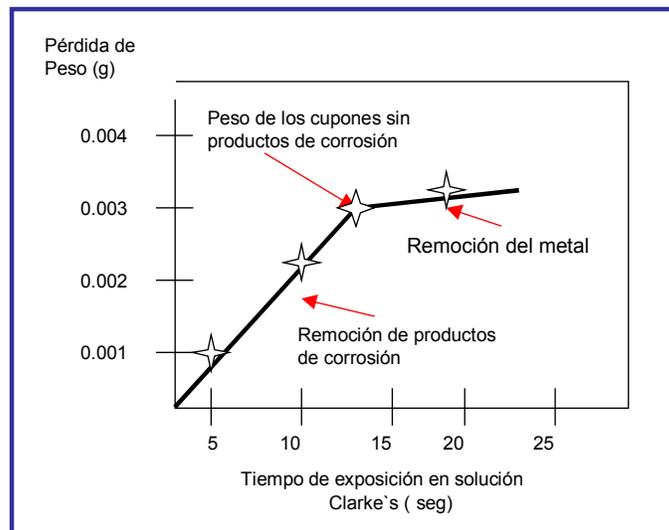
Entonces, se añade la dosis de tratamiento químico con una jeringa y se cierra el autoclave para poder inyectar la mezcla de gases. Con la finalidad de fijar la temperatura y las revoluciones de la agitación, se enciende tanto el controlador de temperatura como el agitador y se deja el ensayo por un período de 7 días.

### 2.3.3 Decapado de las probetas

Al culminar el tiempo de ensayo se procede a desmontar el ensayo y a decapar los cupones. Para decapar las probetas, se realiza inicialmente una curva de decapado, cuya finalidad es determinar el tiempo óptimo en el cual se deben sumergir las probetas en la solución Clarke's, según norma ASTM G1-90<sup>30</sup> de manera que sólo se produzca la remoción de los productos de corrosión y no del metal.

Una vez estimado este tiempo, se procede a decapar las probetas: se neutraliza la probeta con  $\text{NaHCO}_3$  y se enjuaga con agua y acetona para después secar con aire comprimido. Se eliminan los productos de corrosión con un borrador eléctrico y se mide el peso final de las probetas.

A continuación en la Figura 16, se presenta la curva que se realiza para estimar el tiempo óptimo de sumersión de las probetas para su decapado.



**Figura 16. Curva de decapado de los cupones de acero 5LB.**

El fundamento de los ensayos de pérdida de peso, es poder calcular con los pesos iniciales y finales, el desgaste al que fueron sometidos los cupones de acero al carbono 5LB durante la exposición al medio corrosivo.

## 2.4 Condición y programación de los experimentos

En esta sección se presentan las condiciones bajo las cuales se realizan los ensayos de pérdida de peso. Además de ello, se especifican los tratamientos químicos aplicados en cada ensayo (inhibidor de corrosión, secuestrante de H<sub>2</sub>S), tomando en cuenta que las dosis señaladas son las recomendadas y aplicadas en las líneas multifásicas para el sistema en estudio. Cada dosis aplicada es para 1 litro de mezcla de agua y condensado según la relación de campo y con inyección de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

Es importante mencionar, que al tratar de simular las condiciones de campo, las características en cuanto a presiones parciales de la mezcla de gases y temperaturas para los experimentos de pérdida de peso son similares a las mostradas en la Tabla 7 para los ensayos de adsorción. Sin embargo, los ensayos de pérdida de peso sólo se realizarán para el estudio de las corrientes multifásicas, es por ello que las condiciones son las correspondientes a éstas tuberías y con mezcla de gases únicamente.

Los experimentos planificados para estimar la velocidad de corrosión y el efecto que posee la presencia de condensado/agua, tratamiento químico sobre la misma, son los que se observan en la Tabla 10 mostrada a continuación.

**Tabla 10. Ensayos de pérdida de peso en mezcla de agua y condensado  
(relación campo)**

<i>Muestra</i>	<i>Presión</i>	<i>Temperatura</i>
<i>Blanco</i>		
<i>Inhibidor SEC A</i>	0,725 psig H <sub>2</sub> S, 120 psig de CO <sub>2</sub>	70°C
<i>SEC A + Inhibidor</i>		

### 3. SIMULACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Para llevar a cabo la simulación de la velocidad de corrosión en el software antes mencionado, primero se deben introducir los datos principales en el menú de la interfaz del programa. Los datos a precisar son básicamente la descripción de las condiciones presentadas en la tubería, entre estos se encuentran: la temperatura, presión, el tipo de flujo (horizontal o vertical), la velocidad del fluido, las relaciones agua/gas, crudo/gas, el porcentaje de agua, las presiones parciales de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, las concentraciones de acetato, cloro, oxígeno, ácido carbónico, entre otros.

Posteriormente, se deben introducir otros datos correspondientes a la predicción del régimen de flujo, el esfuerzo de corte y la caída de presión en la tubería, esto es posible haciendo click en el botón de “flow” ubicado en la barra de herramientas del programa. Luego se seleccionan el sistema de unidades en el que se desea trabajar (SI o inglesas)

En la Figura 17, se presenta la ventana para introducir los datos iniciales para la simulación y en la Figura 18, se presenta la ventana del modelaje de flujo del programa.

Los datos introducidos en dichas ventanas se muestran en el Anexo 1 y el Anexo 2.

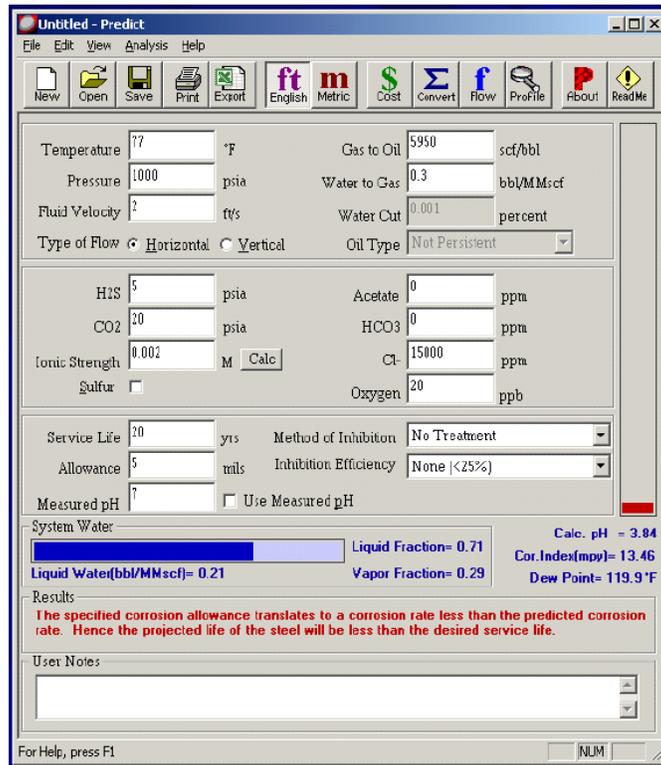


Figura 17. Interfaz principal de “PREDICT 3.0”<sup>27</sup>

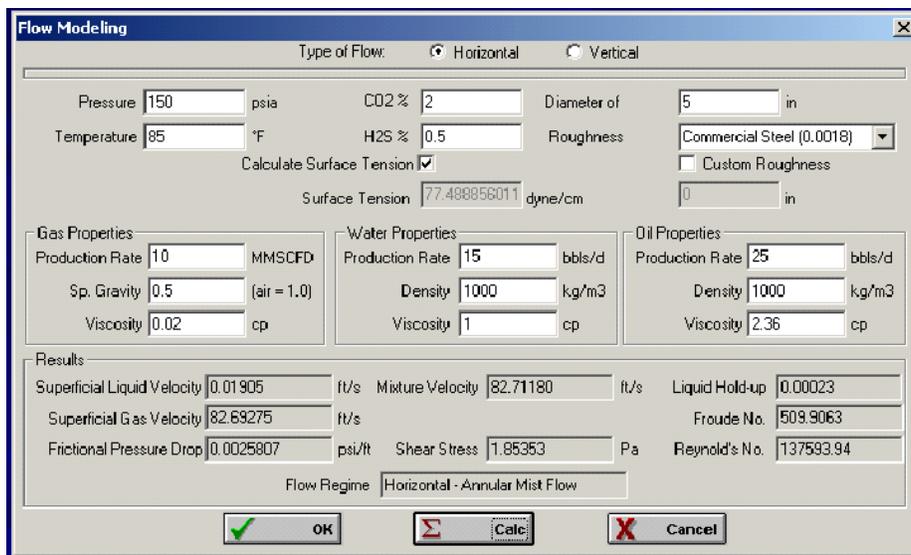


Figura 18. Ventana del modelaje de flujo de “PREDICT 3.0”<sup>27</sup>

Los parámetros usados para el modelaje del flujo son los siguientes:

1. Presión total (psia o bar) y la temperatura del sistema ( $^{\circ}\text{F}$  o  $^{\circ}\text{C}$ )
2. Fracción molar del  $\text{H}_2\text{S}$  y del  $\text{CO}_2$ .
3. Diámetro de la tubería (plg o cm)
4. Factor de fricción de la tubería (plg o cm), el usuario tiene la opción de seleccionar un factor de fricción de la lista o introducir el valor del mismo si el valor es conocido.
5. Flujo de gas (MMPCSD o  $\text{Mm}^3$ )
6. Gravedad específica del gas con respecto a la gravedad específica del aire = 1,0.
7. Viscosidad del gas (centipoise)
8. Flujo de agua (BPD o  $\text{m}^3/\text{día}$ )
9. Viscosidad del agua (centipoise)
10. Flujo de crudo/condensado (BPD o  $\text{m}^3/\text{día}$ )
11. Densidad del crudo/condensado ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ )
12. Viscosidad del crudo/condensado (centipoise)
13. Tensión superficial del líquido (dinas/cm), el usuario tiene la opción de usar el valor predeterminado, el cual es el más usado para fines prácticos o introducir el valor si es conocido.

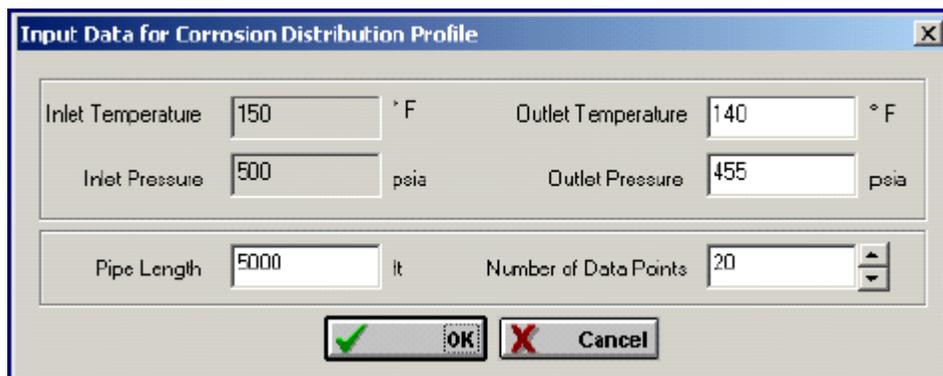
Una vez introducidos todos los datos, se debe hacer click sobre el botón “Calc” y la pantalla mostrará los siguientes parámetros:

1. Velocidad superficial del líquido o la velocidad del líquido (pie/s o m/s) si el líquido ocupa toda el área transversal de la tubería.
2. Velocidad superficial del gas o la velocidad del gas (pie/s o m/s) si el gas ocupa toda el área transversal de la tubería.
3. Factor de retención de líquido, representando la fracción de la tubería ocupada por el líquido.
4. Velocidad de la mezcla (pie/s o m/s)
5. Caída de presión por fricción en la tubería (psi/pie o bar/m)

6. Esfuerzo de corte en las paredes de la tubería (Pa)
7. Régimen de flujo en la tubería.

Es importante mencionar que el simulador tiene la capacidad de determinar perfiles de la distribución de la corrosión en las tuberías, para ello se introducen los datos en la ventana de “Input Data For Corrosion Distribution Plot”. Los parámetros necesarios para el cálculo son la presión de entrada, presión de salida (estimada en el modelaje del flujo), temperaturas de entrada y salida, el largo de la tubería y el número de puntos que se desean graficar en la curva de variación de la corrosión vs. el largo de la tubería. Posteriormente, se hace click sobre el botón de “OK” y el programa procede a graficar la curva antes mencionada.

Seguidamente, en la Figura 19 se muestra la ventana del simulador en la cual se introducen los datos para determinar la gráfica del perfil de corrosión en la tubería. Los datos introducidos en esta ventana, se muestran en el Anexo 3.



Parameter	Value	Unit
Inlet Temperature	150	° F
Outlet Temperature	140	° F
Inlet Pressure	500	psia
Outlet Pressure	455	psia
Pipe Length	5000	ft
Number of Data Points	20	

**Figura 19. Ventana de datos para predecir el perfil de corrosión (PREDICT 3.0)<sup>27</sup>**

## 4. ANÁLISIS QUÍMICOS

Con el fin de caracterizar los secuestrantes vírgenes usados en las instalaciones de la planta de gas natural ubicada en el distrito Anaco, así como los productos de reacción de cada uno de los ensayos y los sólidos obtenidos de campo, el Departamento de Química Analítica y Optimización de Laboratorios de Tecnología PDVSA INTEVEP utiliza distintas técnicas para su caracterización, las cuales se resumen a continuación:

### 4.1 Porcentaje de azufre y nitrógeno

La determinación de estos compuestos se realizará antes y después a las muestras de capacidad de adsorción. Estos análisis se efectuarán con la finalidad de determinar el factor GG, el cual permite establecer una medida de la sustitución de los átomos de Nitrógeno presentes en la Triazina por los de Azufre presente en el gas natural.

Es importante mencionar que el equipo disponible para quimioluminiscencia y fluorescencia ultravioleta no están destinados a trabajar con muestras acuosas, por lo tanto a través de estas técnicas el porcentaje de nitrógeno y azufre puede ser determinado únicamente al secuestrante aplicado en las líneas de gas y al inhibidor de corrosión. Para la determinación del porcentaje de azufre y nitrógeno del resto de las muestras, como lo son los productos de reacción y los sólidos encontrados en las tuberías, se aplica la norma ASTM 5291-00.

#### 4.1.1 Fluorescencia ultravioleta

Para determinar el porcentaje de azufre en el secuestrante e inhibidor de corrosión se aplica la técnica de fluorescencia ultravioleta. El fundamento de esta técnica consiste en la excitación de un analito para dar una especie cuyo espectro de emisión suministra una información para realizar un análisis cualitativo o cuantitativo. Dicha excitación se consigue mediante la absorción de fotones, donde las transiciones

electrónicas responsables de la fluorescencia no conllevan a un cambio en el espín del electrón como ocurre en la fosforescencia<sup>31</sup>.

Como consecuencia, la fluorescencia presenta una vida corta, cesando la luminiscencia casi inmediatamente ( $<10^{-5}$  s). En la mayoría de los casos, la emisión fotoluminiscente, tanto si es de fluorescencia como de fosforescencia, es de mayor longitud de onda que la radiación utilizada para su excitación.

#### **4.1.2 Quimioluminiscencia**

Una de las técnicas para determinar el porcentaje de nitrógeno es la quimioluminiscencia aplicados a la muestra. La quimioluminiscencia está definida como la emisión de luz asociada con la disipación de energía con una sustancia electrónicamente excitada, por lo tanto en las pruebas de quimioluminiscencia, la emisión de luz es causada por los productos de una reacción específica. La concentración de nitrógeno se encuentra relacionada con la intensidad de la luz emitida<sup>31</sup>.

Normalmente, en el análisis cuantitativo la señal se integra para un período de tiempo fijo y se compara con patrones tratados de forma idéntica. Como medida alternativa se utilizan las alturas de los picos, obteniéndose a menudo relaciones lineales entre la señal y la concentración, para intervalos de concentración de varios ordenes de magnitud<sup>31</sup>.

## **4.2 Análisis infrarrojo**

Este análisis se realiza con la finalidad de determinar la estructura y grupo funcionales de los sólidos encontrados en campo

El análisis infrarrojo, es una forma de espectroscopia de absorción restringida a la región de longitud de ondas espectrales infrarrojas que identifica y cuantifica los grupos funcionales orgánicos<sup>32</sup>.

- Un haz de luz infrarroja atraviesa una muestra de secuestrante contenido en una celda de cristal. El espectro de infrarrojo generado por la muestra se reproduce en un gráfico.
- Cada tipo de secuestrante tiene un espectro característico (como una huella digital) que permite caracterizarlos.
- Las diferencias entre los espectros muestran algunos cambios de los componentes del secuestrante.

### 4.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA), permite registrar continuamente la pérdida de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función del aumento lineal de la temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo, se denomina termograma o curva de descomposición térmica<sup>31</sup>. Una segunda curva, que facilita la determinación de pequeños cambios de masa con respecto a la temperatura y que acompaña a la curva de descomposición térmica, corresponde a la derivada del termograma (DTG)<sup>31</sup>.

La información que proporciona el análisis termogravimétricos es a veces limitada, ya que no siempre una variación en la temperatura causa un cambio detectable en la masa del analito. Por lo tanto los métodos termogravimétricos están limitados en su mayor parte a reacciones de descomposición y oxidación, así como también a procesos tales como evaporación, sublimación y desorción<sup>31</sup>.

# *CAPÍTULO IV*

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los resultados y la discusión de los mismos, obtenidos durante el desarrollo del presente estudio. En la sección 1, se desarrollan las características e interpretaciones asociadas a la problemática de las áreas operacionales en cuanto al uso de tratamientos químicos para mitigar la corrosión y reducir el contenido de H<sub>2</sub>S, con datos y estudios directamente relacionados con la producción del Distrito Anaco. En la sección 2, se detalla y estudia a escala laboratorio, los fenómenos asociados a los tratamientos químicos mencionados que pudiesen estar relacionados con los problemas operacionales reales.

El entendimiento del mecanismo de funcionamiento de estos sistemas puede facilitar su uso y mejorar su eficiencia paralelamente a una reducción de costos y problemas operacionales en las instalaciones de manejo del gas natural.

### **1. PROBLEMÁTICA OPERACIONAL DE LAS INSTALACIONES DE MANEJO DE LOS FLUIDOS DE PRODUCCIÓN EN EL DISTRITO ANACO**

#### **1.1 Composición del gas de Anaco**

El estudio de fenómenos pertinentes al gas natural, requiere de un conocimiento exhaustivo de las características que lo definen, a fin de garantizar un mayor entendimiento y razonamiento de la interacción del hidrocarburo gaseoso con el proceso y el medio ambiente en el que se produce, procesa y entrega.

En la Tabla 11, se presenta la composición promedio del gas de Anaco a la entrada de la estación de flujo, los volúmenes de producción y las concentraciones de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del pozo estudiado, considerado como uno de los pozos más críticos en referencia a las concentraciones de H<sub>2</sub>S observadas.

En esta tabla, se observa que el gas está mayormente compuesto de metano (85,25%), el cual es el componente con mayor poder calorífico. Adicionalmente, se observa que el gas posee aproximadamente 8% de CO<sub>2</sub> y alrededor de 480ppm de H<sub>2</sub>S en oleoducto y 190ppm de H<sub>2</sub>S en gasoducto, por lo que puede clasificarse como un gas ácido.

**Tabla 11. Composición promedio del gas del Distrito Anaco**

<i>Componentes</i>	<i>% Molar</i>
<i>Metano</i>	85,25
<i>Etano</i>	3,33
<i>Propano</i>	0,94
<i>i-Butano</i>	0,25
<i>n-Butano</i>	0,37
<i>C5 +</i>	0,86
<i>N<sub>2</sub></i>	0,78
<i>CO<sub>2</sub></i>	8,22
<i>H<sub>2</sub>S (ppm) gasoducto</i>	190
<i>H<sub>2</sub>S (ppm) oleoducto</i>	480-500
<i>Gas (MMPCND)*</i>	7,898
<i>Agua (BPD)*</i>	24
<i>Condensado (BPD)*</i>	24
<i>GPM</i>	0,81

**Fuente:** PDVSA-Anaco, febrero 2004

\*volúmenes correspondientes al pozo de estudio

En lo que se refiere al mecanismo de corrosión que pueda imperar en las líneas transmisoras de crudo y gas natural, uno de los indicativos que permite identificar a priori dicho mecanismo, consiste en dividir las presiones parciales de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub><sup>33</sup>. Es decir, si la relación entre la presión parcial del CO<sub>2</sub> y la presión parcial del H<sub>2</sub>S es mayor a 200 el

mecanismo de corrosión predominante es por  $\text{CO}_2$ , y si es menor a 200 dominará el mecanismo de corrosión por  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>33</sup>.

Partiendo de las concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  mostradas en la Tabla 11, y calculando las presiones parciales de éstos gases, tanto en oleoducto como en gasoducto, la relación entre las presiones parciales es la siguiente:

$$\text{Cabezal de pozo: } \frac{120 \text{ psig}}{0,725 \text{ psig}} = 165,5 \implies \text{Corrosión por } \text{H}_2\text{S}$$

$$\text{Gasoducto: } \frac{96 \text{ psig}}{0,228 \text{ psig}} = 421,1 \implies \text{Corrosión por } \text{CO}_2$$

De acuerdo a las relaciones obtenidas, se puede observar que en la línea de crudo existe un indicio de que el mecanismo de corrosión predominante es de  $\text{H}_2\text{S}$ , mientras que en las líneas de gas el mecanismo imperante es de  $\text{CO}_2$ .

Con respecto a la riqueza del gas natural producido, ésta se mide en GPM, unidad que se define como la cantidad de galones de líquidos de gas natural (LGN) que se pueden obtener por cada mil pies cúbicos de gas. Mientras mayor sea el GPM del gas, éste se considera más rico, por contener mayor proporción de componentes pesados, que se caracterizan por ser fácilmente comercializables a altos costos. De la Tabla 11, se puede observar que el GPM del gas es 0,81, por lo tanto, el gas de Anaco es clasificado como un gas pobre (bajo GPM) en comparación con el gas de Jusepín obtenido en Maturín, Edo. Monagas (2,01 GPM)<sup>17</sup>.

Uno de los factores importantes para el estudio de los secuestrantes aplicados en el sistema de producción de crudo y gas natural, es el volumen de condensado, agua y gas a tratar, ya que a partir de dichos volúmenes se estiman las relaciones condensado/gas, agua/gas, agua/condensado, las cuales definen el sistema a estudiar.

En la Tabla 11, se muestra que el pozo estudiado presenta un gran volumen de gas en comparación con el volumen de condensado ( $5,15 \times 10^5 \left( \frac{PCGD}{PCCD} \right)$ ) y agua ( $5,37 \times 10^5 \left( \frac{PCGD}{PCAD} \right)$ ), confirmándose que la función principal de este pozo es la explotación de gas natural.

Es importante mencionar, que la presencia de agua en el sistema de tuberías, es uno de los componentes promotores de los procesos corrosivos tanto en las líneas de crudo, como en gasoductos por efectos de condensación.

Por otro lado, se observa que la relación condensado/agua es cercana la unidad (1,04), por lo tanto el volumen de agua y condensado en las tuberías de crudo es prácticamente el mismo.

## 1.2 Remoción del H<sub>2</sub>S en función del consumo de secuestrante

Para estudiar el comportamiento de los secuestrantes líquidos, aplicados para remover el H<sub>2</sub>S presente en las líneas de crudo y gas natural en el Distrito Anaco, primero es necesario analizar las experiencias operacionales obtenidas en campo, de manera que constituya una base para los estudios a escala de laboratorio. Dichas experiencias operacionales abarca: i) El empleo de los secuestrantes en campo, ii) La dosificación de los mismos, iii) La relación volumen de gas/dosificación de secuestrante y iv) El desempeño del producto bajo las condiciones operacionales.

Para comenzar, las dosis de secuestrante aplicadas en la línea de crudo, a la altura de cabezal de pozo, han sido variadas entre 75-150 GPD de SEC A (Figura 20). Esta variación en la inyección de secuestrante se debió a que la repentina aparición de altas

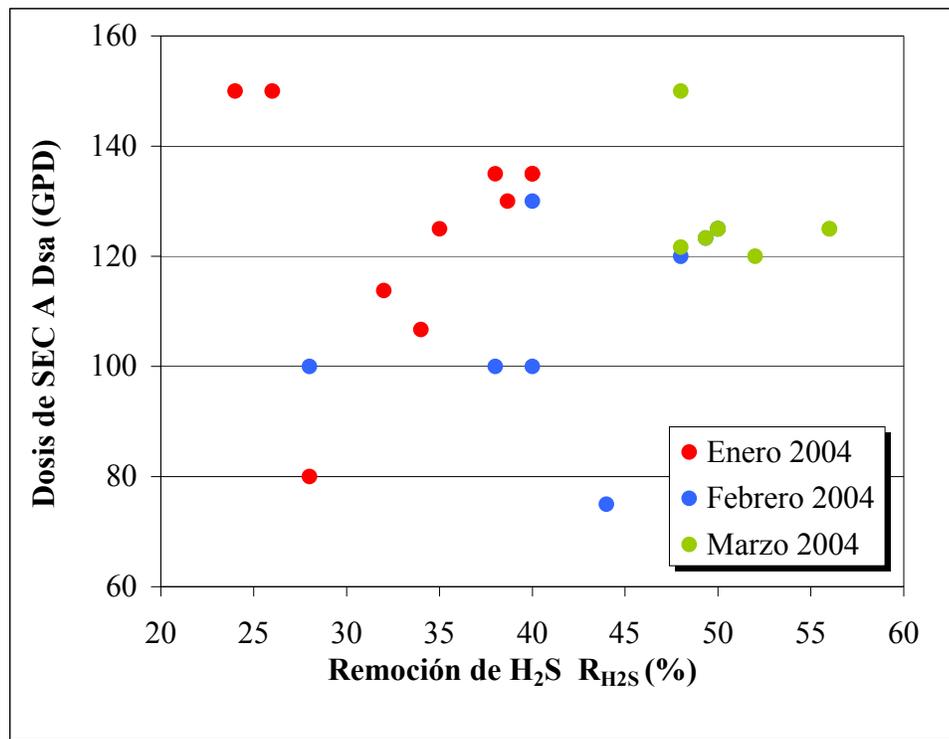
concentraciones de H<sub>2</sub>S en la composición gas en las líneas de crudo (500ppm), llevó al personal operativo a tomar medidas con el fin de disminuir la concentración de H<sub>2</sub>S. Sin embargo, como se observa en la Figura 20, la remoción del H<sub>2</sub>S no tuvo un comportamiento definido en cuanto a la dosis de secuestrante empleada, la cual no se mantuvo en un valor fijo sino que se varió constantemente.

Es importante mencionar, que el comportamiento anómalo en la remoción de H<sub>2</sub>S no estuvo relacionado con algún cambio abrupto en los volúmenes de gas producido por el pozo, ya que la producción de gas se mantuvo alrededor de 7,898 MMPCND (Tabla 11), este volumen se encuentra dentro del rango de especificación para el uso de secuestrantes líquidos no regenerables, cuyo valor máximo debe encontrarse entre 40-60 MMPCND<sup>9,28</sup>. No obstante, los secuestrantes líquidos son empleados para gases con una composición menor a 100 ppm de sulfuro de hidrógeno, por lo tanto, el comportamiento de características dispersas que arrojó el secuestrante SEC A en campo, observado en la Figura 20, podría ser debido a las altas concentraciones de H<sub>2</sub>S (480-500 ppm) bajo las cuales el secuestrante opera actualmente, trayendo como consecuencia que su desempeño no haya sido satisfactorio.

La fluctuación de la concentración del gas ácido y de la inyección de secuestrante pueden generar un comportamiento anómalo del aditivo en el sistema, debido a que concentraciones no controladas de secuestrante pudiesen causar problemas operacionales no deseados aguas abajo de la inyección. En efecto, la deposición de sólidos amarillentos en las líneas de crudo (Figura 5), pudiera ser una de las consecuencias de la constante variación de la dosis de secuestrante inyectada o de la inyección de una dosis fija del secuestrante SEC A bajo las condiciones presentadas en campo,

Por otro lado, a partir de los datos de la dosis de secuestrante inyectada vs. la remoción de H<sub>2</sub>S (Figura 20), se estimó la dosis de secuestrante cuyo comportamiento se acercó al óptimo, es decir, para un menor volumen de secuestrante, la remoción de H<sub>2</sub>S fue

mayor, dicha dosis es la correspondiente a 75 GPD de secuestrante, con lo cual se obtuvo un porcentaje de remoción de 44%.

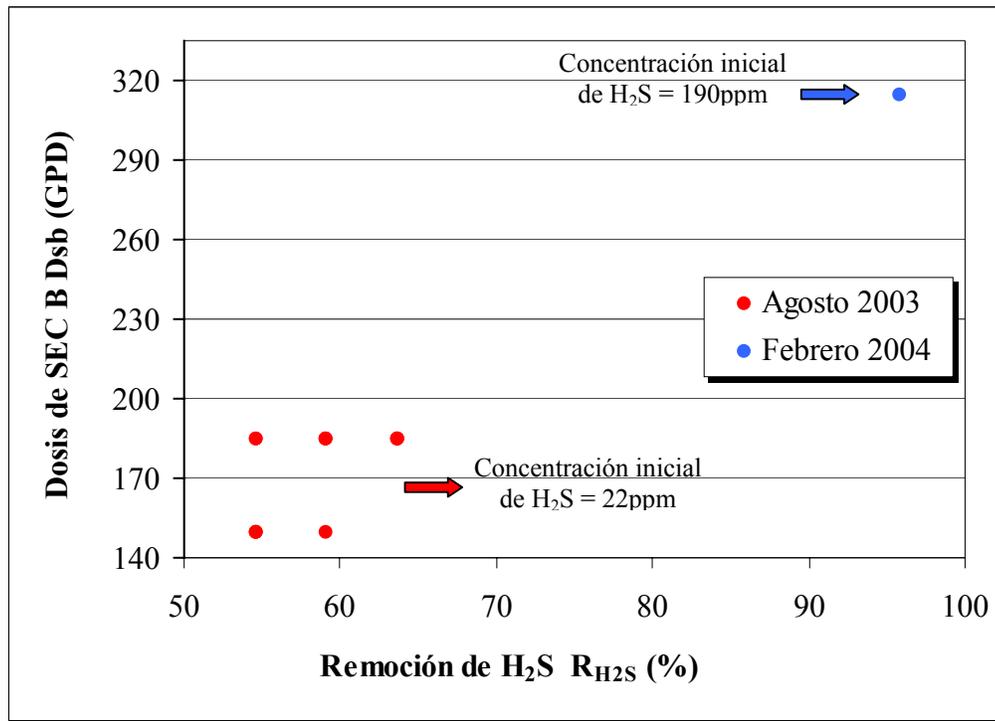


**Figura 20. Variación de la inyección de SEC A en líneas de crudo del Distrito Anaco**

En la Figura 20, también es posible observar que la remoción máxima de H<sub>2</sub>S obtenida entre los meses de enero, febrero y marzo de 2004 fue de 56%. La dosis de secuestrante empleada para alcanzar dicho porcentaje (125 GPD), excede en 50 GPD a la dosis establecida como teórica anteriormente, esto se traduce en un 57% de aumento de los costos operacionales por compra del secuestrante inyectado adicionalmente.

Con respecto al secuestrante aplicado en la línea de gas, a la salida de la estación de flujo, la dosis para agosto de 2003 varió entre 150-185 GPD de SEC B (Figura 21). Sin embargo, la dosis actualmente empleada oscila alrededor de 315 GPD de SEC B (Tabla 1). Para agosto de 2003 la concentración de H<sub>2</sub>S a la salida de la estación de flujo era de 22

ppm, mientras que, actualmente la concentración de  $H_2S$  en ese punto es de 190 ppm. Por lo tanto, la concentración para agosto del año 2003, no requería de volúmenes de secuestrante como el empleado actualmente debido a las condiciones de la concentración de  $H_2S$ .



**Figura 21. Variación de la inyección de SEC B en líneas de gas del Distrito Anaco**

El aumento de aproximadamente 50% de la dosis de secuestrante de las líneas de gas, se realizó sin un estudio previo a escala de laboratorio que determinara la dosis correcta para obtener la concentración de  $H_2S$  requerida a la salida de la estación de flujo. La dosificación actual permite alcanzar la concentración final de  $H_2S$  establecida en las normas para la distribución del gas. No obstante, no se conoce la capacidad de remoción de  $H_2S$  que presenta este secuestrante y si la dosis empleada para llevar el gas de 190 ppm hasta 8 ppm es la óptima.

En efecto, en la Figura 21, se presenta el comportamiento que generó la inyección de SEC B en las líneas de gas en agosto de 2003, en ésta se puede observar que aunque los puntos no se encuentran muy dispersos entre sí, se realizó un exceso de inyección, ya que para 185 GPD y para 150 GPD, el porcentaje de remoción coincidió en varias oportunidades. El exceso en la inyección de secuestrante podría traer consecuencias en los procesos ubicados aguas debajo de la inyección, además representa mayores gastos operacionales por procura de tratamiento químico.

### **1.3 Caracterización de los secuestrantes e inhibidor de corrosión**

En esta sección, se presentan las propiedades químicas, termogravimétricas y espectroscópicas de los diferentes tratamientos químicos (secuestrantes de H<sub>2</sub>S e inhibidor de corrosión) empleados en el Distrito Gasífero de Anaco para el acondicionamiento del gas natural.

Es importante mencionar, que las características químicas tanto de los secuestrantes como del inhibidor de corrosión mostradas en el Capítulo III (Tabla 4 y Tabla 5), son las proporcionadas por la casa comercial que los distribuye. Por lo tanto, en esta sección se presentarán las propiedades de éstos compuestos determinadas por los laboratorios de PDVSA-INTEVEP, cuya información no la ofrece el comerciante.

#### **1.3.1 Secuestrante líquido de H<sub>2</sub>S usado en las líneas multifásicas**

El secuestrante SEC A es un compuesto orgánico, específicamente formulado para reducir o eliminar la presencia de sulfuro de hidrógeno en sistemas de procesamiento y transporte de petróleo crudo y fluidos trifásicos (gas, crudo, agua)<sup>28</sup>. El compuesto reacciona rápidamente con el H<sub>2</sub>S, y genera diversos productos de reacción que bajo ciertas condiciones de temperatura y presión pueden ser compuestos sólidos insolubles en la fase acuosa (Anexo 4)

Como se mencionó en el Capítulo II, los secuestrantes líquidos a base de triazina se caracterizan por ser anillos nitrogenados, que al reaccionar con el  $H_2S$  ocurre una sustitución de los átomos de nitrógeno por los átomos de azufre. Con el fin de determinar el grado de sustitución de los átomos de nitrógeno una vez que el secuestrante es sometido a pruebas de adsorción bajo atmósferas de  $H_2S$ , se hace necesaria una caracterización química elemental previa de los secuestrantes en su estado virgen, de manera que se determine el porcentaje de nitrógeno, carbono, azufre e hidrógeno antes de someterlo a pruebas de adsorción. En la Tabla 12, se muestra la composición de nitrógeno, azufre y la relación carbono/hidrógeno del secuestrante SEC A empleado en las líneas multifásicas.

**Tabla 12. Composición del secuestrante SEC A**

<i>Propiedad</i>	<i>valor</i>
<i>Contenido de azufre (%)</i>	Nd*
<i>Contenido de nitrógeno (%)</i>	$8,58 \pm 0,01$
<i>Relación carbono/hidrógeno (%/%)</i>	$2,3 \pm 0,3$

\*Nd: No detectado

Con el fin de determinar los grupos funcionales del secuestrantes SEC A, éste fue sometido a un análisis infrarrojo, el cual se muestra en la Figura 22. En el espectro infrarrojo arrojado por el secuestrante SEC A, se observa una banda ancha en la región de  $3419\text{cm}^{-1}$ , la cual pertenece al solapamiento de los grupos N-H, además se ilustra una banda de intensidad fuerte en la región de  $2953\text{ cm}^{-1}$  y  $2837\text{ cm}^{-1}$ , pertenecientes al enlace C-H. Por otro lado, se presenta una banda de fuerte intensidad en  $1639\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C=O.

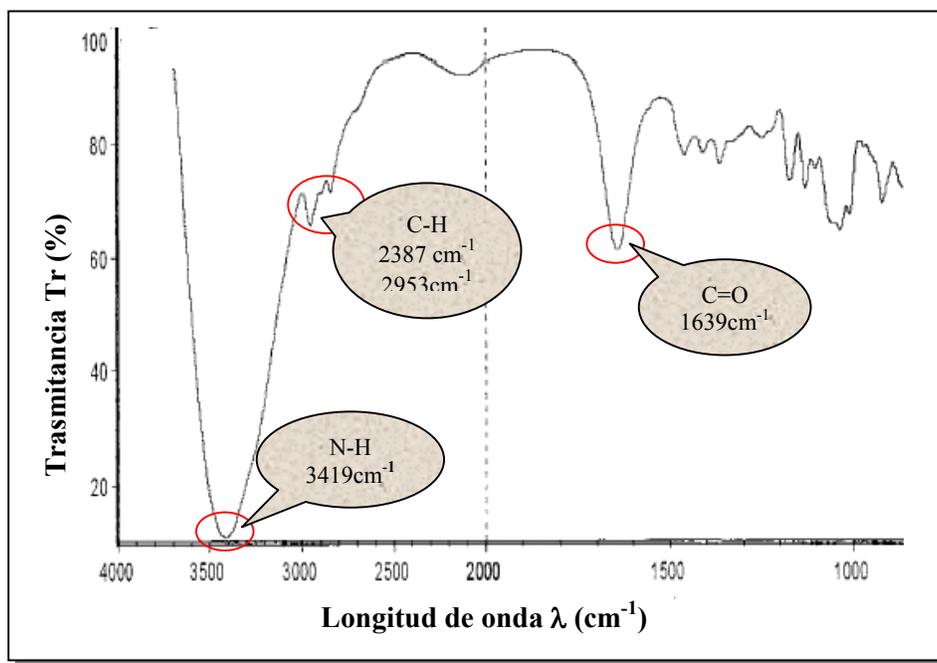


Figura 22. Espectro de infrarrojo del secuestrante SEC A

### 1.3.2 Secuestrante líquido de H<sub>2</sub>S usado en las líneas de gas

El secuestrante SEC B empleado en las líneas de gas natural en Anaco, es un producto químico de naturaleza orgánica con carácter polar, que incorpora heteroátomos de nitrógeno y oxígeno. Este compuesto no es perjudicial al medio ambiente y sus productos de reacción son solubles en agua y totalmente biodegradables<sup>28</sup>. En la Tabla 13, se presenta la composición de azufre, nitrógeno y la relación carbono/hidrógeno que posee dicho compuesto en su estado virgen, es decir, sin ser sometido a pruebas de adsorción.

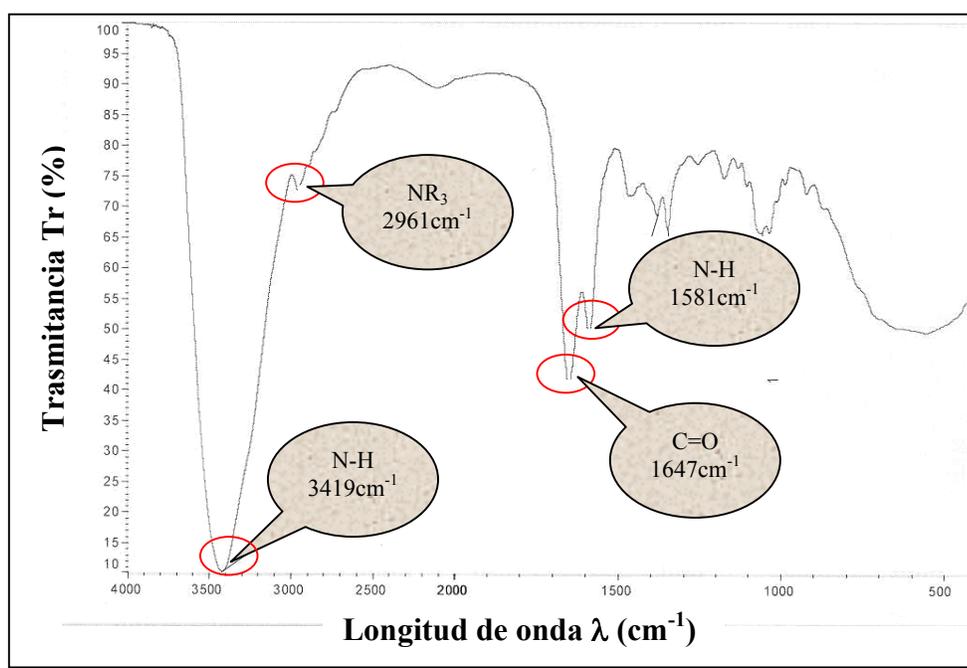
Tabla 13. Composición del secuestrante SEC B

<i>Propiedad</i>	<i>valor</i>
<i>Contenido de azufre (%)</i>	Nd*
<i>Contenido de nitrógeno (%)</i>	6,91 ± 0,01
<i>Relación carbono/hidrógeno (%/%)</i>	3,2 ± 0,3

\*Nd: No detectado

En la Tabla 13, se observa que al igual que el secuestrante SEC A, el secuestrante SEC B, no contiene azufre. La diferencia en la relación carbono/hidrógeno entre los dos secuestrantes podría estar relacionada con el medio de transporte formulado para cada uno de éstos compuestos de acuerdo a la función y al ambiente en el cual se deben desempeñar.

Adicionalmente, con la finalidad de conocer los grupos funcionales presentes en el compuesto activo del secuestrante, en la Figura 23, se muestra el espectro infrarrojo obtenido para el secuestrante virgen.



**Figura 23. Espectro de infrarrojo del secuestrante SEC B**

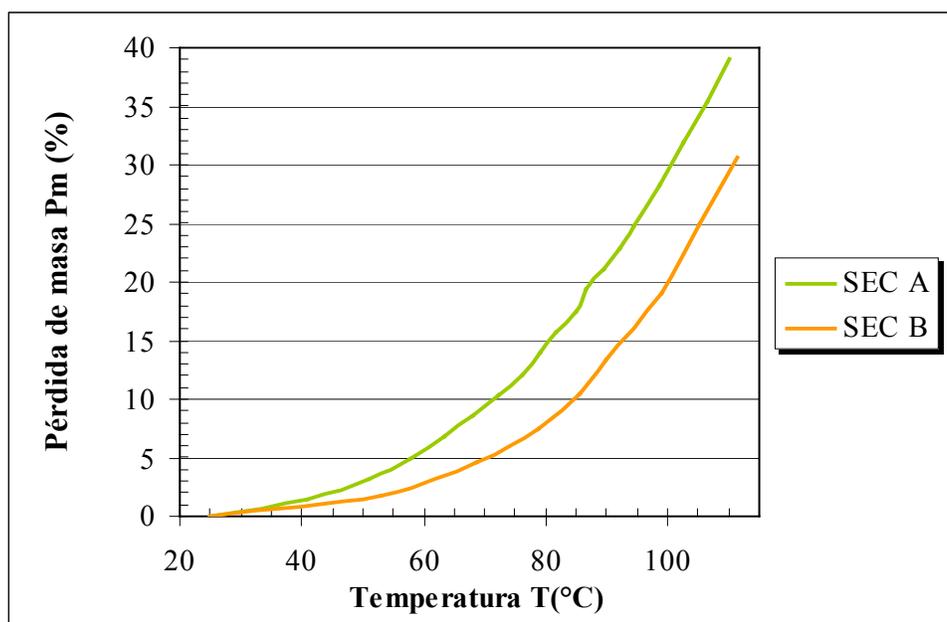
En dicho espectro, se observa una banda ancha en la región de  $3419\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración de alargamiento del grupo N-H, una banda en la región de  $2946\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a un grupo amino y por último, dos señales en la región de  $1654$  y  $1581\text{ cm}^{-1}$ , atribuibles a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ) y a la vibración de flexión N-H, respectivamente.

De acuerdo con el análisis infrarrojo, se comprueba que la estructura de la triazina presente en el secuestrante SEC B, está conformada por grupos N-H y grupos carbonilos. Además, se comprueba la presencia de nitrógeno como componente principal para la remoción del H<sub>2</sub>S.

Por otra parte, con el objeto de conocer las propiedades del vehículo de transporte del secuestrante de H<sub>2</sub>S empleado en campo tanto para las líneas de crudo como para las líneas de gas, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de los secuestrantes vírgenes, entre un rango de temperatura de 20 a 110°C, bajo una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y a una velocidad de barrido de 10°C/min. El intervalo de evaluación abarca las temperaturas bajo las cuales ambos secuestrantes operan en campo (temperatura de operación promedio de la línea de flujo: 70°C, temperatura de operación promedio de gasoducto: 40°C)

En el termograma del secuestrante virgen SEC B mostrado en la Figura 24, se observa que aproximadamente un 30% de la muestra evaluada, se volatiliza antes de alcanzar los 100°C, lo que probablemente corresponda a la presencia de solventes volátiles en el secuestrante, cuyos puntos de evaporación sean inferiores o iguales a esta temperatura. Por otro lado, se observa que el secuestrante SEC A pierde aproximadamente un 40% de su masa al alcanzar los 100°C, por lo cual se infiere que el vehículo de transporte del secuestrante SEC A es más volátil que el del SEC B.

Es importante destacar, que si los secuestrantes son evaluados a su temperatura de operación, el SEC B a 40°C ha perdido menos del 5% de su masa, mientras que el SEC A a 70°C ha perdido casi el 10% de su masa, dicha masa podría ser parte del vehículo de transporte del producto o el componente activo de mismo para adsorber el H<sub>2</sub>S de las tuberías.



MASAS INICIALES: SEC A = 55,772 mg; SEC B = 34,605 mg

**Figura 24. Termograma del secuestrante SEC A y el secuestrante SEC B**

### 1.3.3 Inhibidor de corrosión

El inhibidor de corrosión empleado en campo, es capaz de reducir el desgaste en las tuberías causado por el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> presentes frecuentemente en el gas natural. No promueve problemas de espuma en los sistemas de endulzamiento o problemas de emulsión en el proceso de deshidratación del gas natural con glicol<sup>34</sup>.

En la Tabla 14, se presentan las propiedades del inhibidor de corrosión empleado en el Distrito Gasífero de Anaco.

**Tabla 14. Propiedades del inhibidor de corrosión empleado en Anaco**

<i>Propiedad</i>	<i>valor</i>
<i>Peso molecular (g/mol)</i>	271 ± 12
<i>Contenido de azufre (%)</i>	Nd*
<i>Contenido de nitrógeno (%)</i>	0,84 ± 0,01
<i>Relación carbono/hidrógeno</i>	6,3 ± 0,4

\*Nd: No detectado

En el Anexo 5, se observa el espectro infrarrojo del inhibidor de corrosión en estado virgen, donde en la región de  $3372\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda media atribuible al enlace N-H. Por otra parte, a los  $2961\text{ cm}^{-1}$  se encuentra un pico de gran intensidad, debido al estiramiento del C-H asimétrico del grupo  $\text{CH}_3$ , mientras que por otra parte, a las frecuencias de  $2930$  y  $2860\text{ cm}^{-1}$ , se ubican dos picos de intensidades altas atribuibles al estiramiento C-H en el grupo  $\text{CH}_2$ . La absorción moderada a los  $1460\text{ cm}^{-1}$  y  $1379\text{ cm}^{-1}$ , se debe al tijereteo del grupo  $\text{CH}_2$  y a la deformación C-H simétrica del  $\text{CH}_3$ .

En otras palabras el análisis infrarrojo del inhibidor evidencia la presencia de grupos nitrogenados, pudiéndose adjudicar a las aminas presentes en este tipo de compuestos con la cual el producto es capaz de adherirse a la superficie del metal, además se evidencia la presencia de grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  característicos de cadenas carbonadas.

En el Anexo 6, se muestra el análisis termogravimétrico realizado para el inhibidor de corrosión virgen, en donde se observó una caída constante de la masa con respecto a la temperatura, obteniéndose de esta forma una pérdida de masa del 38 % a la temperatura máxima evaluada ( $180^\circ\text{C}$ ). Además, se observa que bajo la temperatura de operación de las líneas multifásicas ( $70^\circ\text{C}$ ), el inhibidor sólo ha perdido menos del 5% de su masa, por lo cual muy probablemente su funcionalidad no se vea afectada a esta temperatura.

#### **1.4 Caracterización del condensado del Distrito Anaco**

La importancia de caracterizar el condensado presente en las líneas multifásicas radica en que éste también se encuentra en las líneas de explotación de gas natural de Anaco, aunque en menor proporción que el gas. Además, se pretende determinar el

coeficiente de reparto que pueda tener el secuestrante en el hidrocarburo líquido, con la finalidad de esclarecer la distribución del secuestrante en el medio.

En la Tabla 15, se muestra la caracterización del condensado, la cual expone su mayor contenido de parafinas ( $27,62 \pm 0,02\%$ ) y de aromáticos ( $27,67 \pm 0,01\%$ ), además contiene  $14,98 \pm 0,01\%$  de naftenos y  $19,54 \pm 0,01\%$  de los C12<sup>+</sup>.

Según estudios realizados<sup>35</sup>, se ha demostrado que el condensado de características parafínicas, es capaz de realzar la efectividad del inhibidor de corrosión aplicado en las líneas multifásicas. Además, la naturaleza parafínica del condensado, puede promover la deposición de ceras sobre la superficie del metal en ausencia del tratamiento químico, y sobre la película protectora formada por el inhibidor de corrosión en caso de ser aplicado.

**Tabla 15. Caracterización del condensado**

<i>Grupo</i>	<i>Porcentaje molar ± 0,01 (%)</i>
<i>Naftenos</i>	14,98
<i>Parafinas</i>	19,20
<i>Isoparafinas</i>	18,42
<i>Aromáticos</i>	27,67
<i>Olefinas</i>	0,00
<i>Oxigenados</i>	0,00
<i>C12<sup>+</sup></i>	19,54
<i>°API</i>	47,40

La diferencia fundamental entre la deposición de la cera sobre la superficie del metal desnuda y sobre la capa de inhibidor de corrosión, consiste en la capacidad inhibitoria que tendrá la misma en lo que a corrosión se refiere. Por una parte, la deposición de parafinas controlada (en presencia de inhibidor) origina una capa sobre el metal lo suficientemente densa como para no permitir el paso de las especies corrosivas, por lo cual la corrosión se ve disminuida y sólo puede darse el desarrollo de la corrosión uniforme en las áreas desprotegidas o corrosión bajo depósitos.

Por otro lado, en ausencia del inhibidor de corrosión, la capa parafínica poco ordenada, proveniente del condensado, podría generar la corrosión bajo depósito debido a sus características porosas. Generalmente, estas celdas de corrosión localizadas promueven la generación de picaduras en la superficie del metal, que desde el punto de vista corrosivo genera un mayor daño al metal de la tubería.

En otros estudios<sup>36,37</sup>, se ha determinado que la corrosión puede verse suprimida hasta cierto nivel dependiendo del tipo de crudo, es decir, de su madurez, la cual se relaciona con el tipo de kerógeno presente en el crudo.

En referencia a la gravedad API (American Petroleum Institute) que tiene el condensado proveniente de Anaco, observa que dicho compuesto es de carácter liviano ( $^{\circ}\text{API} > 30$ )<sup>38</sup>. Por otro lado, la densidad del condensado calculada a partir de la gravedad API es  $791 \pm 1 \text{ Kg/m}^3$ , por lo tanto, el condensado es menos denso que el agua ( $1000 \text{ Kg/m}^3$ ) y en caso de que el flujo en la tubería sea estratificado, la diferencia entre las densidades de dichos compuestos podría representar una barrera a la transferencia de masa en lo que a la remoción de  $\text{H}_2\text{S}$  se refiere. La capa de condensado ubicada encima del agua genera una interfase, la cual, impide el completo contacto entre el gas ácido y el secuestrante diluido en el agua.

## 1.5 Caracterización química de los sólidos encontrados en campo

Con la finalidad de determinar la corrosión, el personal de Anaco colocó probetas de resistencia eléctrica y cupones de corrosión en la línea de crudo durante un período de dos semanas y al ser retirados se observó la deposición de sólidos amarillentos sobre los equipos utilizados. Adicionalmente, se observaron sólidos de características similares durante el desacople realizado a la tubería de la línea de crudo.

La importancia de caracterizar los sólidos encontrados en campo radica en una futura determinación del origen de éstos sólidos mediante una comparación de los mismos con los productos de reacción generados por el secuestrante. Además, permitirá conocer los agentes operacionales a los cuales se enfrenta la explotación del gas natural, con el fin de mejorar el sistema de transmisión del mismo.

En la Tabla 16, se presenta el porcentaje de algunos de los elementos que conforman los sólidos obtenidos de campo. El porcentaje de carbono e hidrógeno, se determinó mediante la técnica de carbono, hidrógeno y nitrógeno en matrices orgánicas empleando la Norma ASTM 5291-00. El porcentaje de azufre se determinó por inducción siguiendo la Norma ASTM 1552-03.

**Tabla 16. Análisis elemental de los sólidos encontrados en la probeta de resistencia eléctrica y el cupón de corrosión.**

<i>Ubicación</i>	<i>Nitrógeno</i> $\pm 0,01$ (%)	<i>Azufre</i> $\pm 1$ (%)	<i>Carbono</i> $\pm 2,40$ (%)	<i>Hidrógeno</i> $\pm 0,45$ (%)
<i>Probeta de resistencia eléctrica</i>	1,38	42	29,98	6,25
<i>Cupón de corrosión</i>	1,53	55	34,37	5,35

De acuerdo con la Tabla 16, se observa que éstos sólidos presentan un alto contenido de azufre en comparación con el porcentaje de nitrógeno. El alto porcentaje de azufre podría explicarse si los sólidos presentes en la probeta de resistencia eléctrica y el cupón de corrosión pueden ser generados a partir de la reacción entre la triazina y el H<sub>2</sub>S, llevando a la formación de compuestos con una gran composición de azufre.

Al ser bajo el porcentaje de nitrógeno en éstos sólidos, se comprueba que las aminas producidas con la reacción de secuestro, son compuestos solubles en agua y que son arrastrados con los líquidos presentes en las líneas de crudo para posteriormente ser separados del gas.

En referencia al porcentaje de carbono e hidrógeno, se observa que también es alto, la presencia de carbono en los sólidos puede deberse a diversos factores, uno de ellos podría ser que la triazina es un compuesto carbonado y en caso de que el sólido sea el producto de la reacción de secuestro, el carbono tendría que estar presente en el mismo (Figura 10). La presencia de carbono también podría estar asociada con la presencia de hidrocarburos pesados o al arrastre de crudo.

Además, existe una diferencia de 13% entre el porcentaje de azufre de los sólidos encontrados en la probeta de resistencia eléctrica ( $42 \pm 1\%$ ) y el azufre presente en los sólidos provenientes del cupón de corrosión ( $55 \pm 1\%$ ). A pesar de que ambos equipos (cupón de corrosión y probeta de resistencia eléctrica) están prácticamente bajo las mismas condiciones de presión y temperatura (Figura 4), la probeta de resistencia eléctrica se encuentra más cercana al punto de inyección del SEC A, mientras que el cupón de corrosión está ubicado cerca del múltiple de producción. La ubicación física de estos equipos puede influir sobre el porcentaje de azufre, ya que, mientras más lejos se encuentre del punto de inyección, la longitud de tubería permitirá el mezclado y la reacción del secuestrante con el  $H_2S$  y el arrastre de productos de su reacción por ende una mayor presencia de azufre en los sólidos.

En lo que se refiere al porcentaje de nitrógeno presente en éstos sólidos, una de las fuentes probables de nitrógeno podría ser el condensado presente en este tipo de tuberías. Sin embargo, tras un análisis realizado al mismo, se determinó que el porcentaje de nitrógeno es de  $0,01 \pm 0,01\%$ , por lo cual es poco probable que el nitrógeno presente en el sólido provenga del condensado. Otro compuesto nitrogenado que pueda proveer este elemento al medio, podría ser el tratamiento químico aplicado en las líneas de flujo (inhibidor de corrosión y secuestrante SEC A), de acuerdo a la caracterización de estos productos, mostrada en secciones anteriores, el inhibidor de corrosión contiene 0,8% de nitrógeno y el secuestrante SEC A  $8,58 \pm 0,01\%$ . Entonces el aporte de nitrógeno es mayor por parte del secuestrante y de sus productos de reacción, que por el inhibidor de corrosión.

### 1.5.1 Espectroscopía infrarroja

Por otro lado, las muestras suministradas de los sólidos en campo fueron analizadas usando un espectrómetro de infrarrojo. En el Anexo 7, se muestra la comparación de los espectros infrarrojos arrojados por las muestras de sólidos tomadas de la probeta de resistencia eléctrica y el cupón de corrosión.

Del Anexo 7, se puede observar que algunas de las señales asociadas al espectro de la muestra obtenida de la probeta de resistencia eléctrica, corresponden a una banda de intensidad en  $3372\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de alargamiento N-H, luego la región de  $2961\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de alargamiento C-H de los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$ . Posteriormente, se generan dos bandas de intensidad fuerte en  $1173\text{ cm}^{-1}$  y  $1363\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a la vibración simétrica y asimétrica del grupo  $-\text{SO}_2^-$ . Finalmente, se generaron dos bandas de intensidad fuerte en la región de  $734\text{-}711\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de flexión C-H fuera del plano del anillo aromático.

Con el análisis infrarrojo obtenido a partir de los sólidos traídos de campo, se dilucida la presencia de cadenas alifáticas y de grupos funcionales tipo N-H y  $-\text{SO}_2^-$ , éstos últimos debido a la posible oxidación del azufre presente en los sólidos al retirarlos del sistema de tuberías.

Por otro lado, del Anexo 7, también es posible observar que el espectro infrarrojo arrojado por los sólidos del cupón de corrosión muestra señales a la misma longitud de onda, e igual intensidad que el infrarrojo de la resistencia eléctrica, por lo tanto, ambos sólidos poseen los mismos grupos funcionales y como consecuencia el factor que los genera es el mismo.

### 1.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Finalmente, con el fin de registrar la pérdida de masa en función del aumento de la temperatura de los sólidos encontrados en campo, se realizó un análisis

termogravimétrico, en el cual las muestras fueron sometidas a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. En el termograma obtenido para los sólidos, se pudo observar que ambas muestras presentaron una pérdida de masa, aunque en distintas magnitudes. Los sólidos del cupón de corrosión presentaron a 90°C una pérdida de masa del 25% aproximadamente, siendo mayor en 14% que los de la probeta de resistencia eléctrica a esa temperatura. La pérdida de masa de éstas muestras puede estar relacionada con la evaporación de los compuestos presentes en las tuberías de crudo cuyos puntos de ebullición a 1atm se encuentran por debajo de los 90°C aproximadamente.

En efecto, en la Tabla 17, se muestra que la pérdida de masa a 90°C para los sólidos del cupón de corrosión es mayor a la obtenida para el secuestrante y el inhibidor, los cuales son algunos de los compuestos presentes en las líneas multifásicas.

**Tabla 17. Pérdida de masa a 90°C de los compuestos presentes en las líneas multifásicas**

<i>Compuesto</i>	<i>Pérdida de masa Pm (%)</i>
<i>Secuestrante SEC A</i>	21
<i>Inhibidor</i>	10
<i>Sólidos del cupón de corrosión</i>	25

Además, la pérdida de masa de los sólidos también podría estar relacionada con la evaporación de los hidrocarburos livianos presentes en el condensado.

## 1.6 Pérdida de espesor de las tuberías de Anaco

La presencia de sólidos en las tuberías de crudo podría promover la pérdida de espesor en las tuberías de Anaco y una disminución de la vida útil de las mismas debido a la promoción de fenómenos como corrosión bajo depósito o a la abrasión causada por dichos sólidos a las paredes de la tubería. Con el fin de determinar las condiciones de la

tubería y en un futuro poder descartar o atribuir la pérdida de espesor por efecto de la presencia de sólidos, el personal operativo de la planta realizó una inspección a la línea de flujo de 3" y 4"Ø que va desde el pozo hasta la estación de descarga, la cual tiene una longitud aproximada de 3127 pies<sup>39</sup>.

El procedimiento utilizado para la inspección se realizó de acuerdo a los criterios establecidos en la norma ASME B.31.8 y en la especificación PDVSA PI-02-09-01<sup>39</sup>. Se utilizaron técnicas de inspección visual y medición puntual de espesores con ultrasonido por muestreo en los puntos más críticos como: bajante y cambios bruscos de dirección; así como en los nodos donde se detectaron reducciones de espesores en la inspección inmediata anterior realizada en fecha 06/06/2002<sup>39</sup>. La medición puntual de espesores se realizó con un equipo de Ultrasonido tipo DMS, marca Krautkramer Branson, con un palpador FH2E de 7,5 MHz, de frecuencia<sup>39</sup>.

De acuerdo con los resultados obtenidos (Anexo 8), los espesores están por encima del mínimo permisible. El valor más crítico determinado en la tubería, correspondió a 0,224plg, este espesor se traduce en una reducción del 25% de la pared. Sin embargo, dicha reducción no representa un riesgo para las instalaciones, ya que permite una presión máxima de operación de 3226 psig (norma ASME B.31.8, utilizando un factor de seguridad de  $F=0,72$ ), y los valores actuales de operación no superan los 1600psi.

Además se determinó que los espesores no han variado significativamente respecto a la inspección efectuada en junio de 2002.

## 2. ESTUDIO A ESCALA LABORATORIO

### 2.1 Capacidad de adsorción del secuestrante de las líneas de crudo

Partiendo de los datos obtenidos de campo en la sección anterior, se pretende determinar el comportamiento de los secuestrantes a escala de laboratorio con el fin de caracterizar su desempeño y estudiar el mecanismo que caracteriza el secuestro del H<sub>2</sub>S.

Las premisas bajo las cuales se relacionan la remoción de H<sub>2</sub>S mediante tratamientos químicos, y los problemas operacionales que día a día se presentan en las instalaciones de producción del Distrito Anaco, son las siguientes: i) la sobredosis de los secuestrantes inyectados en tuberías (Figura 20 y Figura 21), ii) la formación de los sólidos observados en campo (Figura 5), iii) el cambio en el comportamiento de las dosis empleadas y, iv) la aparición de compuestos nitrogenados, los cuales podrían ser restos de secuestrante sin reaccionar como consecuencia de la sobredosis inyectada.

#### 2.1.1 Atmósfera de H<sub>2</sub>S

Cuando se habla de ensayos bajo atmósfera de H<sub>2</sub>S, se refiere que el secuestrante se encontrará solo en contacto con este gas bajo el tiempo estipulado para la reacción. Esta condición representa la máxima exposición mutua de los reactantes y busca estudiar el desempeño del secuestrante a condiciones de 120 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C de temperatura.

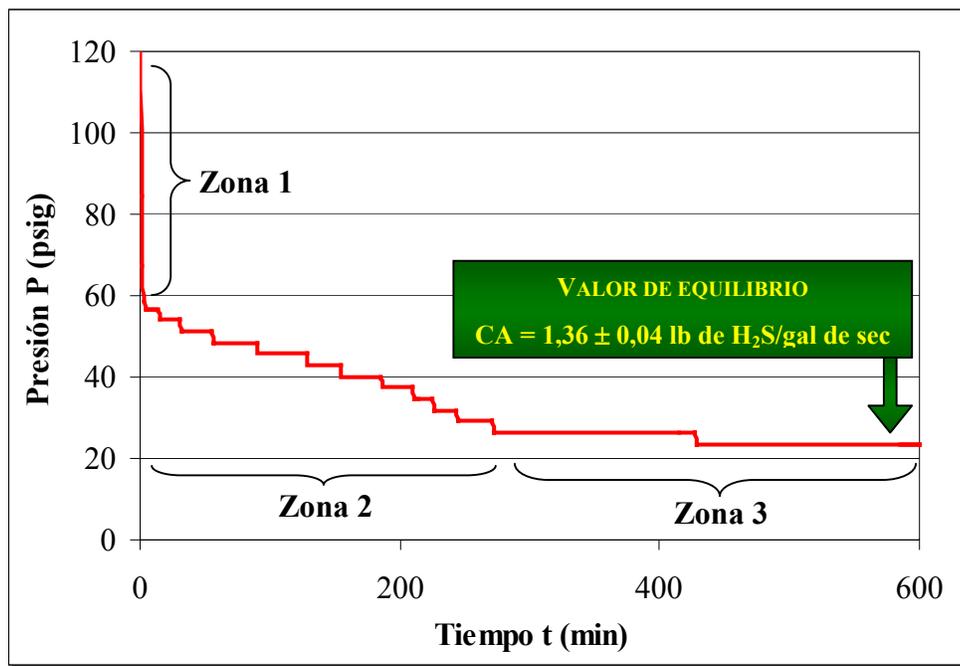
Adicionalmente, se estudió bajo atmósfera de H<sub>2</sub>S el comportamiento del secuestrante en presencia de agua, condensado e inhibidor de corrosión, los cuales son compuestos que se encuentran presentes en las líneas de crudo.

##### 2.1.1.1 Capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S del secuestrante SEC A virgen

En la Figura 25, se presenta la variación de presión de H<sub>2</sub>S en función del tiempo, del ensayo de capacidad de adsorción (120 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C). En dicha

figura, se observa que en los primeros minutos del experimento (15min.), ocurre una caída abrupta de la presión y a medida que transcurrió el ensayo, la presión se estabilizó alrededor de 23psig. El punto en el que la presión se estabiliza, es conocido como la presión de equilibrio a la cual se alcanza la máxima capacidad de adsorción del secuestrante.

Del resultado obtenido en dicho ensayo y empleando la Ec. 17, se encontró que este compuesto (SEC A) evaluado en laboratorio, es capaz de remover aproximadamente  $1,36 \pm 0,04$  libras de  $H_2S$  por cada galón de secuestrante inyectado.

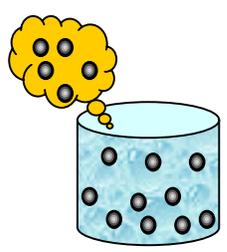
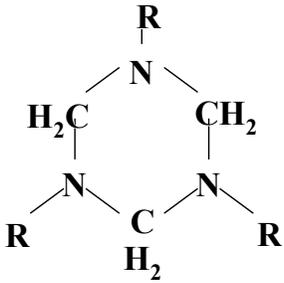
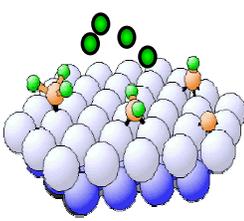


**Figura 25. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC A (120 psig de  $H_2S$  y  $70^\circ C$ )**

De la Figura 25, también se observa que la curva presenta tres zonas de comportamientos: al principio de la curva se produce una caída rápida de la presión (Zona 1), posteriormente la inclinación de la curva se hace menos pronunciada (Zona 2) y finalmente la curva se estabiliza alrededor de una presión hasta alcanzar un valor

constante (Zona 3), en donde la presión del sistema se mantiene con el tiempo. El comportamiento de la curva pudiera estar relacionado con los fenómenos físicos y químicos que ocurren en el sistema mientras el H<sub>2</sub>S es absorbido o adsorbido. Para explicar el cambio en la rapidez con que se efectúa la remoción, se proponen tres mecanismos de remoción de H<sub>2</sub>S.

En los primeros minutos del experimento, el H<sub>2</sub>S pudiera ser removido del gas mediante la solubilización del mismo en el secuestrante, seguidamente, se propone la remoción de H<sub>2</sub>S debida a una reacción del gas con los centros activos de la molécula de triazina (compuesto activo del secuestrante). Finalmente, se propone una zona en donde se produce la adsorción del H<sub>2</sub>S en los productos de reacción de la triazina con el gas (Zona 3), en la cual el compuesto formado pudiera estar saturado en H<sub>2</sub>S y en donde se alcanza una presión constante en el tiempo. El esquema de remoción descrito anteriormente se resume en la Figura 26 mostrada a continuación.

	<b>REACCIONES DE DISOCIACIÓN</b>	<b>REACCIÓN QUÍMICA IRREVERSIBLE</b>	<b>PRODUCTOS DE REACCIÓN</b>
 <b>H<sub>2</sub>S</b>	 $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$ $K_a = 1 \cdot 10^{-7}$	 <b>Triazina + H<sub>2</sub>S</b> <b>Triazina + Agua</b>	 <b>Sólidos con capacidad de adsorción</b>

**Figura 26. Esquema de remoción del H<sub>2</sub>S**

A partir de los datos expuestos en la Tabla 4, el secuestrante SEC A es soluble en agua, de hecho, estudios del contenido de agua en el secuestrante determinaron

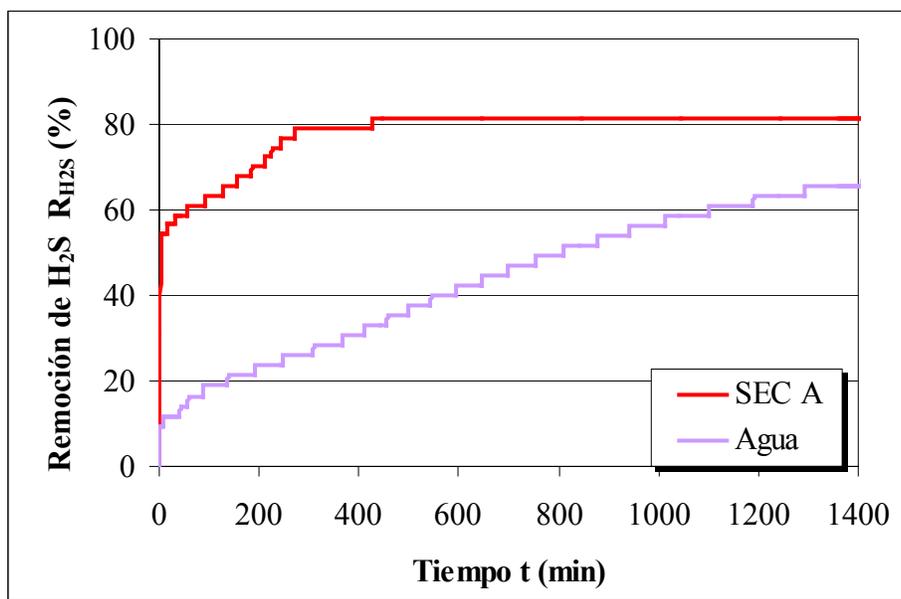
que éste se encuentra en una base de 10% en peso de agua. Posiblemente, esta concentración de agua en el medio, se utiliza como vehículo de los productos de la reacción de la triazina con el  $H_2S$ .

De acuerdo al mecanismo de solubilización del  $H_2S$  en el secuestrante propuesto para la primera etapa de reacción entre ambos (Figura 25), es necesario determinar el comportamiento y la contribución que proporciona el agua a la remoción del gas por efectos de solubilidad. En la Figura 27, se muestra el perfil de remoción de  $H_2S$  obtenido con el agua y la contribución de la misma al secuestro del gas.

De dicha figura, se observa que en comparación con el secuestrante SEC A, la remoción del gas por parte del agua se produce de manera monótona creciente, es decir, la curva posee un único comportamiento ascendente. Esto indica una constante remoción del gas por disolución en el agua, durante el tiempo del ensayo (1400 min). Para este mismo tiempo, el sistema  $H_2S$  secuestrante ya ha alcanzado una presión de equilibrio estable y superior a la del sistema con agua. La diferencia entre el comportamiento de ambos sistemas indica que el equilibrio no se alcanza por saturación del medio acuoso con el  $H_2S$  y que debe intervenir otros mecanismos adicionales o paralelos para remover el sulfuro de hidrógeno presente en el medio.

El comportamiento observado en la curva obtenida para el agua, puede estar relacionado con el hecho que el  $H_2S$  sólo se solubiliza en el agua mediante la disociación del mismo en el agua (Ec. 7)

En lo que se refiere a la capacidad que posee el agua de solubilizar el  $H_2S$ , se demostró experimentalmente que ésta es capaz de remover un 66% aproximadamente del  $H_2S$  presente en el gas, diferenciándose del secuestrante en 16% por debajo en la remoción de  $H_2S$ .



**Figura 27. Perfil de remoción del H<sub>2</sub>S del agua y el secuestrante SEC A (120psig de H<sub>2</sub>S; 70°C)**

Por otra parte, en referencia al modelo propuesto para la remoción del gas ácido, en el cual se genera una Zona 1 (Figura 25) correspondiente a la solubilización del H<sub>2</sub>S en el secuestrante, éste es descartado, ya que como se muestra en la curva obtenida para el secuestrante SEC A de la Figura 27, si el fenómeno de remoción en los primeros minutos del experimento se llevara a cabo únicamente por la disociación del H<sub>2</sub>S en la fase acuosa del secuestrante, éste tuviera un comportamiento similar al arrojado por el agua. Por el contrario para los primeros minutos del experimento (4min) el agua es capaz de remover el 9% del H<sub>2</sub>S presente en el sistema, mientras que el secuestrante SEC A remueve 54% aproximadamente del H<sub>2</sub>S, en ese tiempo.

Para verificar si en los primeros minutos del experimento la remoción del H<sub>2</sub>S se realiza por efectos de solubilidad, se dispuso a calcular la constante de Henry del H<sub>2</sub>S en el punto de cambio de zona de la curva del secuestrante SEC A (Figura 25). Tomando como premisa que el solvente del secuestrante es el agua, este cálculo se

realizó con la ecuación mostrada a continuación que relaciona la presión parcial del compuesto en el gas y la composición del mismo en la fase líquida:

$$H = \frac{P_{H_2S} \cdot Y_i}{X_i} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde:

$P_{H_2S}$ : Presión absoluta del ensayo de capacidad de adsorción en un instante (psia)

$Y_i$ : composición del  $H_2S$  en el gas en el tiempo “i” (adimensional)

$X_i$ : composición del  $H_2S$  en la fase líquida en el tiempo “i” (adimensional)

H: constante de Henry (psia)

En la Tabla 18, se presentan las constantes de Henry del  $H_2S$  para el ensayo de adsorción del agua y del secuestrante SEC A.

**Tabla 18. Comparación de las constantes de Henry obtenidas para el agua y el secuestrante SEC A**

<i>Ensayo</i>	<i>Constante de Henry H (psia)</i>
<i>Agua</i>	604 ± 10
<i>SEC A</i>	1107 ± 20

De la Tabla 18, se observa que las constantes difieren en un orden de magnitud. Esta significativa diferencia indica que la remoción del  $H_2S$  en la Zona 1 presenta un mecanismo adicional al de la solubilización del mismo en agua, por lo tanto, el comportamiento observado para la curva del secuestrante no se ajusta a la ley de Henry.

Como el comportamiento observado en la Figura 27 y los valores obtenidos de la constante de Henry (Tabla 18) evidencian que la remoción del gas ácido al inicio del ensayo no se produce por solubilización del mismo en la fase acuosa,

entonces se evidencia un mecanismo paralelo entre la disociación del H<sub>2</sub>S en la fase acuosa y su consecutiva reacción con la triazina, es decir, paralelamente a la solubilización del H<sub>2</sub>S, éste va reaccionando con la triazina. El cambio en el comportamiento (Zona 2 y Zona 3 de la Figura 25) puede estar relacionado entonces con la adsorción por parte de los productos de reacción generados en el medio.

Otro fenómeno que afecta la remoción de H<sub>2</sub>S es la hidrólisis de la triazina, y el modelo de reacción propuesto en la bibliografía<sup>40</sup> expone que la tasa de reacción de la hidrólisis de la triazina para pH aproximadamente constante, se rige por la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[T]}{dt} = k[T] \quad \text{Ec. 21}$$

Donde:

[T]: Concentración de la triazina (%)

k: constante cinética global de la reacción (min<sup>-1</sup>)

Resolviendo la ecuación diferencial y sustituyendo las condiciones iniciales se obtiene:

$$-Ln \frac{[T]}{[T]_0} = k.t \quad \text{Ec. 22}$$

Por otro lado, se hizo necesario determinar el pH de la mezcla de reacción durante el desarrollo del experimento, de manera de verificar si éste se mantenía aproximadamente constante y poder aplicar las ecuaciones Ec. 21 y Ec.22. Entonces, se procedió a determinar el pH a través de la medición directa con el pHmetro al inicio y al final de las pruebas de adsorción. El pH inicial correspondió al del secuestrante SEC A virgen (Tabla 4), específicamente 11,045 ± 0,001 y al final del ensayo en pH obtenido de los productos de reacción fue de 10,439 ± 0,001.

El pH también fue calculado mediante la constante de acidez determinada en función del tiempo con los moles de H<sub>2</sub>S disueltos en la fase acuosa a partir de la presión de H<sub>2</sub>S registrada durante el ensayo de capacidad de adsorción. En el Anexo 10, se presenta la variación del pH en función del tiempo de la mezcla de reacción del secuestrante SEC A, en donde se demuestra que éste permanece aproximadamente constante (entre 10,6 y 10,4), siendo el pH inicial 11, correspondiente al del secuestrante SEC A. En función de la estabilidad del pH en el medio de reacción, estimada directa e indirectamente, se utilizaron las ecuaciones Ec. 21 y Ec. 22 para el estudio de la hidrólisis.

En la Tabla 19, se presenta la constante de reacción obtenida experimentalmente para los primeros minutos de la reacción (3min) y la constante experimental obtenida en la bibliografía<sup>40</sup>, la cual propone el mecanismo descrito por la ecuación Ec. 21.

**Tabla 19. Constante de la reacción de hidrólisis**

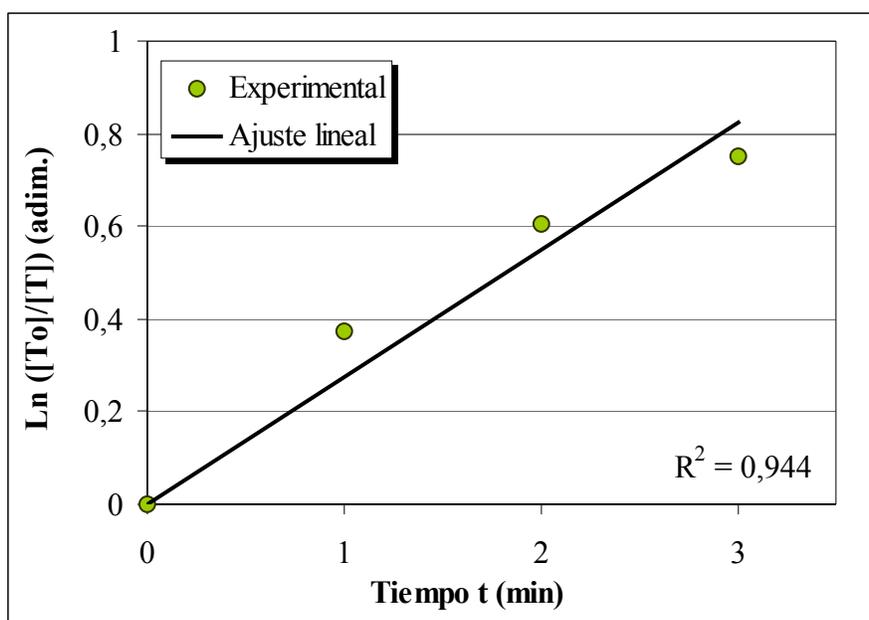
<i>Ensayo</i>	<i>Temperatura T (°C)</i>	<i>Constante cinética k (min<sup>-1</sup>)</i>
<i>Bibliografía<sup>40</sup></i>	60	0,222 ± 0,006
<i>SEC A</i>	70	0,274 ± 0,001

Es importante mencionar, que según la bibliografía<sup>40</sup>, la constante de reacción obtenida demuestra que la hidrólisis afecta la concentración inicial de triazina en el medio, ya que ésta se hidroliza transformándose en formaldehído hidratado y metilamina.

De la Tabla 19, se observa que la constante cinética obtenida en este estudio se diferencia en 19% de la obtenida por la bibliografía<sup>40</sup>. Además, se puede apreciar que la hidrólisis reportada por la bibliografía<sup>40</sup> se efectuó a una temperatura de 60°C, mientras que la correspondiente a este trabajo se realizó a 70°C, por lo tanto, al ser la

constante cinética exponencialmente dependiente de la temperatura, la diferencia entre una constante y otra debería ser mucho mayor. No obstante, el valor bibliográfico es tomado como una referencia para asumir que la reacción de hidrólisis toma parte en el mecanismo de remoción del  $H_2S$ .

Por otra parte, en la Figura 28, se muestra el ajuste de la concentración de triazina en función del tiempo, de la cual se obtuvo la constante cinética de la reacción.



**Figura 28. Logaritmo de la relación de la concentración de triazina inicial con la concentración de la triazina en función del tiempo del secuestrante SEC A (120 psig de  $H_2S$ ;  $70^{\circ}C$ )**

De la Figura 28, es posible observar la tendencia prácticamente lineal de la curva en los primeros minutos de la reacción, en efecto se obtuvo una correlación de 0,944 en el ajuste lineal, por lo tanto el comportamiento de la reacción en este período podría ajustarse al esquema proporcionado por la reacción de hidrólisis.

### 2.1.1.2 Capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S del SEC A en presencia de agua, condensado y su mezcla

A escala operacional, el secuestrante de las líneas multifásicas no actúa de manera individual, por el contrario éste cumple su función en presencia del agua y del condensado característico de las líneas de flujo. Es por ello, que debe evaluarse el comportamiento del secuestrante bajo la influencia de todos los componentes que conforman el sistema de producción de gas natural.

En la Figura 29, se muestra la capacidad de remoción del secuestrante SEC A y la influencia del agua, el condensado y la mezcla de los mismos sobre el desempeño del secuestrante SEC A.

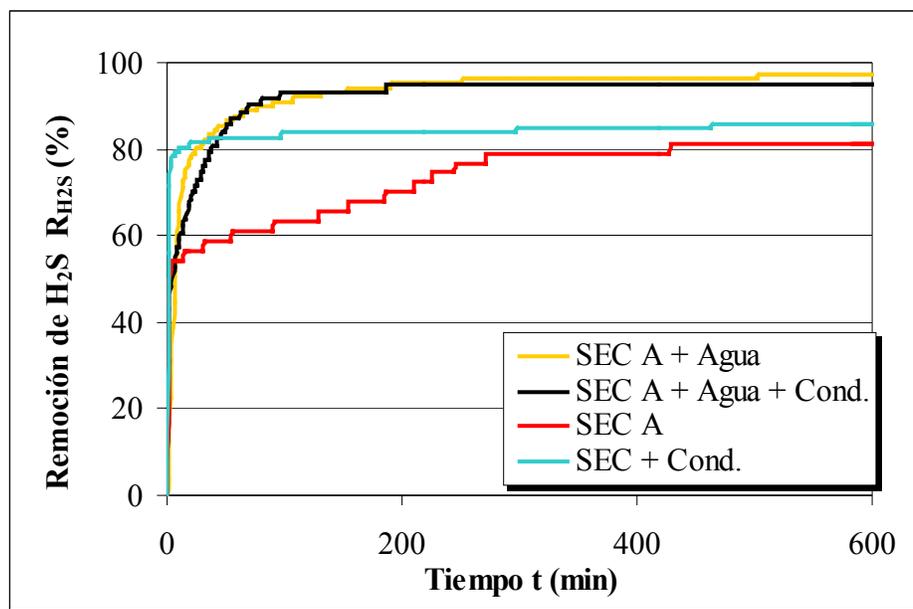


Figura 29. Perfil de remoción del H<sub>2</sub>S del secuestrante SEC A en presencia de condensado, agua y su mezcla (120 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C)

Es importante mencionar, que en los ensayos de adsorción se obtiene un perfil de presión en función del tiempo, sin embargo, para evaluar la influencia de los compuestos antes mencionados sobre la función que debe cumplir el secuestrante

(remover el H<sub>2</sub>S), se determinó el porcentaje de remoción de H<sub>2</sub>S para cada sistema en función del tiempo, de cada uno de los escenarios estudiados.

De la Figura 29, se observa que la presencia tanto de agua y condensado como la mezcla de los mismos mejoran la remoción de H<sub>2</sub>S en comparación con la obtenida por el secuestrante SEC A. Dicho incremento en la remoción puede ser debido a la existencia de medios adicionales para la solubilización del gas, lo cual facilita la reacción del secuestrante con el mismo.

Los resultados anteriores, donde el porcentaje de remoción del H<sub>2</sub>S es mayor en presencia de agua (97%) que en presencia de condensado (87%), pueden verse influenciados por la distribución del compuesto activo del secuestrante (rico en nitrógeno) entre las fases que interactúan directamente en el medio (el agua y el condensado). Entonces, se determinó con el coeficiente de reparto del nitrógeno presente en el secuestrante SEC A (compuesto activo), en el agua y el condensado.

En la Tabla 20, se presenta el coeficiente de reparto del nitrógeno en la fase acuosa y en la fase orgánica del condensado. Dicho coeficiente, fue calculado por la ecuación Ec. 33 mostrada en los Cálculos Tipo.

**Tabla 20. Cantidad de nitrógeno del secuestrante SEC A en el agua y condensado**

<i>Compuesto</i>	<i>Cantidad de Nitrógeno N (%)</i>	<i>Coefficiente de reparto K (adimensional)</i>
<i>Agua</i>	1,69 ± 0,01	7,7 ± 0,4
<i>Condensado</i>	0,22 ± 0,01	

De la Tabla 20, se observa que el nitrógeno presente en el secuestrante SEC A se distribuye en mayor proporción en la fase acuosa ( $K > 1$ ), es decir, el secuestrante es soluble en agua y prácticamente insoluble en la fase orgánica formada por el

condensado, por lo tanto, el agua actuará como un medio de fijación y transporte del  $H_2S$  para que éste pueda reaccionar con mayor facilidad con el secuestrante.

### 2.1.1.3 Comparación de la capacidad de remoción de $H_2S$ del secuestrante SEC A con la del inhibidor de corrosión y la influencia del mismo sobre el SEC A

Otro de los compuestos que es introducido en el sistema de producción de gas natural, es el inhibidor de corrosión. Por lo tanto, una vez evaluado el secuestrante SEC A bajo la influencia del condensado y del agua, es de gran importancia evaluarlo en presencia del inhibidor de corrosión.

En la Figura 30, se presenta el comportamiento arrojado por el inhibidor de corrosión y la mezcla del mismo con el secuestrante SEC A. En dicha figura, se observa que el inhibidor de corrosión es capaz de remover el  $H_2S$  hasta un 22%, lo cual se encuentra 59% por debajo de la capacidad de remoción del secuestrante SEC A.

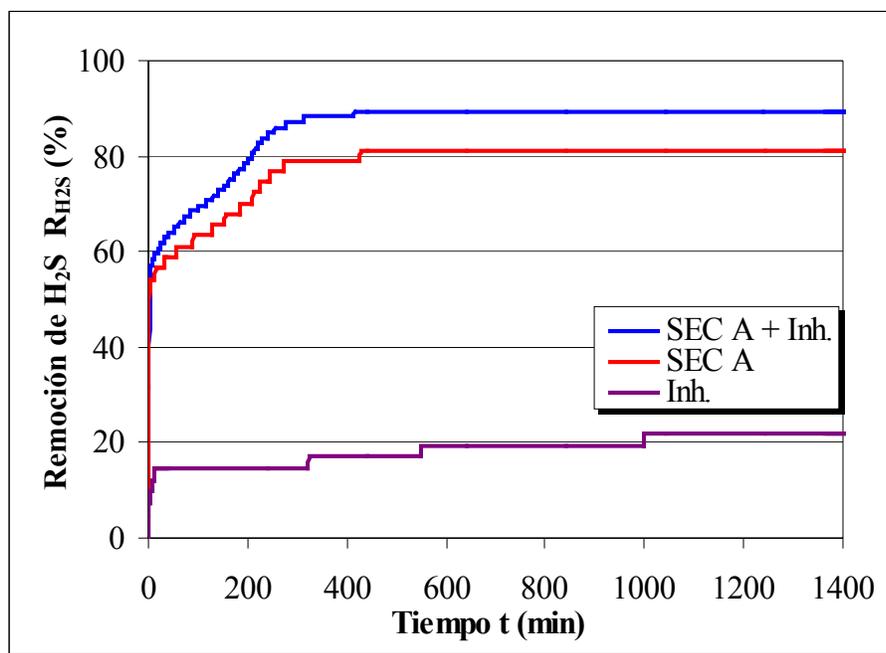


Figura 30. Perfil de remoción del  $H_2S$  del inhibidor de corrosión y del secuestrante SEC A en presencia del inhibidor (120 psig de  $H_2S$  y  $70^\circ C$ )

La remoción del gas ácido por parte del inhibidor, puede ser debida a dos factores, el primero y como se ha mencionado con anterioridad, por efectos de solubilidad y el segundo debido a la presencia de nitrógeno en el inhibidor (Tabla 14), que al igual que en el secuestrante, el  $H_2S$  reaccionará con los átomos de nitrógeno presentes en el inhibidor.

Por otro lado, en la Figura 30, se observa que la curva arrojada por la mezcla de SEC A e inhibidor presenta una mayor remoción en comparación con el secuestrante. Además se observa, que la curva del SEC A junto al inhibidor mantiene las tres zonas antes descritas para el SEC A (Figura 25)., indicando que el mecanismo de remoción predominante continúa siendo el del secuestrante

De acuerdo al comportamiento observado en la Figura 30, la presencia del inhibidor de corrosión podría estar incrementando la velocidad de la reacción de secuestro y como consecuencia la remoción del  $H_2S$  sea mayor.

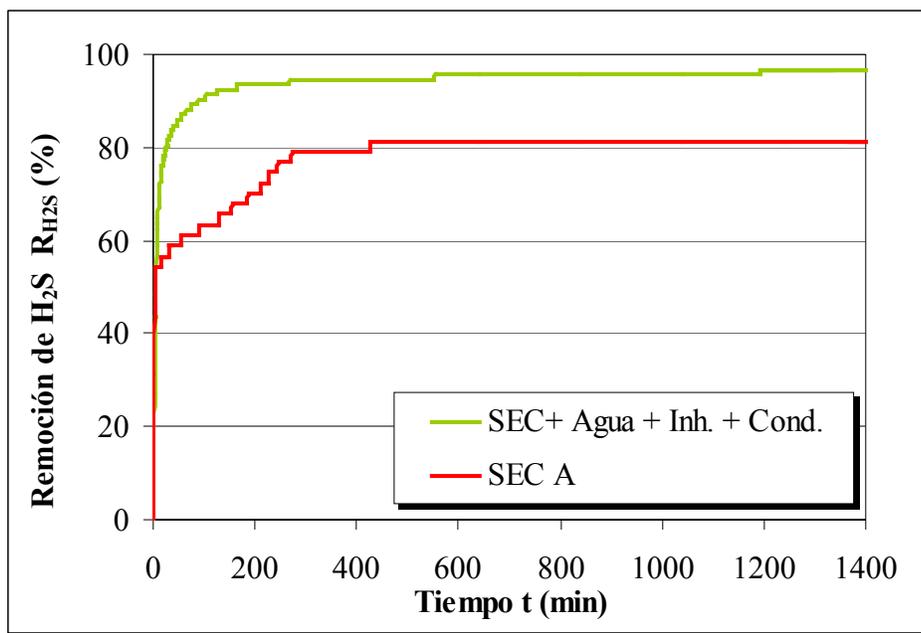
#### **2.1.1.4 Capacidad de remoción de $H_2S$ del secuestrante SEC A en presencia de los compuestos de las líneas multifásicas**

Con el fin de determinar la sinergia entre el tratamiento químico aplicado en campo, con el condensado y el agua presentes en las líneas de flujo, se realizó una prueba de adsorción a la mezcla de éstos compuestos bajo la relación presentada a escala operacional.

En la Figura 31, se observa que la remoción del  $H_2S$  por parte la mezcla de secuestrante, agua, condensado e inhibidor, se ve incrementada 15% en comparación con el secuestrante SEC A.

De acuerdo al comportamiento observado en la Figura 31, podría concluirse que el secuestrante SEC A, bajo la influencia de los compuestos presentes en las líneas de crudo, actúa de manera satisfactoria en cuanto a la remoción de  $H_2S$  se

refiere. No obstante, en las pruebas realizada a escala de laboratorio se evidenció que la reacción entre éstos compuestos causa la formación de sólidos que podrían afectar el sistema aguas abajo.



**Figura 31. Perfil de remoción del H<sub>2</sub>S del secuestrante SEC A en presencia del agua, condensado e inhibidor (120 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C)**

En la Tabla 21, se presentan los porcentajes de remoción de H<sub>2</sub>S obtenidos para cada uno de los ensayos de adsorción realizados para una presión inicial de 120psig de H<sub>2</sub>S y 70°C.

De la Tabla 21, se puede observar que los experimentos que promueven una mayor remoción de H<sub>2</sub>S son el del secuestrante con el agua (97%), el secuestrante con el agua y el condensado (97%) y la mezcla de todos los compuestos presentes en las líneas de crudo (97%), de acuerdo a esto, bajo una atmósfera única de H<sub>2</sub>S, la presencia de dichos compuestos mejoran el desempeño del secuestrante SEC A.

**Tabla 21. Remoción de H<sub>2</sub>S en los ensayos de capacidad de adsorción bajo una atmósfera de 120 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C**

<i>Ensayo</i>	<i>Remoción de H<sub>2</sub>S</i> <i>R<sub>H2S</sub> (%)</i>
<i>SEC A + agua</i>	97
<i>SEC A + agua + cond.</i>	97
<i>SEC A + agua + cond. + inh.</i>	97
<i>SEC + inh.</i>	89
<i>SEC A+ cond.</i>	87
<b><i>SEC A</i></b>	<b>81</b>
<i>Agua</i>	66
<i>Inhibidor</i>	22

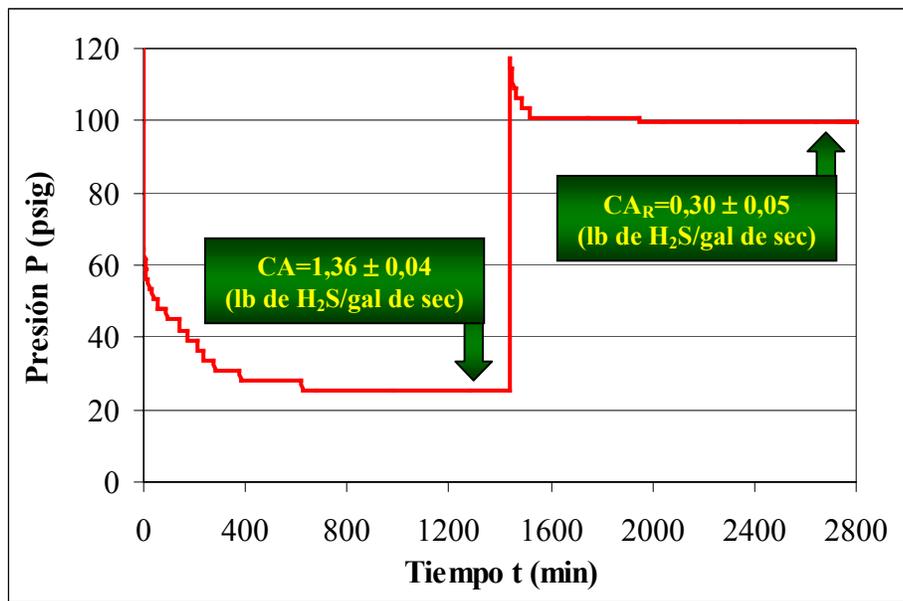
Por otro lado, de la Tabla 21 también es posible apreciar que aunque el inhibidor es capaz de generar una remoción de 22%, el porcentaje de remoción del secuestrante SEC A con agua y condensado (97%) no se ve incrementado con la presencia del inhibidor. El mismo comportamiento se reproduce en el caso del condensado, es decir, la remoción de H<sub>2</sub>S de la mezcla de secuestrante SEC A y agua se mantiene en un mismo valor en presencia o ausencia del condensado (97%). Este comportamiento, puede ser debido al efecto solapador que genera la presencia de agua en la mezcla, es decir, la capacidad de remoción de la misma en conjunto con el secuestrante se interpone sobre la correspondiente al condensado y al inhibidor en presencia del agua.

#### **2.1.1.5 Capacidad de adsorción residual del secuestrante SEC A**

Debido a que la reacción de secuestro del H<sub>2</sub>S con el secuestrante SEC A genera sólidos, cabe la posibilidad de que éstos adsorban el H<sub>2</sub>S del sistema. Por lo tanto, se procedió a determinar si dichos productos presentan una capacidad de adsorción residual mediante la reinyección de 120psig de H<sub>2</sub>S.

En la Figura 32, se presenta el perfil de presión del secuestrante SEC A con reinyección de H<sub>2</sub>S. De dicha figura se observa que el secuestrante presenta una capacidad de adsorción residual menor respecto a la inicial, ya que cuando el gas es

nuevamente inyectado, la presión del sistema disminuye en menor proporción, hasta estabilizarse alrededor de 100 psig.



**Figura 32. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC A con reinyección de H<sub>2</sub>S (120 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C)**

Como se muestra en la Figura 32, la capacidad de adsorción residual obtenida para el secuestrante SEC A es  $CA_R = 0,30 \pm 0,05$  (lb de H<sub>2</sub>S/gal de sec), lo cual representa el 16% de su capacidad de adsorción inicial. Entonces bajo estas condiciones, el secuestrante SEC A posee una capacidad de adsorción total  $CA_T = 1,66 \pm 0,09$  (lb de H<sub>2</sub>S/gal de sec)

Cabe destacar, que la remoción residual del H<sub>2</sub>S es atribuida a la posible adsorción generada por los productos sólidos de la reacción de secuestro con la triazina y a la sustitución de los nitrógenos aún presentes en la triazina del secuestrante parcialmente reaccionado.

### 2.1.1.6 Factor GG del secuestrante SEC A

Como se mencionó en el Capítulo II, existe un parámetro llamado Factor GG, el cual permite estimar a priori el número de sustituciones de átomos de nitrógeno de la molécula de triazina, por átomos de azufre.

En la Figura 33, se muestra el Factor GG de algunos de los ensayos de adsorción bajo 120psig de H<sub>2</sub>S y 70°C, dicho factor se calculó empleando la Ec. 18 a partir del porcentaje en peso de nitrógeno obtenido para el secuestrante virgen SEC A y los datos de porcentaje en peso de azufre determinado mediante métodos analíticos (Norma ASTM D-5291) del producto de reacción posterior a un proceso de adsorción con H<sub>2</sub>S.

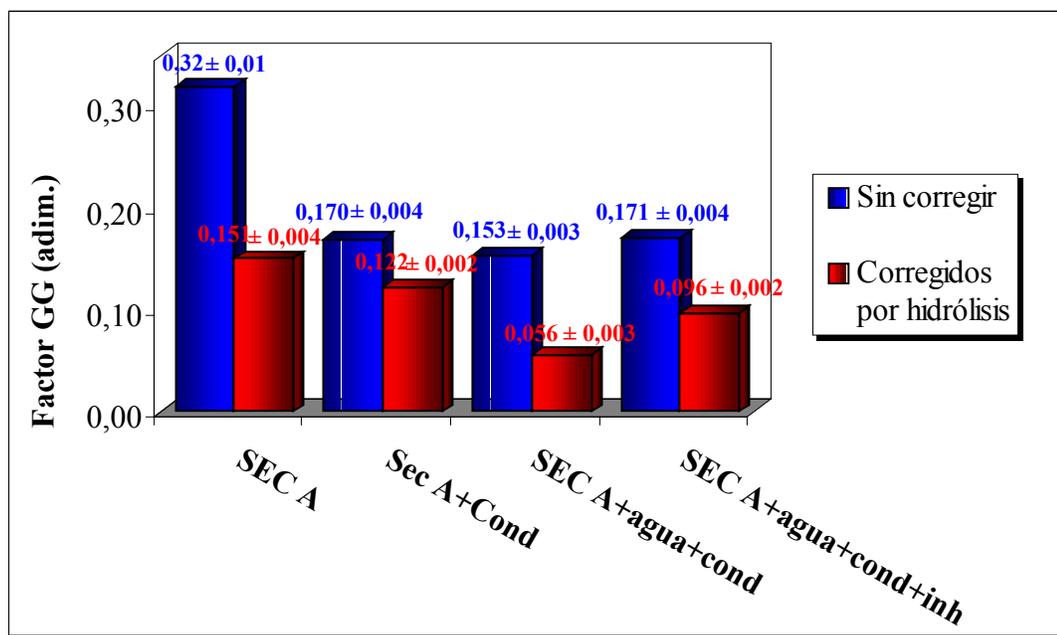


Figura 33. Factor GG de la remoción del H<sub>2</sub>S (120 psig de H<sub>2</sub>S; 70°C)

Además, en la Figura 33, se presentan dos valores de factores GG, unos llamados “Sin corregir”, obtenidos a partir del porcentaje en peso de nitrógeno inicial

de la triazina y otros llamados “Corregidos”, calculados mediante el porcentaje en peso de nitrógeno restante en la triazina una vez que ésta ha sufrido la hidrólisis.

Por otra parte, de la Figura 33, también se puede observar que todos los valores del Factor GG obtenidos experimentalmente son menores a 0,44, el cual es el valor correspondiente a la sustitución de tres átomos de nitrógeno.

En efecto, en la Figura 33 se observa que para el secuestrante SEC A, el Factor GG sin corregir ( $0,32 \pm 0,01$ ) se acerca más al valor teórico del mismo correspondiente a tres sustituciones de nitrógeno (0,44). Esto puede deberse a que la remoción producida por el secuestrante se asemeja más a la reacción del  $H_2S$  con la triazina pura. Cabe destacar, que el secuestrante SEC A está compuesto de (10% en peso de agua), por lo tanto, el hecho que el Factor GG obtenido experimentalmente para el secuestrante ( $0,32 \pm 0,01$ ) se encuentre por debajo del rango de los valores teóricos, pudo ser debido a la solubilización del  $H_2S$  en el agua y por ende un mayor porcentaje de azufre en el producto obtenido después del ensayo de adsorción.

Aunado a esto, como se menciona en la sección anterior, la remoción de  $H_2S$  también se produce por efectos de adsorción del gas ácido por parte de los sólidos formados durante la reacción, por lo tanto, el porcentaje de azufre en el producto de reacción será mayor, trayendo como consecuencia que la relación nitrógeno inicial y azufre final sea menor a la teórica. Entonces, el cálculo experimental del factor no diferencia entre los fenómenos físicos y químicos que se puedan presentar en el proceso de remoción de  $H_2S$ .

En lo que se refiere al Factor GG obtenido para el secuestrante SEC A en presencia de: i) condensado ii) agua-condensado y iii) agua, condensado e inhibidor, son menores al obtenido con el secuestrante en 47%, 52% y 47% para los “sin corregir” respectivamente, y 19%, 63% y 36% para los “corregidos” respectivamente. Dicho comportamiento puede estar relacionado con la remoción de  $H_2S$  adicional que

aportan tanto el condensado y el agua como el inhibidor al H<sub>2</sub>S presente en el sistema, con lo cual se obtiene una mayor cantidad de azufre en el producto del ensayo de capacidad de adsorción.

Es importante mencionar, que el comportamiento observado en la Figura 33 corresponde con el arrojado en la Figura 29 y en la Figura 31, en donde la remoción del H<sub>2</sub>S del secuestrante en presencia de condensado, agua-condensado, así como de inhibidor es mayor que la obtenida con el secuestrante SEC A

Por otra parte, en la Tabla 22, se muestra el Factor GG, obtenido para cada uno de los sólidos recogidos en campo sin corregir el porcentaje de nitrógeno inicial. Debido a que en campo no es conocido el efecto que tiene la hidrólisis de la triazina, en dicha tabla es apreciable que al igual que en los ensayos de capacidad de adsorción el factor estimado en ambos sólidos, también se encuentra por debajo del rango teórico de los valores teóricos (1,31-0,44). No obstante, son menores que el valor representativo de la máxima sustitución, por lo cual se le atribuye al total agotamiento de los secuestrantes en campo.

**Tabla 22. Factor GG de los sólidos encontrados en campo**

<i>Sólido</i>	<i>Factor GG (adim.)</i>
<i>Probeta de resistencia eléctrica</i>	0,206 ± 0,005
<i>Cupón de corrosión</i>	0,157 ± 0,003

Tomando en cuenta que el sólido obtenido de campo está en contacto con todos los componentes presentes en las tuberías de flujos multifásicos, el Factor GG calculado para los sólidos de campo, se comparó con el Factor GG correspondiente al ensayo del secuestrante SEC A en presencia de agua, condensado e inhibidor (Figura 33). De acuerdo a esto, el Factor GG de los sólidos provenientes de la probeta de resistencia eléctrica y del cupón de corrosión, oscilan alrededor del factor GG

obtenido del ensayo de capacidad de adsorción del secuestrante en presencia del condensado agua e inhibidor ( $0,171 \pm 0,004$ )

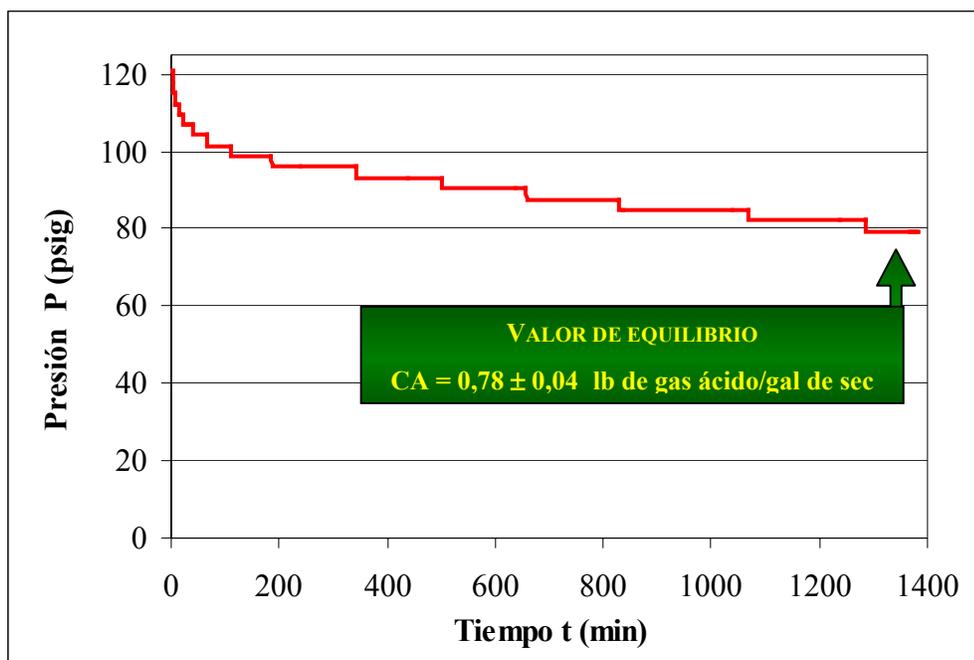
Es importante mencionar, que aunque la presión del H<sub>2</sub>S inyectada en el ensayo de adsorción del secuestrante SEC A con agua, condensado e inhibidor (120psig de H<sub>2</sub>S), no corresponde con la relación de presiones obtenida en campo para las líneas multifásicas (120psig de CO<sub>2</sub>; 0,725psig de H<sub>2</sub>S), el hecho que los sólidos estuvieron bajo una presión constante de H<sub>2</sub>S durante un período de dos semanas, tiempo en el cual son colocados: La probeta de resistencia eléctrica y el cupón de corrosión, obligó a los mismos a saturarse de azufre, tal como en los ensayos de adsorción con una presión inicial de 120psig de H<sub>2</sub>S.

### **2.1.2 Atmósfera de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>**

En los oleoductos y gasoductos no sólo está presente el H<sub>2</sub>S sino también el CO<sub>2</sub> en mayor proporción, el hecho de que el CO<sub>2</sub> esté presente en el sistema de producción de crudo y gas natural, obliga a determinar el comportamiento de los secuestrantes bajo el efecto del mismo. En la siguiente sección se mostrarán los resultados obtenidos en los ensayos de capacidad de adsorción para el secuestrante SEC A, bajo una atmósfera que intenta simular las concentraciones del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S que se presentan a escala operacional para las líneas multifásicas (120psig de CO<sub>2</sub>; 0,725 psig de H<sub>2</sub>S)

#### **2.1.2.1 Capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del secuestrante SEC A virgen**

Para comenzar, se evaluó el secuestrante SEC A virgen bajo la mezcla de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. En la Figura 34, se presenta el perfil de presión en función del tiempo que arroja dicho secuestrante en una atmósfera de 120psig de CO<sub>2</sub> y 0,725psig de H<sub>2</sub>S a 70°C.



**Figura 34. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC A  
(120 psig de CO<sub>2</sub>; 0,725 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C)**

De acuerdo con el comportamiento observado en la figura, la presión disminuye constantemente hasta estabilizarse alrededor de 79psig, valor con el cual se encontró que este compuesto (SEC A) evaluado en laboratorio bajo dicha atmósfera, es capaz de remover aproximadamente  $0,78 \pm 0,04$  libras de gas ácido por cada galón de secuestrante inyectado, en un período de 24 horas.

Al comparar este resultado con el obtenido en una atmósfera pura de H<sub>2</sub>S ( $1,36 \pm 0,04$  libras de gas ácido por cada galón de secuestrante inyectado), se encontró que el CO<sub>2</sub>, el cual, es una de las impurezas más frecuentes en el gas natural, interfiere en el mecanismo de secuestro de H<sub>2</sub>S, disminuyendo la capacidad de adsorción del secuestrante.

En la Figura 34, se observa que la presión del sistema disminuye de manera monótona generando un único punto de inflexión. La disimilitud en el comportamiento del secuestrante bajo las distintas atmósferas puede estar relacionada con el hecho que la alta concentración de  $\text{CO}_2$  en el sistema, pudo promover la remoción preferencial del mismo sobre el  $\text{H}_2\text{S}$ , trayendo como consecuencia que el agua que acompaña al secuestrante se sature en  $\text{CO}_2$ , afectando la reacción del secuestrante con el  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### 2.1.2.2 Capacidad de remoción de $\text{H}_2\text{S}$ y $\text{CO}_2$ del SEC A en presencia de agua, condensado y su mezcla

En la Figura 35, se muestra el perfil de la remoción de los gases ácidos (120psig de  $\text{CO}_2$ ; 0,725psig de  $\text{H}_2\text{S}$ ) en función del tiempo, que genera el secuestrante SEC A en presencia del agua, condensado y la mezcla de los mismos. En dicha figura, se observa que la mezcla de agua, condensado y secuestrante promueve la mayor remoción de los gases  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  (57%)

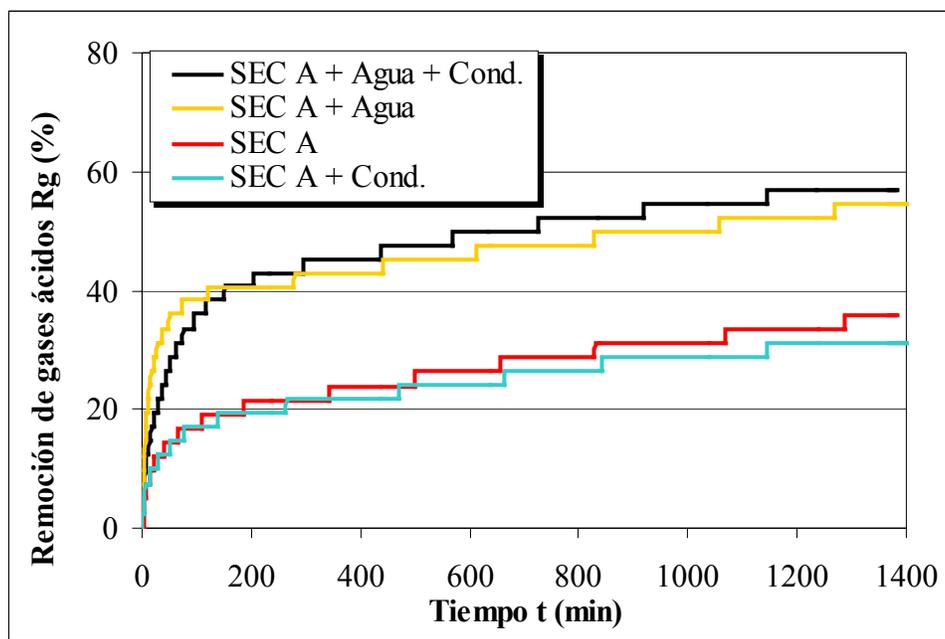


Figura 35. Perfil de remoción del  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  del secuestrante SEC A en presencia de condensado, agua y su mezcla (120 psig de  $\text{CO}_2$ ; 0,725 psig de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $70^\circ\text{C}$ )

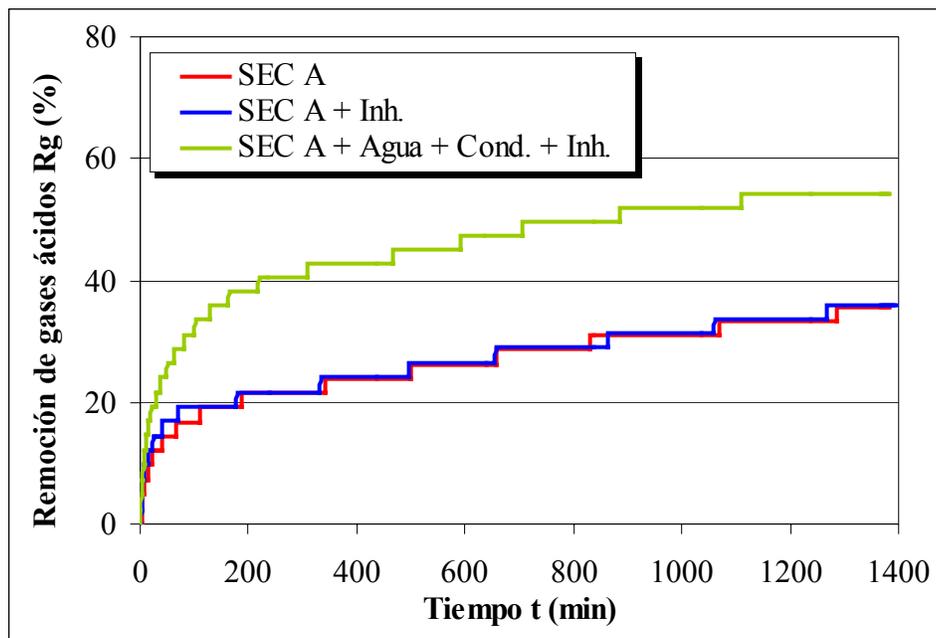
En la Figura 35, se observa que la remoción de gases ácidos para el secuestrante SEC A con agua y condensado alcanza una remoción de 57%, mientras que para la mezcla SEC A y agua se alcanza una remoción de 54%. Por lo tanto, en este caso, el condensado no influye de manera significativa a la remoción de los gases.

Finalmente, es importante mencionar que las curvas observadas en la Figura 35, tienen el mismo comportamiento entre sí, es decir, éstas solo presentan un punto de inflexión y se diferencian en un principio en la rapidez inicial con la cual el gas ácido es removido y al final en el porcentaje de remoción alcanzado, el cual dependerá de los fenómenos físicos y químicos que puedan aportar la presencia de algún compuesto u otro.

### **2.1.2.3 Capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del secuestrante SEC A en presencia del inhibidor de corrosión y todos los compuestos de las líneas multifásicas**

En la Figura 36, se muestra el perfil de remoción obtenido para el secuestrante SEC A con el inhibidor de corrosión y el secuestrante SEC A junto a los compuestos presentes en las líneas de crudo.

De los ensayos de capacidad de adsorción realizados para el secuestrante SEC A en el estudio de su desempeño en las líneas de multifásicas, el observado en la Figura 36, es que el más se acerca a las condiciones dadas en campo para este tipo de tuberías, es decir, en campo están presentes el secuestrante, el agua, el condensado y el inhibidor, además el volumen usado para cada uno de éstos compuestos en los ensayos de laboratorio simulan la relación dada a escala operacional. Aunado a esto, la presión del H<sub>2</sub>S y del CO<sub>2</sub> también corresponden con las concentraciones de cada uno de éstos gases en las líneas, al igual que la temperatura empleada en los experimentos.



**Figura 36. Perfil de remoción del H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> del secuestrante SEC A en presencia del inhibidor y los compuestos de las líneas multifásicas (120 psig de CO<sub>2</sub>; 0,725 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C)**

En lo que se refiere a la remoción arrojada por el secuestrante SEC A en presencia de inhibidor, este fue el mismo que el obtenido con el secuestrante sólo (36%), por lo tanto, el inhibidor no afecta la capacidad de remoción que tiene el secuestrante SEC A cuando éste actúa en ausencia del inhibidor.

Además de la Figura 36, también es posible apreciar la presencia del inhibidor, agua y condensado en el secuestrante SEC A incrementa la remoción de gas en comparación con el secuestrante SEC A solo.

En la Tabla 23 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos para cada uno de los ensayos del secuestrante SEC A una atmósfera de 120psig de CO<sub>2</sub> y 0,725psig de H<sub>2</sub>S a 70°C. De dicha tabla, es posible apreciar que se reproduce el

comportamiento del inhibidor bajo una atmósfera de 120psig de H<sub>2</sub>S (Tabla 21), es decir, la presencia del mismo en cualquiera de los ensayos, no proporciona ningún cambio significativo en lo que a remoción de los gases ácidos se refiere.

La mezcla de gases de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> no cambia significativamente el patrón de remoción que proporcionan los compuestos presentes (secuestrante, agua, condensado, inhibidor y su mezcla), ya que, el orden en el porcentaje de remoción se mantiene.

**Tabla 23. Remoción de gases ácidos en los ensayos de capacidad de adsorción bajo una atmósfera de 120 psig de CO<sub>2</sub> y 0,725 psig de H<sub>2</sub>S a 70°C**

<i>Ensayo</i>	<i>Remoción de gases ácidos</i>
	<i>Rg (%)</i>
<i>SEC A + agua + cond.</i>	57
<i>SEC A + agua + cond. + inh.</i>	54
<i>SEC A + Agua</i>	54
<i><b>SEC A</b></i>	<b>36</b>
<i>SEC + inh.</i>	36
<i>SEC A+ cond.</i>	31

### 2.1.3 Influencia de la atmósfera sobre el secuestrante SEC A en el proceso de remoción de gases ácidos

En la Tabla 24, se comparan los valores de capacidad de adsorción y otros parámetros del secuestrante virgen SEC A, bajo una atmósfera de 120psig de H<sub>2</sub>S, otra de 120psig de CO<sub>2</sub>; 0,725psig de H<sub>2</sub>S, y otra de 120psig de CO<sub>2</sub>, todas a 70°C.

En los resultados reportados en la Tabla 24, se aprecia que la caída de presión en el sistema y el porcentaje de remoción de los gases ácidos son parámetros que se encuentran estrechamente relacionados, ya que la caída de presión en el sistema es producida por la remoción de los gases ácidos promovida por el secuestrante, hasta que

se alcanza un valor límite en el que el secuestrante se satura y alcanza su capacidad de adsorción máxima.

**Tabla 24. Resultados de los ensayos de adsorción del secuestrante SEC A bajo distintas atmósferas**

<i>Atmósfera</i>	<i>Caída de presión (<math>\Delta P \pm 0,001</math>) psig</i>	<i>Remoción Re(%)</i>
<i>120 psig de H<sub>2</sub>S</i>	<i>96,384</i>	<i>81</i>
<i>120 psig de CO<sub>2</sub></i>	<i>47,029</i>	<i>41</i>
<i>120 psig de CO<sub>2</sub> – 0,725 psig de H<sub>2</sub>S</i>	<i>41,340</i>	<i>36</i>

Además en la Tabla 24, se aprecia que el secuestrante SEC A adsorbe preferentemente el H<sub>2</sub>S, ya que para una atmósfera de 120psig de H<sub>2</sub>S, la caída de presión y el porcentaje de remoción del gas ácido es mayor que los valores obtenidos para la atmósfera de 120psig de CO<sub>2</sub>.

Por otra parte, es posible detectar que bajo la atmósfera de campo, la propiedad del secuestrante en remover el gas se ve disminuida, ya que en comparación con la atmósfera de 120psig de CO<sub>2</sub>, la remoción es menor en 5%. Dicho comportamiento puede estar relacionado con la competencia entre los gases por ocupar los centros activos del secuestrante SEC A.

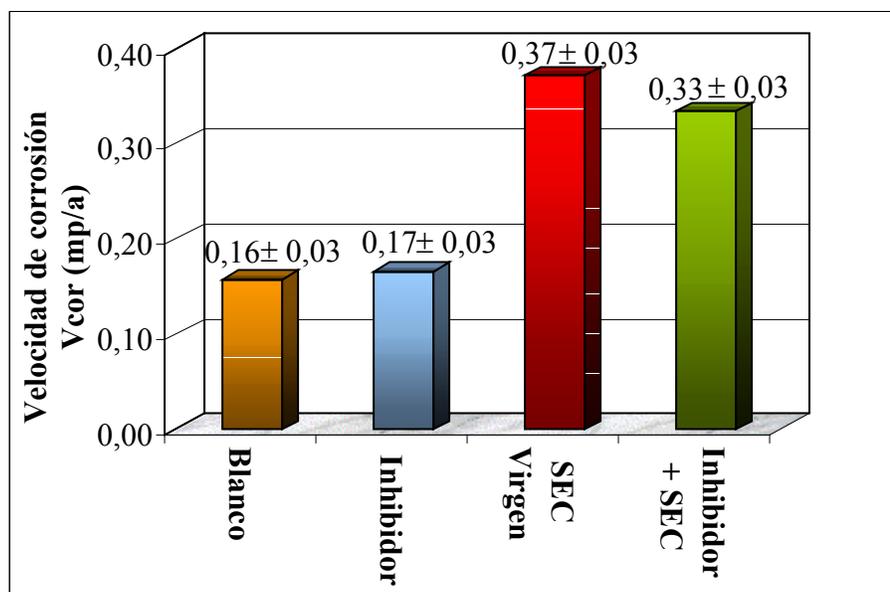
## 2.2 Proceso de corrosión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos referentes a la velocidad de corrosión en las líneas multifásicas, obtenida a través de los ensayos de pérdida de peso y el simulador “PREDICT 3.0”.

### 2.2.1 Ensayos de pérdida de peso

Con la finalidad de evaluar la sinergia entre los compuestos que están presentes en las líneas de crudo y la funcionalidad del inhibidor de corrosión frente a los mismos, se dispuso a realizar ensayos de corrosión bajo las condiciones dadas en campo para estas líneas (120psig de CO<sub>2</sub>; 0,725psig de H<sub>2</sub>S y 70°C) y bajo una mezcla de agua y condensado cuyas proporciones tratan de simular las de campo, es decir, 50% en volumen de agua y 50% en volumen de condensado.

En la Figura 37, se presenta la velocidad de corrosión obtenida en los diferentes experimentos empleando la ecuación Ec. 19. De la figura, se observa que en ausencia de tratamiento químico la velocidad de corrosión obtenida es  $0,16 \pm 0,03$  mp/a, mientras que la velocidad de corrosión obtenida en presencia de inhibidor es  $0,17 \pm 0,03$  mp/a, por lo tanto, no se observan cambios en la velocidad de corrosión en comparación con la obtenida sin el tratamiento químico.



**Figura 37. Velocidad de corrosión en probetas de Acero 5LB (mezcla de agua/condensado; 120psig de CO<sub>2</sub>; 0,725psig de H<sub>2</sub>S y 70°C)**

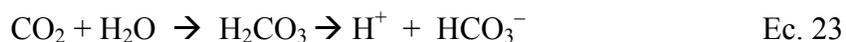
Por otro lado, en la Figura 37, también es apreciable que el secuestrante SEC A aumenta la velocidad de corrosión un 57% en comparación con el blanco, por lo tanto el secuestrante SEC A podría considerarse como un compuesto altamente corrosivo. En dicha figura, también es apreciable que en comparación con la velocidad de corrosión arrojada por el secuestrante SEC A, la correspondiente en presencia de inhibidor tampoco se ve reducida considerando los errores asociados a los experimentos.

Entonces, el inhibidor de corrosión no ejerce su poder inhibitorio sobre la velocidad de corrosión. Sin embargo, es importante mencionar que la máxima velocidad de corrosión arrojada es  $0,37 \pm 0,03$  (mp/a), lo cual, en comparación con la corrosión máxima permisible (5mp/a) se considera como una velocidad de corrosión considerablemente baja.

De acuerdo a lo observado en la Figura 37 y a las bajas velocidades de corrosión obtenidas se concluye que no es necesaria la inyección del inhibidor de corrosión, además el empleo de dicho producto a escala operacional representa grandes gastos innecesarios, ya que diariamente son dosificados 3,5 GPD, los cuales se traducen en un gasto mensual de 1432\$, considerando el precio del inhibidor en 3\$/L.

### 2.2.2 Simulación de la velocidad de corrosión

Para determinar la velocidad de corrosión con el simulador “PREDICT 3.0” se hizo necesario estimar las concentraciones de los iones de bicarbonato de sodio disueltos en el agua presente en las líneas multifásicas, los cuales tienen gran influencia sobre la velocidad de corrosión. La estimación de la concentración de los iones bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) se efectuó partiendo de la ecuación de disociación del  $\text{CO}_2$  en medio acuoso y la posterior disociación del  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , es decir:



Entonces partiendo de la constante de Henry para el CO<sub>2</sub> a 70°C obtenida mediante un ajuste lineal entre 60°C y 80°C (Anexo 11) y la presión parcial del mismo en las líneas de crudo (120 psig), se obtuvo la concentración inicial de CO<sub>2</sub> en el agua, la cual es la misma que la de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Posteriormente, con la concentración inicial del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se determinó la concentración de los iones bicarbonato mediante la constante de equilibrio a 70°C<sup>41</sup> según la Ec. 35 de los Cálculos Tipo. Es importante mencionar, que el agua presente en las líneas de crudo fue considerada como producto de la condensación, por lo tanto, los iones que están presentes en la misma, son provenientes de la disolución del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S en la fase acuosa.

Una vez introducidos todos los datos correspondientes a la simulación de la velocidad de corrosión (Anexo 1, Anexo 2 y Anexo 3) y especificando una velocidad máxima permisible de 5 mp/a se obtuvo que para las condiciones de las líneas de crudo la velocidad de corrosión es 0,39 mp/a lo cual permite una vida útil de las instalaciones de 12años. En referencia a la hidrodinámica de la tubería, a las condiciones de flujo y presión se establece un patrón de flujo estratificado.

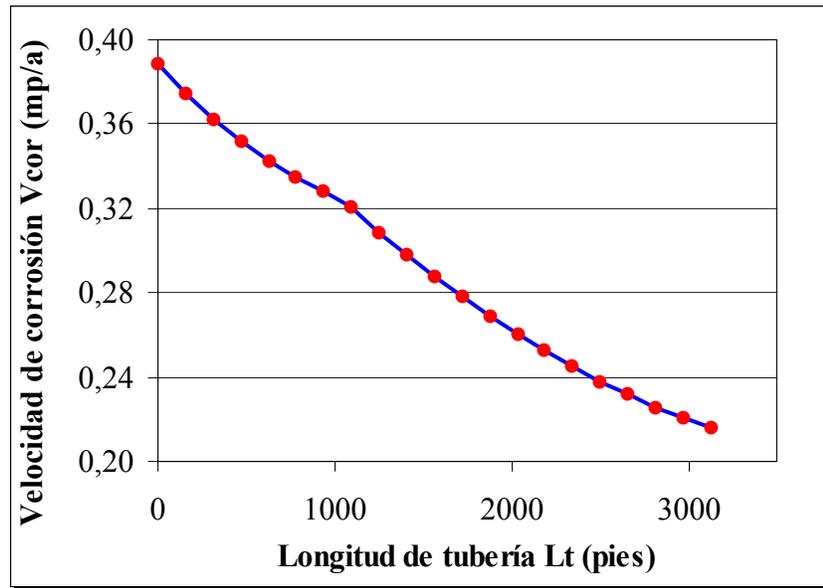
Cabe destacar que los resultados obtenidos con el simulador “PREDICT 3.0”, coinciden con el análisis efectuado a los datos de pérdida de espesor de la inspección realizada a las instalaciones de Anaco del pozo de estudio (Anexo 8), en donde no se observa una reducción considerable del espesor de las tuberías.

Además, la velocidad de corrosión arrojada por el simulador también se ajusta a los resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso realizados a escala de laboratorio (Figura 37), en donde la velocidad de corrosión mínima obtenida es  $0,16 \pm 0,03$  mp/a y la máxima es  $0,37 \pm 0,03$  mp/a.

### **2.2.2.1 Perfil de corrosión en la tubería**

En la Figura 38, se muestra el perfil de corrosión en la línea multifásica desde cabezal de pozo hasta la estación de descarga cuya longitud aproximada es 3127 pies. En dicha

figura se observa que la velocidad de corrosión en la línea disminuye desde 0,39 hasta 0,22 mp/a.

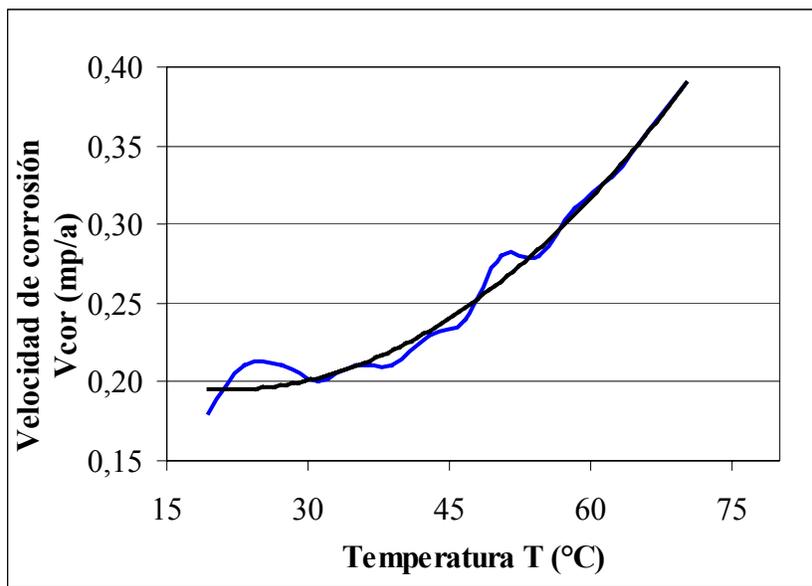


**Figura 38. Perfil de la corrosión en las líneas multifásicas**

De acuerdo al comportamiento observado en la Figura 38, la velocidad de corrosión en la tubería no excede en ningún tramo 5mp/a, correspondiente a la velocidad de corrosión máxima permisible. Por lo tanto, desde el punto de vista corrosivo, no existen riesgos respecto a la falla de las instalaciones de transporte de crudo y gas natural.

#### **2.2.2.2 Efecto de la temperatura y presión sobre la velocidad de corrosión**

En referencia al efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión. En la Figura 39, se muestra la sensibilidad de la velocidad de corrosión respecto a la temperatura. En dicha gráfica, se observa que en el intervalo de 20 a 70°C aproximadamente, las cuales corresponden a la temperatura mínima y máxima de las líneas multifásicas, respectivamente, la velocidad de corrosión aumenta conforme a la temperatura.



**Figura 39. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión**

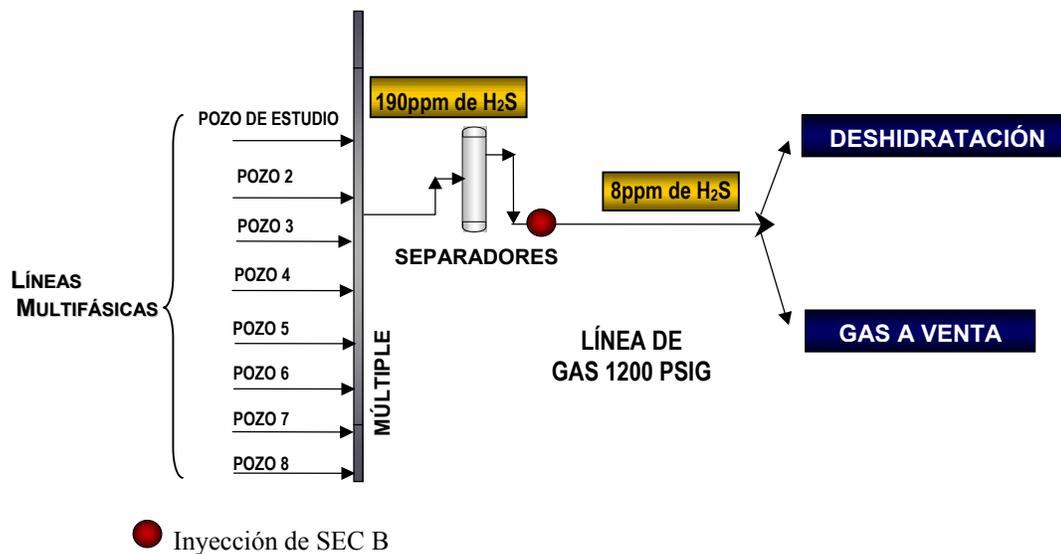
En el Anexo 13, se muestra la curva de la velocidad de corrosión en función de la temperatura desarrollada por Ikeda<sup>42</sup>, en la cual se muestra que para temperaturas de 20 a 70°C la velocidad de corrosión tiene un comportamiento similar al mostrado en la Figura 39.

Con respecto al efecto de la presión sobre la velocidad de corrosión, en el Anexo 14 muestra que para presiones entre 1200 y 1580 psia, la velocidad de corrosión se comportó de manera independiente a la presión.

### **2.3 Capacidad de adsorción del secuestrante de las líneas de gas**

En el presente trabajo también se evaluó el comportamiento del secuestrante utilizado para las líneas de gas (SEC B), la importancia de evaluar su desempeño radica en detectar los posibles factores que puedan perjudicar su actuación a escala operacional.

Las tuberías de gas comienzan a la salida de la estación de descarga después de los separadores. En la Figura 40, se presenta el inicio de las líneas de gas y el punto de inyección del secuestrante SEC B.



**Figura 40. Inyección del secuestrante SEC B en las líneas de gas**

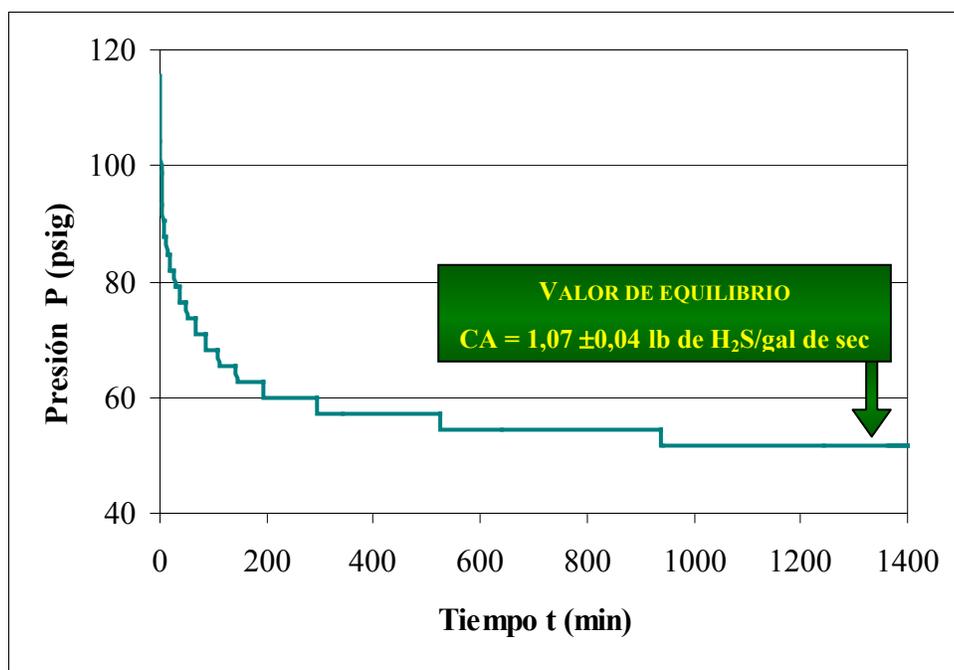
Al igual que para el secuestrante SEC A, se realizaron pruebas de capacidad de adsorción del secuestrante SEC B, bajo una atmósfera de 120 psig de H<sub>2</sub>S y mezcla de gases (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) cuyas concentraciones y temperatura, son representativas a las dadas en campo en las líneas de gas (96 psig de CO<sub>2</sub>; 0,228 psig de H<sub>2</sub>S y 40°C)

### 2.3.1 Atmósfera de H<sub>2</sub>S

Inicialmente, el secuestrante SEC B es sometido a una prueba de capacidad de adsorción en una atmósfera de 120 psig de H<sub>2</sub>S y 40°C. Posteriormente éste es evaluado en presencia de agua con el fin de determinar su efecto sobre la capacidad de remoción del secuestrante SEC B.

### 2.3.1.1 Capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S del secuestrante SEC B virgen

En la Figura 41, se presenta el perfil de presión en función del tiempo que arroja el secuestrante SEC B. En dicha figura, se observa que la presión del sistema disminuye de manera constante conforme el secuestrante reacciona con el H<sub>2</sub>S. Además, el secuestrante tuvo una capacidad de adsorción de  $1,07 \pm 0,04$  libras de H<sub>2</sub>S por galón de secuestrante.



**Figura 41. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC B (120 psig de H<sub>2</sub>S y 40°C)**

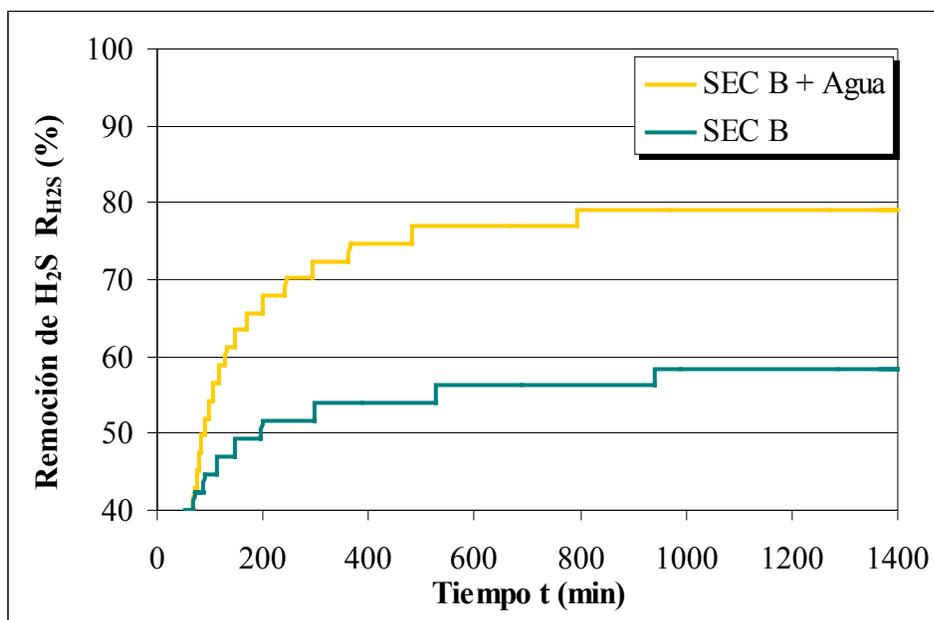
El perfil de presión de la Figura 41 arrojado por el secuestrante SEC B muestra un solo punto de inflexión en donde, durante los primeros minutos del experimento, la remoción del H<sub>2</sub>S se produce de manera rápida, es decir, el cambio de presión es mayor por unidad de tiempo y a medida que transcurre el ensayo la remoción del gas va disminuyendo su velocidad hasta alcanzar una presión de equilibrio.

Cabe destacar, que el producto de reacción del secuestrante SEC B obtenido bajo 120 psig de  $H_2S$  y  $40^\circ C$ , presenta la formación de sólidos muy pastosos de color amarillo. Por lo tanto, la formación de dichos sólidos podría significar una adsorción de  $H_2S$  por parte de los mismos, además de su posible arrastre sobre los procesos aguas abajo de las líneas de gas, tales como el proceso de deshidratación.

### 2.3.1.2 Capacidad de remoción de $H_2S$ del SEC B en presencia de agua

La presencia de agua en las líneas de gas es debida a la condensación del vapor de agua, en efecto bajo las condiciones de presión y temperatura de éstas tuberías (1200 psig;  $40^\circ C$ ), el contenido de agua aproximado producto de la condensación es 47 lb de agua/MMPCS de gas húmedo<sup>43</sup>, por lo tanto, es imprescindible estudiar su efecto sobre el desempeño del secuestrante SEC B.

En la Figura 42, se presenta el perfil de remoción que arroja el secuestrante SEC B en presencia de agua.



**Figura 42. Perfil de remoción del  $H_2S$  del secuestrante SEC B en presencia de agua (120 psig de  $H_2S$  y  $40^\circ C$ )**

De la Figura 42, es posible observar que el agua aumenta la remoción del H<sub>2</sub>S 21%. Como se mencionó anteriormente, dicho aumento pudo estar relacionado con la mayor solubilización del gas causada por la presencia del agua en el secuestrante, y por ende un mayor contacto del mismo con la triazina, generando así una mayor remoción del H<sub>2</sub>S.

### 2.3.1.3 Capacidad de adsorción residual del secuestrante SEC B

Con el fin de determinar si los productos de reacción del secuestrante SEC B, son capaces de seguir removiendo el H<sub>2</sub>S remanente en el sistema, se efectuó un ensayo de capacidad de adsorción con una reinyección de 120 psig de H<sub>2</sub>S.

En la Figura 43, se presenta el perfil de presión en función del tiempo del ensayo de capacidad de adsorción descrito en el párrafo anterior.

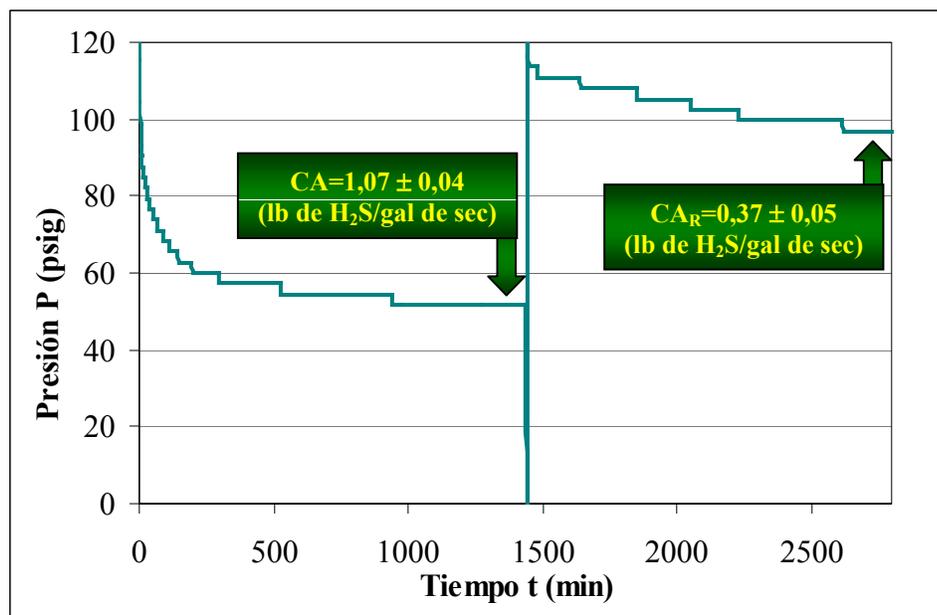


Figura 43. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC B con reinyección de H<sub>2</sub>S (120 psig de H<sub>2</sub>S y 40°C)

De la Figura 43, se puede observar que el secuestrante SEC B posee una capacidad de adsorción residual de  $0,37 \pm 0,05$  lbs de  $H_2S$ /gal de sec, lo cual genera una capacidad de adsorción total de  $1,44 \pm 0,059$  lbs de  $H_2S$ /gal de sec. Al igual que el secuestrante SEC A, el secuestrante SEC B forma productos sólidos cuando reacciona con el  $H_2S$ , por lo tanto, la capacidad de adsorción remanente que genera dicho secuestrante puede estar relacionada con la adsorción de gas por parte de los sólidos formados en la reacción.

Además, en caso de que los productos de reacción del secuestrante SEC B sean arrastrados hasta el proceso de deshidratación, éstos serán capaces de seguir adsorbiendo el  $H_2S$  presente en el sistema. En la sección 2.4 de este capítulo, se describe el efecto del arrastre de los secuestrantes sobre el proceso de deshidratación.

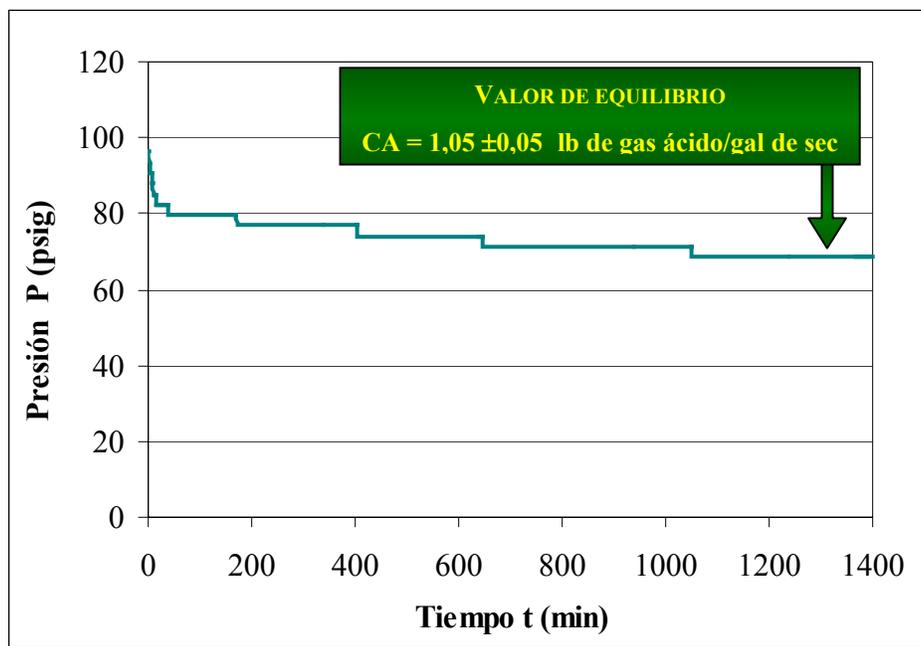
### 2.3.2 **Atmósfera de $H_2S$ y $CO_2$**

Con el objetivo de evaluar al secuestrante SEC B bajo una atmósfera de mezcla de gases de  $H_2S$  y  $CO_2$ , cuyas presiones parciales y temperatura intentan simular las condiciones dadas en campo para las líneas de gas, se realizó un ensayo de capacidad de adsorción (96 psig de  $CO_2$ ; 0,228 psig de  $H_2S$  y  $40^\circ C$ ) para el secuestrante SEC B.

En la Figura 44, se presenta el perfil de presión del secuestrante SEC B, en el cual se observa que la capacidad de adsorción del secuestrante SEC B es  $1,05 \pm 0,05$  lb de gas ácido por galón de secuestrante. La capacidad de adsorción obtenida para el secuestrante SEC B en una atmósfera de 120 psig de  $H_2S$  ( $1,07 \pm 0,04$  lb de  $H_2S$ /gal de sec), es igual a la obtenida en una atmósfera de campo (considerando el error de ambas)

El hecho de que las capacidades de adsorción del secuestrante sean iguales en ambas atmósferas, se traduce en que el secuestrante no es selectivo hacia el  $H_2S$ , por el contrario, éste adsorbe indistintamente el  $H_2S$  o el  $CO_2$ . Dicho fenómeno es desfavorable desde el punto de vista de especificaciones finales en lo que a la concentración final de  $H_2S$  se refiere, es decir, el  $CO_2$  podría interferir en el mecanismo de remoción generado

por el secuestrante SEC B y por ende no se lograría alcanzar la concentración final del  $H_2S$  requerida para la distribución del gas natural (8ppm)



**Figura 44. Perfil de presión en función del tiempo del secuestrante SEC B (96 psig de  $CO_2$ ; 0,228 psig de  $H_2S$  y  $40^\circ C$ )**

Además, el hecho que el secuestrante SEC B adsorba cantidades de  $CO_2$  equiparables a las de  $H_2S$ , también podría significar el consumo parcial de secuestrante. En otras palabras, como el secuestrante adsorbe  $CO_2$ , este se satura generando un impedimento a la reacción de secuestro del  $H_2S$  y por ende el consumo innecesario de grandes volúmenes de secuestrante para poder remover el  $H_2S$  de las líneas de gas.

En la Tabla 25, se comparan los valores de capacidad de adsorción y otros parámetros del secuestrante SEC B, en cada una de las atmósferas evaluadas.

**Tabla 25. Resultados de los ensayos de adsorción del secuestrante SEC B bajo distintas atmósferas**

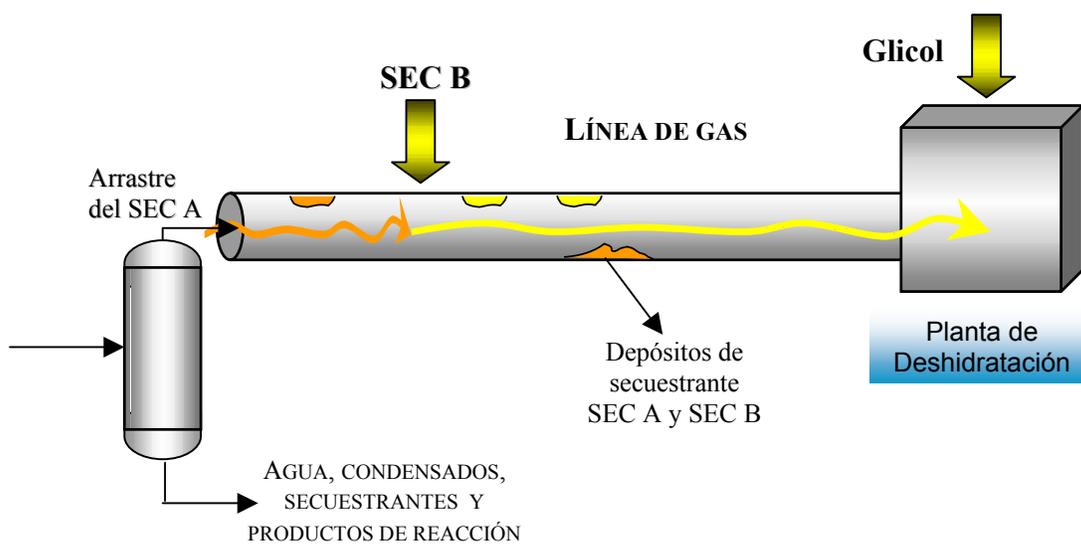
<i>Atmósfera</i>	<i>Caída de presión (<math>\Delta P \pm 0,001</math>)psig</i>	<i>Remoción Re(%)</i>
<i>120 psig de H<sub>2</sub>S</i>	68,332	58
<i>96 psig de CO<sub>2</sub> – 0,228 psig de H<sub>2</sub>S</i>	52,528	30

En la Tabla 25, se aprecia que para la atmósfera de 96 psig de CO<sub>2</sub> – 0,228 psig de H<sub>2</sub>S 120 psig de H<sub>2</sub>S, la caída de presión, la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción del gas ácido es menor que los valores obtenidos para la atmósfera de 120 psig de H<sub>2</sub>S. Por lo tanto, aunque la capacidad de adsorción sea prácticamente la misma en ambas atmósferas, la presencia de CO<sub>2</sub>, genera un cambio en el mecanismo de secuestro, influyendo sobre los parámetros antes mencionados.

#### **2.4 Arrastre de los secuestrantes al sistema de deshidratación**

Para el estudio del arrastre de los secuestrantes sobre el proceso de deshidratación, es necesario analizar primero el efecto del arrastre del secuestrante aplicado en las líneas multifásicas (SEC A) sobre las líneas de gas, para posteriormente evaluar el arrastre de ambos secuestrantes sobre el proceso de deshidratación del gas natural.

En la Figura 45, se presenta el esquema de un posible arrastre de los secuestrantes SEC A y SEC B hasta el proceso de deshidratación.

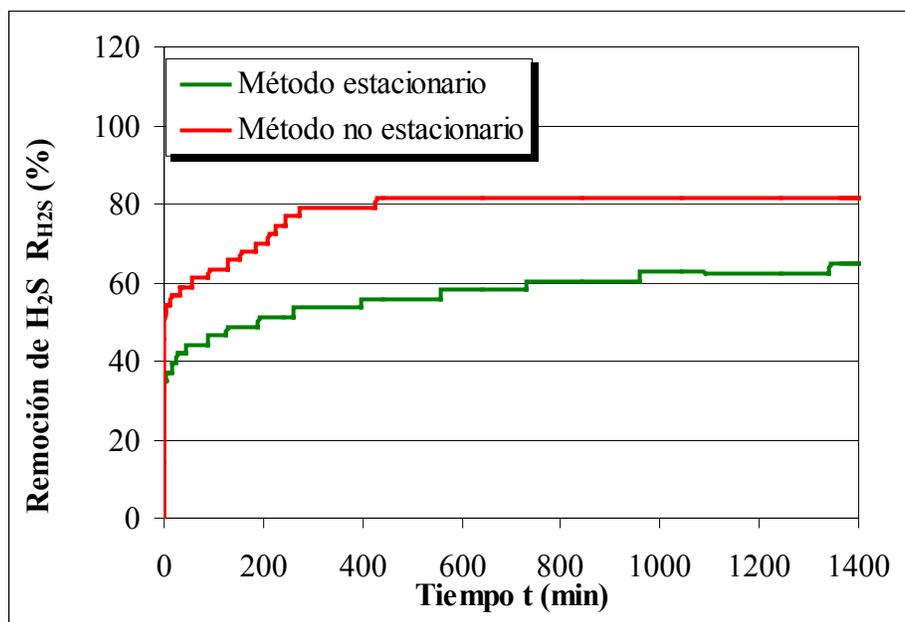


**Figura 45. Arrastre de los secuestrantes SEC A y SEC B**

A escala operacional, los secuestrantes y los productos de reacción que no son descartados del sistema mediante los equipos de separación instalados en campo, pueden permanecer en forma de depósitos en las tuberías. Para simular el efecto que genera dichos depósitos se estudió la remoción de  $H_2S$  de los secuestrantes (SEC A y SEC B) cuando éstos se encuentran depositados sobre las tuberías (método estacionario) y se realizó una comparación con la remoción obtenida cuando éstos son inyectados (método no estacionario), ya que la disposición de un mismo secuestrante podría influir en la adsorción de  $H_2S$ .

#### 2.4.1 Depósitos del secuestrante SEC A en las líneas multifásicas

En la Figura 46, se muestra que la disposición del secuestrante influye sobre el secuestro de  $H_2S$  del sistema, ya que la remoción del  $H_2S$  fue distinta en cada uno de los casos. Con el método no estacionario, que simula la inyección del secuestrante en la línea, el secuestrante virgen removió un 16% más de  $H_2S$  que el respectivo método estacionario, el cual por su parte permite modelar los depósitos de secuestrante sobre las tuberías.



**Figura 46. Remoción de H<sub>2</sub>S del secuestrante SEC A por el método estacionario y no estacionario (120 psig de H<sub>2</sub>S; 70°C)**

Con los resultados obtenidos se infirió que el área de transferencia de masa pudo ser la causante de la diferencia en la remoción proporcionada por cada uno de éstos métodos. En el método estacionario, el área de transferencia de masa del secuestrante vertido en el autoclave es inferior a la proporcionada por las gotas del mismo, formadas en el método no estacionario.

En lo que se refiere al método estacionario, la menor remoción de H<sub>2</sub>S pudo ser debida a que sólo reaccionen las capas superficiales del secuestrante con el gas y por ende queden sin reaccionar, trayendo como consecuencia una remoción menor que la obtenida mediante el método no estacionario.

En efecto, el comportamiento de las curvas de remoción muestran que en los primeros minutos del experimento la remoción alcanzada mediante el método no estacionario es más alta que para el método estacionario. Para una mismo tiempo inicial

el grado de  $H_2S$  removido del sistema es mayor al correspondiente para el método no estacionario. De acuerdo a esto, se corrobora que la inyección del secuestrante en el sistema promueve la remoción del  $H_2S$ .

#### 2.4.2 Depósitos del secuestrante SEC B en las líneas de gas

En la Figura 47, se presenta el perfil de remoción de  $H_2S$  arrojado por el secuestrante SEC B a través de los métodos estacionarios y no estacionarios. En dicha figura, se observa que al contrario del comportamiento observado para el secuestrante SEC A, cuando fue realizado el ensayo de capacidad de adsorción a través del método estacionario, el secuestrante SEC B produjo una remoción ligeramente superior que la obtenida para el método no estacionario.

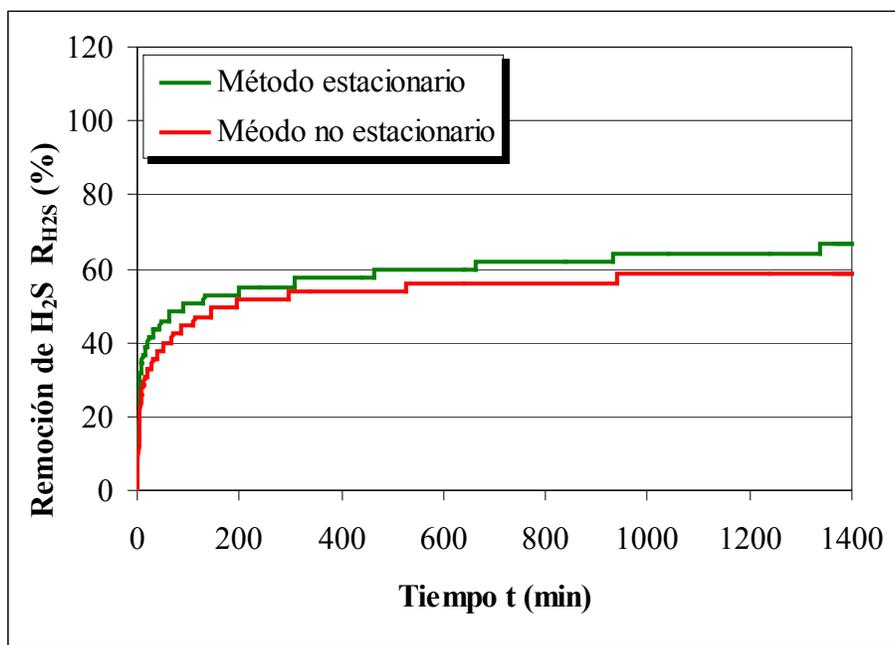


Figura 47. Remoción de  $H_2S$  del secuestrante SEC B por el método estacionario y no estacionario (120 psig de  $H_2S$ ; 40°C)

Cabe destacar, que el comportamiento de las curvas observado en la Figura 47, es prácticamente el mismo, por lo tanto, se infiere que el mecanismo de remoción de H<sub>2</sub>S es independiente de la disposición del secuestrante en el sistema.

Finalmente, en la Tabla 26 se presentan los valores de capacidad de adsorción arrojados por los secuestrantes empleando el método estacionario y no estacionario. De dicha tabla, se confirma que para el secuestrante SEC A, la disposición inicial del mismo en el sistema si afecta la remoción del H<sub>2</sub>S presente en el gas siendo la capacidad de adsorción por el método no estacionario 20% mayor que la correspondiente al método estacionario.

**Tabla 26. Capacidad de adsorción de los secuestrantes para el método estacionario y no estacionario**

<i>Secuestrante/Método</i>	<i>Capacidad de adsorción – método estacionario CAe (lbs gas/gal sec)</i>	<i>Capacidad de adsorción – método no estacionario CAn (lbs gas/gal sec)</i>
<b>SEC A</b> <i>(líneas multifásicas)</i>	1,09 ± 0,05	1,36 ± 0,04
<b>SEC B</b> <i>(líneas de gas)</i>	1,22 ± 0,04	1,07 ± 0,04

Por otro lado, de la Tabla 26, también es posible observar que para el secuestrante SEC B la capacidad de adsorción obtenida por el método estacionario es 12% mayor que la correspondiente al método no estacionario.

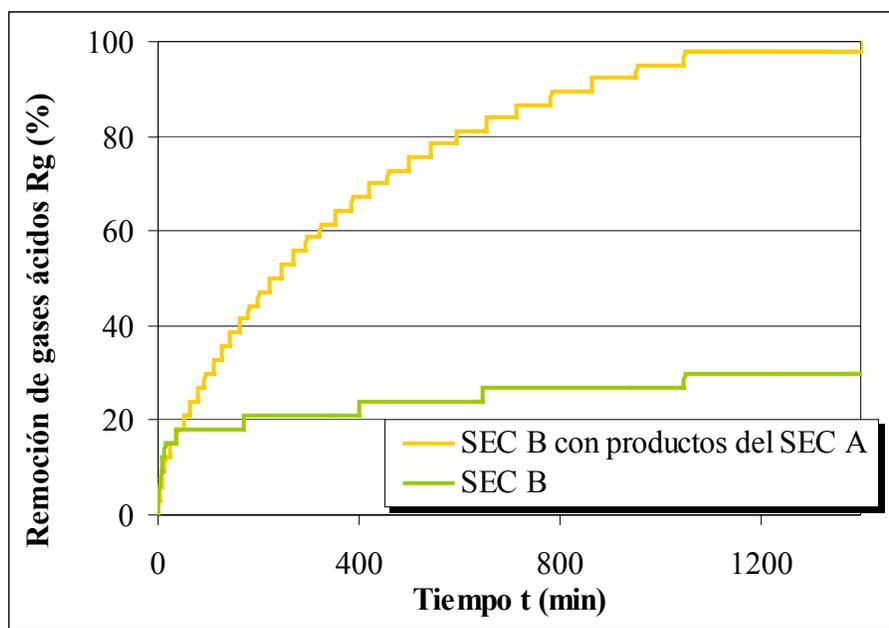
### 2.4.3 Arrastre del secuestrante SEC A en las líneas de gas

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos referentes al arrastre del secuestrante SEC A hasta las líneas de gas y en el sistema de deshidratación.

Para evaluar el arrastre del secuestrante SEC A en las líneas de gas, se hace indispensable someter al secuestrante SEC B virgen a una prueba de capacidad de

adsorción con las condiciones que simulan la presión y temperatura de las líneas de gas (96 psig de CO<sub>2</sub>; 0,228 psig de H<sub>2</sub>S y 40°C) en presencia de los productos de reacción del secuestrante SEC A gastado bajo las condiciones de las líneas multifásicas (120 psig de CO<sub>2</sub>; 0,725 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C)

En la Figura 48, se presenta el perfil de remoción de los gases ácidos, arrojado por el secuestrante SEC B en presencia del secuestrante SEC A gastado bajo condiciones de las líneas de crudo, y su respectiva comparación con el perfil de remoción obtenido para el secuestrante SEC B virgen. En dicha figura, es posible observar que en presencia de los productos de reacción del secuestrante SEC A, el SEC B tiene una remoción 68% mayor a la obtenida para el secuestrante SEC B sólo.



**Figura 48. Perfil de remoción de gases ácidos del secuestrante SEC B en presencia de los productos de reacción del SEC A (96 psig de CO<sub>2</sub>; 0,228 psig de H<sub>2</sub>S y 40°C)**

De acuerdo a lo observado en la Figura 48, una vez que el secuestrante SEC A ha sido sometido a una prueba de adsorción bajo atmósfera de campo, se confirma que posee una capacidad de adsorción residual. Dicha capacidad de adsorción residual

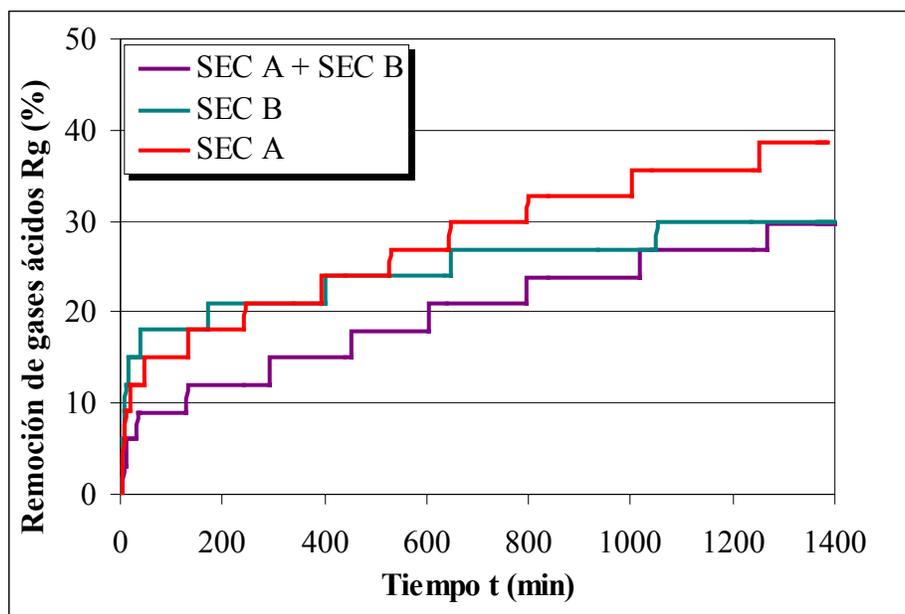
podría estar relacionada con el hecho que la adsorción del  $\text{CO}_2$  presente en el gas se produce de manera reversible, es decir este pudo haberse desorbido de los productos de reacción y por ende permitiendo que el secuestrante SEC A sea capaz de continuar removiendo gases del sistema.

Es importante mencionar, que el hecho que actualmente la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en las líneas de gas pueda ser reducida desde 190 ppm hasta 8 ppm podría estar relacionada con el arrastre del secuestrante SEC A hasta las líneas de gas, ya que como se observa en la Figura 48, los productos de reacción del secuestrante SEC A incrementan la remoción del  $\text{H}_2\text{S}$ . Por otra parte, en un caso extremo en que se produzca el arrastre de secuestrante SEC A virgen hasta las líneas de gas y éste a su vez se mezcle con el secuestrante SEC B virgen, también sería de gran utilidad determinar el comportamiento del sistema.

En la Figura 49, se muestra el perfil de remoción de cada uno de los secuestrantes vírgenes así como de la mezcla de los mismos, en una atmósfera y temperatura que tratan de simular las condiciones dadas en las líneas de gas.

De la Figura 49, se observa que el secuestrante SEC A (aplicado en líneas multifásicas) arroja la mayor remoción de  $\text{H}_2\text{S}$  (39% aprox.), seguida por la mezcla de secuestrantes y el secuestrante SEC B, los cuales arrojan la misma remoción (30% aprox.)

A partir de dichos resultados, es de notar que el arrastre del secuestrante SEC A en su estado virgen, no afecta de manera significativa la capacidad de remoción del secuestrante SEC B, por lo tanto la presencia del mismo en las líneas de gas no perjudica el secuestro del  $\text{H}_2\text{S}$  ni impide alcanzar las especificaciones requeridas en cuanto a su concentración final para su distribución y venta (8ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ )

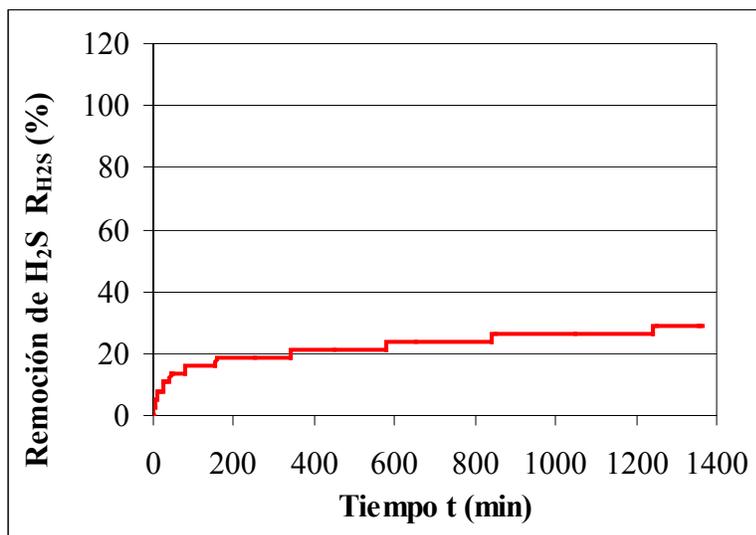


**Figura 49. Perfil de remoción del H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> de los secuestrantes SEC A y SEC B y su mezcla (96 psig de CO<sub>2</sub>; 0,228 psig de H<sub>2</sub>S y 40°C)**

#### 2.4.4 Arrastre de los secuestrantes hasta el sistema de deshidratación

Como en los antecedentes de este trabajo se demostró que los secuestrantes son arrastrados hasta el proceso de deshidratación del gas natural, se dispuso a determinar el efecto del arrastre de los mismos sobre la deshidratación con trietilenglicol. En la Figura 50, se presenta el perfil de remoción del trietilenglicol para 120 psig de H<sub>2</sub>S en presencia de los productos de reacción de los secuestrantes SEC A y SEC B gastados consecutivamente a 120 psig de H<sub>2</sub>S a 70°C y a 40°C, respectivamente.

De la Figura 50, es posible apreciar que en presencia del trietilenglicol los secuestrantes aún son capaces de remover H<sub>2</sub>S, por lo tanto, es posible que en el proceso de deshidratación éstos continúen secuestrando el gas ácido, lo que contribuiría a una mayor formación de sólidos en dicho proceso.



**Figura 50. Perfil de remoción de H<sub>2</sub>S del trietilenglicol en presencia de los productos de reacción de los secuestrantes SEC A y SEC B (120 psig H<sub>2</sub>S y 40°C)**

Por otro lado, el trietilenglicol también podría estar solubilizando el H<sub>2</sub>S y por ende contribuyendo a la remoción del mismo, en efecto en estudios anteriores<sup>3</sup> se demostró que el glicol es capaz de solubilizar  $0,61 \pm 0,06$  (lb de H<sub>2</sub>S/gal de glicol) bajo una atmósfera de 120 psig de H<sub>2</sub>S y 40°C.

La afinidad entre el gas y el trietilenglicol, así como la presencia de los productos de reacción de los secuestrantes y la formación adicional de sólidos en el proceso de deshidratación, pueden traer como consecuencia la aparición de puntos calientes en el sistema debido a las capas de productos de reacción y de corrosión, los cuales traen como consecuencia una disminución de la vida útil de las instalaciones, debido a la falta de un acondicionamiento o protección de las mismas para operar en presencia de dichos compuestos. Además, la presencia de sólidos en el sistema conlleva a la sustitución frecuente de los filtros ubicados en el proceso de regeneración del trietilenglicol.

## CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las conclusiones generadas con la realización de este trabajo.

- La aplicación de una dosis óptima de los secuestrantes, requiere de observaciones a escala operacional que conduzcan de una manera eficiente y con una baja relación costo beneficio a la remoción del H<sub>2</sub>S hasta alcanzar las concentraciones establecidas, sin promover efectos secundarios no deseados.
- Las dosis no controladas o excesivas de los secuestrantes líquidos, promueven el arrastre de los mismos hasta los procesos ubicados aguas abajo de su inyección y la formación de sólidos en los sistemas de producción, lo que ocasiona la disminución del área efectiva de transmisión de gas en las tuberías. Estos sólidos no son promotores de corrosión bajo depósito en las instalaciones que los presentan.
- Los productos sólidos encontrados en campo, son generados principalmente por los mecanismos de interacción entre los secuestrantes líquidos, el H<sub>2</sub>S y los productos, presentes en las tuberías multifásicas y de gas.
- Se determinó que en las líneas multifásicas, la presencia de agua, condensado, inhibidor y su mezcla, ayudan a la remoción de H<sub>2</sub>S producida por el secuestrante usado en dichas instalaciones. En las líneas de gas, el agua también promueve la remoción del H<sub>2</sub>S generada por el secuestrante específico para estos sistemas.
- Existe mayor complejidad en el proceso de remoción de H<sub>2</sub>S, ya que intervienen los mecanismos de solubilización, hidrólisis, adsorción, absorción y reacción química.

- La presencia de CO<sub>2</sub> en las líneas multifásicas y de gas, modifica el mecanismo de remoción de H<sub>2</sub>S, tanto en su comportamiento, como en los valores finales de equilibrio o capacidad de adsorción, variando desde 1,36 ± 0,04 lb de H<sub>2</sub>S/gal de sec hasta 0,78 ± 0,04 lb de gas ácido/gal de sec.
- Observaciones de campo, estudios de laboratorio y uso del simulador de corrosión “PREDICT 3.0”, coinciden en los valores de la velocidad de corrosión obtenidos bajo las condiciones de las líneas multifásicas. Se determinó que la velocidad de corrosión máxima obtenida (0,39mp/a), no supera la máxima permisible (5mp/a), por lo cual se descarta el sentido físico de la inyección de un inhibidor de corrosión en este sistema.
- El arrastre del secuestrante empleado en las líneas multifásicas hasta las líneas de gas, favorece la remoción del H<sub>2</sub>S presente en éstas tuberías.
- El arrastre de los secuestrantes de las líneas de crudo y gas hasta el sistema de deshidratación, es el posible responsable del alto consumo de glicol en dicha planta debido a que impide su efectiva regeneración.

## RECOMENDACIONES

Seguidamente se presentan las recomendaciones derivadas de la realización de este trabajo.

- A escala operacional, se recomienda una reingeniería de la infraestructura actual, a fin de garantizar una separación eficiente en los sistemas multifásico y de gas, que promueva el desecho de los secuestrantes líquidos en la fase acuosa.
- Realizar un estudio técnico-económico de la implantación de un sistema de endulzamiento centralizado (planta de aminas) en el Distrito Anaco, y compararlo con la relación costo/beneficio ofrecida por los sistemas de endulzamiento descentralizados (inyección de secuestrantes), empleados actualmente en dicha zona.
- Para el tiempo en que las tecnologías óptimas aún no puedan ser implantadas y deba tratarse el gas con secuestrantes líquidos, es recomendable realizar pruebas de laboratorio que aporten soluciones al problema de dosificación no controlada y eviten posibles problemas derivados de su uso.
- Estudiar la factibilidad de cambiar a corto plazo la filosofía operacional usada para la inyección de secuestrantes, empleando un solo tipo de secuestrante (soluble en fase orgánica o en fase acuosa) para todo el sistema, a fin de disminuir la concentración de tratamientos químicos en el medio y determinar con mayor facilidad su comportamiento.
- En vista de que la forma de inyección del secuestrante afecta su desempeño, es recomendable realizar un estudio con diversos tipos de inyectores de tratamiento químico en línea, a fin de determinar cuál de ellos maximiza la funcionalidad del

secuestrante. Esto induciría una optimización del tratamiento, reduciendo la dosis requerida para establecer la calidad del gas.

- Estudiar la implementación de esquemas que permitan el reuso de los secuestrantes en campo, y sistemas que mejoren la disposición final de los productos sólidos generados por los mismos.

**BIBLIOGRAFÍA**

- <sup>1</sup> <http://www.anacoweb.com/anaco/>. Fecha: 12/05/04, hora: 10:24am.
- <sup>2</sup> Norma venezolana CONVENIN 3568-2:2000. “Gas Natural. Características mínimas de calidad”. Caracas, Venezuela, julio de 2000.
- <sup>3</sup> CABRERA, Frank. “Sinergia entre los tratamientos líquidos de secuestrantes de H<sub>2</sub>S y la deshidratación del gas natural con trietilenglicol (TEG) y sus efectos de corrosión”. Universidad Central de Venezuela, mayo de 2004.
- <sup>4</sup> NACE. “Corrosion 93. Prediction of CO<sub>2</sub> of Carbon Steel”. National Association of Corrosion Engineers. Paper N°69. Netherlands, 1993.
- <sup>5</sup> VILORIA, A., Vera, J. “Corrosión en la industria petrolera. Operaciones de perforación, producción y transporte de crudo y gas natural”. PDVSA-Intevep. Río de Janeiro, 1994.
- <sup>6</sup> Presentación PDVSA Anaco. “Deposición de sólidos en líneas de flujo multifásico. Pozo JM-194 AMA”. Febrero de 2004.
- <sup>7</sup> EYLANDER, J., HOLTMAN, H., y otros. “Developing Low Sour-Gas Reserves with Direct-Injection Liquid Hydrogen Sulfide Scavengers”. Baker Petrolite.
- <sup>8</sup> RODRIGUES, Carolina. “Estudio de métodos para la evaluación del desempeño de secuestrantes de H<sub>2</sub>S”. PDVSA-Intevep. Venezuela, noviembre de 2003.
- <sup>9</sup> RAMÍREZ, M., A. Viloria y otros. “Liquid H<sub>2</sub>S scavenger performance at hydrodynamic gas conditions” PDVSA-Intevep. Venezuela, junio de 2003
- <sup>10</sup> LABRADOR, I., J. Vierma, y otros. “Proyecto preliminar para Tratamiento de gas natural en el occidente de Venezuela”. Universidad Simón Bolívar. Venezuela, 1976.
- <sup>11</sup> AVILA, Y., A. Viloria y otros. “Corrosividad y compatibilidad de secuestrantes de H<sub>2</sub>S con diferentes tratamientos químicos en sistemas de recolección y transporte de gas”. PDVSA-INTVEP. Venezuela.
- <sup>12</sup> VARGAS, Juan. “Evaluación de diferentes opciones de secuestrantes de H<sub>2</sub>S y su impacto en la infraestructura”. PDVSA-Intevep. Sartenejas, octubre de 2002.
- <sup>13</sup> GÓMEZ, E., L. Meza. “Caracterización del gas natural”. Informe de pasantía. PDVSA-Intevep. Sartenejas, junio de 2002.

- 
- 
- <sup>14</sup> LÓPEZ, M., Morataya, C. y otros. “Endulzamiento de corriente multifásica en pozo CI-17 con secuestrante líquido de H<sub>2</sub>S, LIPESA 512-L, Bitumen Cerro Negro”. Documento Técnico INT-STE 585,96. PDVSA-Intevep. Los Teques, junio de 1996.
- <sup>15</sup> BALZA, Alejandra. “Estudio de compatibilidad de tratamiento químicos en sistemas de gas para control de corrosión”. Universidad Central de Venezuela. Caracas, noviembre de 2001.
- <sup>16</sup> BLANCO, Francisco. “Estudio del comportamiento de secuestrantes sólidos de H<sub>2</sub>S utilizados en la industria petrolera”. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, marzo de 2003.
- <sup>17</sup> GONZÁLEZ, Gabriela. “Estudio de secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S al norte del estado Monagas”. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, noviembre de 2003.
- <sup>18</sup> FISHER, Kevin S. y otros. “H<sub>2</sub>S scavenger process selection for natural gas treatment”. Gas Research Institute. GasTIPS, edición Fall, 2000.
- <sup>19</sup> SAMUELS, A. “H<sub>2</sub>S Removal system shows promise over iron sponge”. Oil & Gas Journal, 1990.
- <sup>20</sup> Committee T-1 NACE. “Corrosion control in petroleum production”. National Association of Corrosion Engineers. Houston, Estados Unidos. 1979.
- <sup>21</sup> MÉNDEZ, Milagros. “Efecto de la velocidad del fluido sobre las propiedades protectoras de crudos ante la corrosión por CO<sub>2</sub>”. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, julio de 2001.
- <sup>22</sup> BONNIN, E. “Evaluación de la corrosividad de secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S y compatibilidad con otros tratamientos químicos en sistemas de tratamiento de gas”. Universidad Simón Bolívar, 2001.
- <sup>23</sup> LABRADOR, I. Liberatocioli, S. y otros. “Proyecto Preliminar para tratamiento de gas natural en el occidente de Venezuela”. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, 1976.
- <sup>24</sup> SOTO, Z. “Sistemas de inyección de glicol en plantas de extracción de líquidos”. PDVSA. Maracaibo, julio de 1988.
- <sup>25</sup> TECNO ASESORES ZULIA C.A. “Tratamiento del gas natural”. Maracaibo, Venezuela, 2000.

- <sup>26</sup> GERUS, B. "Detection and Mitigation of Weight Loss Corrosion in Sour Gas Gathering Systems". Symposium on Sour Gas and Crude of the Society of Petroleum Engineers of AIME, 1974
- <sup>27</sup> BERRY, W. "Effect of CO<sub>2</sub> on corrosion of pipeline". AGA Transmission Conference, 1982.
- <sup>28</sup> BODEGOM, V., Ouwehand, C and Lotz, U. "The Effect of Type of Oil or Gas Condensate on Carbonic Acid Corrosion". Corrosion 90. Nevada, E.E.U.U. 1990.
- <sup>29</sup> PREDICT™ 3.0. "Program for Evaluation and Determination of Corrosion in Steels". User's Guide. InterCorr International, Inc. Estados Unidos, 2002.
- <sup>30</sup> SRINIVASAN, S. y LAGAD, V. "Impact of Fluid Dynamics on Corrosivity". Presentación, InterCorr International, Inc.
- <sup>31</sup> PQB de Venezuela. "Boletín Técnico, de Higiene, Seguridad y Manejo del Secuestrante de Sulfuro de Hidrógeno". Marzo, 2004.
- <sup>32</sup> American Petroleum Institute. "Specification for Line Pipe. API Specification 5L". Edición N°41. Washington, D.C. Estados Unidos, Abril de 1995.
- <sup>33</sup> Norma ASTM G1-90. "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens"
- <sup>34</sup> SKOOG, Douglas y otros. "Principios de Análisis instrumental". Quinta edición. España, 2001.
- <sup>35</sup> [http://ingeman.net/Tecnicas\\_Aceite.htm](http://ingeman.net/Tecnicas_Aceite.htm). Fecha: 14/05/04, hora 2:42 pm.
- <sup>36</sup> KANE, R. "Good corrosion control strategies maximize return", Petroleum Engineering International, 1995.
- <sup>37</sup> ONDEO – Nalco. "Hoja técnica del inhibidor de corrosión". ONDEO Nalco Energy Services Venezuela, C.A. Caracas, Venezuela.
- <sup>38</sup> "The Effect of Corrosion Inhibitor Films on Deposition and Adhesion of Paraffin Wax to Metal Surfaces". Corrosion Inhibitors & Wax Deposition.
- <sup>39</sup> Efird, K. and Jasinski, R. "Effect of the Crude Oil on Corrosion of Steel in Crude Oil/Brine Production". Efird Corrosion International. Texas, U.S.A., 1998.
- <sup>40</sup> CASTILLO, M., Rincón, H. y otros. "Protective Properties of Crude Oils in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Corrosion". PDVSA-INTEVEP. Los Teques, Venezuela, 2000.

- <sup>41</sup> BARBIERI, Efrain. “Pozo Ilustrado”. Primera edición en CD-ROM. Ediciones FONCIED. Caracas, Venezuela, 1998.
- <sup>42</sup> Jeny Goncalves, “Inspección de línea de flujo”. Ingeniería de Mantenimiento. Distrito Gas Anaco. Marzo de 2004.
- <sup>43</sup> Norwegian University of Science and Technology. “Reactivity of the triazinane from H<sub>2</sub>S”. Noruega, 2002.
- <sup>44</sup> Stumm and Morgan. “Equilibrium Constants for Carbonate Equilibria and the Dissolution of CaCO<sub>3</sub>”.
- <sup>45</sup> Ikeda, A., Ueda, M. y Mukai, S., “CO<sub>2</sub> behavior of carbon and Cr Steels”, Advances in CO<sub>2</sub> corrosion, 1984.
- <sup>46</sup> CAMBELL John. “Gas conditioning and processing”. Volume 2: The equipment modules. 1998.
- <sup>47</sup> <http://perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/aquatech/henry.htm>. 18/08/2004. Hora: 05:11pm.

## CÁLCULOS TIPO

En este apartado se presenta un modelo de los cálculos realizados durante este proyecto.

### 1. Constante de Henry

#### 1.1 Composición molar del H<sub>2</sub>S en la fase gaseosa

$$Y_i = \frac{NH_2S_i}{N_A + NH_2S_i} \quad \text{Ec. 24}$$

Donde:

Y<sub>i</sub>: Composición molar del H<sub>2</sub>S en la fase gaseosa (adim)

N<sub>A</sub>: Moles de aire en el autoclave = 0,00338 mol.

NH<sub>2</sub>S<sub>i</sub>: Moles de H<sub>2</sub>S en el gas en el instante “i” = 0,0139 mol (t = 3 min)

Sustituyendo:

$$Y_i = 0,805$$

#### 1.2 Composición molar del H<sub>2</sub>S en la fase líquida

$$X_i = \frac{N_{liq}}{N_{liq} + N_{agua}} \quad \text{Ec. 25}$$

Donde:

X<sub>i</sub>: Composición molar del H<sub>2</sub>S en la fase líquida (adim)

N<sub>agua</sub>: Moles de agua en el autoclave = 0,278 mol

Nliq: Moles del H<sub>2</sub>S en la fase líquida en un instante de tiempo = 0,016 mol (t = 3 min)

Sustituyendo:

$$X_i = 0,053$$

#### 1.4 Constante de Henry

$$H = \frac{P_{H_2S} Y_i}{X_i} \quad \text{Ec. 26}$$

Donde:

P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>: Presión absoluta del ensayo de capacidad de adsorción en un instante = 58,4 psig + 14,7 psig = 73,1 psia

Y<sub>i</sub> = 0,805

X<sub>i</sub> = 0,053

H: constante de Henry (psia)

Sustituyendo los valores correspondientes al ensayo del secuestrante SEC A (120 psig de H<sub>2</sub>S; 70°C), se obtiene:

$$H = 1107 \text{ psia}$$

## 2. pH de la solución del ensayo de capacidad de adsorción (120psig de H<sub>2</sub>S; 70°C)

### 2.1 Moles de H<sub>2</sub>S en la fase líquida

Partiendo de la siguiente ecuación:



Donde:

NH<sub>2</sub>S<sub>0</sub>: Moles iniciales del H<sub>2</sub>S en el gas = 0,0295 mol.

Nliq = 0,0092 mol (t = 1 min)

A partir de la cual, “Nliq” se define por la siguiente ecuación:

$$N_{liq} = NH_2S_0 - NH_2S_i \quad \text{Ec. 28}$$

Donde:

$NH_2S_0$ : Moles de H<sub>2</sub>S en el gas en el primer instante = 0,0295 mol (t = 0 min)

$NH_2S_i = 0,0203$  mol (t = 1 min)

Moles de H<sub>2</sub>S en la fase gaseosa

$$NH_2S_i = \frac{P_{H_2S} \cdot V}{R \cdot T \cdot z} - N_A \quad \text{Ec. 29}$$

Donde:

$P_{H_2S} = 134,7$  psia (t = 0 min)

V: Volumen del gas = 0,0095 L.

T. Temperatura = 343,15 K.

R: Constante universal de los gases = 1,2054 (psia.L)/(mol.K)

z: Factor de compresibilidad en un instante<sup>16</sup> = - 0,0005.(P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> - 14,7) + 1 = 0,94

$N_A$ : Moles de aire en el autoclave = 0,00338 mol.

Además, “ $N_A$ ” se define como:

$$N_A = \frac{V \cdot P}{R \cdot T} \quad \text{Ec. 30}$$

Donde:

P: Presión atmosférica = 14,7 psia.

V = 0,095 L.

T = 343,15 K.

R = 1,2054 (psia.L)/(mol.K)

### 2.3 Constante de acidez en función del tiempo

$$Ka(t) = \frac{Nliq^2}{NH_2S_0 - Nliq} \quad \text{Ec. 31}$$

Donde:

$Ka(t)$ : Constante de acidez en función del tiempo (adimensional).

Sustituyendo valores se obtiene:

$$Ka(t = 1min) = 0,00415$$

### 2.4 pH de la solución en función del tiempo

$$pH(t) = \frac{(-\text{Log}_{10}(Ka(t)) - \text{Log}_{10}(NH_2S_0 - Nliq))}{2} \quad \text{Ec. 32}$$

Donde:

$pH(t)$ : Concentración de protones de la solución en función del tiempo.

Sustituyendo valores para  $t = 1min$  y tomando en cuenta  $pH$  inicial = 11, se obtiene:

$$pH(t = 1min) = 10,52$$

## 3. Coeficiente de reparto del nitrógeno en el agua y condensado

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{Ec. 33}$$

Donde:

$C_1$ : Concentración del nitrógeno en la fase acuosa = 1,69 (% peso/peso)

$C_2$ : Concentración del nitrógeno en la fase oléica = 0,22 (% peso/peso)

$K$ : Coeficiente de reparto (adimensional)

Sustituyendo los valores, se obtiene:

$$K = 7,7 \pm 0,4$$

#### 4. Concentración del Ion Bicarbonato en el agua de las líneas multifásicas

##### 4.1 Concentración del ácido carbónico<sup>44</sup>

$$[H_2CO_3] = [CO_2]_{aq} = \frac{P_{CO_2} \cdot 55,6}{H_{CO_2}} \quad \text{Ec. 34}$$

Donde:

$[H_2CO_3]$ : Concentración de ácido carbónico mol/L.

$[CO_2]_{aq}$ : Concentración de  $CO_2$  en la fase acuosa (mol/L)

$H_{CO_2}$ : Constante de Henry para el  $CO_2$  a  $70^\circ C = 59373$  psia

$P_{CO_2}$ : Presión parcial absoluta del  $CO_2 = 134,15$  psia

Sustituyendo:

$$[H_2CO_3] = 0,126 \text{ mol/L}$$

##### 4.2 Concentración del Ion Bicarbonato

Partiendo de la ecuación Ec. 23, se obtiene:

$$K_a(70^\circ C) = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad \text{Ec. 35}$$

De la cual se obtiene:

$$[HCO_3^-]^2 + [HCO_3^-](K_a(70^\circ C) + 1.10^{-7}) - [H_2CO_3]K_a(70^\circ C) = 0 \quad \text{Ec. 36}$$

Donde:

$[HCO_3^-]$ : Concentración de los iones bicarbonatos en solución (mol/L)

$[H_2CO_3] = 0,126$  mol/L.

$K_a(70^\circ C)$ : Constante de acidez a  $70^\circ C$  (línea multifásica) =  $3,60 \cdot 10^{-7}$ .

Resolviendo el polinomio de segundo grado se obtiene:

$$[HCO_3^-] = 2,129 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L} = 12,98 \text{ ppm}$$

## 5. Remoción del H<sub>2</sub>S

$$Re_j = \left( \frac{NH_2S_i - NH_2S_{i+1}}{NH_2S_i} \right) \cdot 100\% \quad \text{Ec. 37}$$

Donde:

Re = Remoción del H<sub>2</sub>S en el tiempo j (%)

Sustituyendo para los primeros dos puntos de la Figura 25, se obtiene

$$Re_j = 31\%$$

## 6. Velocidad de remoción de los gases ácidos

$$\frac{dP_j}{dt_j} = \frac{P_{j+1} - P_j}{t_{j+1} - t_j} \quad \text{Ec. 38}$$

Donde:

$dP_j/dt_j$  : Velocidad de remoción de los gases ácidos en el tiempo j (psig/min)

Para los primeros dos puntos de la Figura 25, se obtiene:

$$dP_1/dt_1 = 35,77 \text{ psig/min}$$

## 7. Errores en las mediciones.

### 7.1 Error en la capacidad de adsorción

El error se calculó por el método de derivadas parciales, tomando los datos de la Figura 25, correspondientes al ensayo con secuestrante SEC A, 120 psig H<sub>2</sub>S a 70°C.

**7.1.1 Volumen de H<sub>2</sub>S**

$$V = V_{aut} - v_{sec} \quad \text{Ec. 39}$$

Donde:

$V_{aut}$ : Volumen autoclave = 0,1 L

$v_{sec}$ : Volumen de secuestrante = 0,005 L.

Sustituyendo:

$$V = 0,095 \text{ L}$$

El error del volumen se obtiene por:

$$\Delta V = \Delta V_{aut} + \Delta v_{sec} \quad \text{Ec. 40}$$

Donde:

$\Delta V$ : Error del volumen de H<sub>2</sub>S (L)

$\Delta V_{aut}$ : Error del volumen autoclave  $\approx 0$  (despreciable)

$\Delta v_{sec}$ : Error del volumen de secuestrante = 0,0001L (apreciación del cilindro graduado)

Sustituyendo:

$$\Delta V = 1 \cdot 10^{-4} \text{ L}$$

**7.1.2 Masa inicial de H<sub>2</sub>S**

$$m_{oH_2S} = NH_2S_0 * M \quad \text{Ec. 41}$$

Donde:

$m_{H_2S}$ : Masa inicial de  $H_2S$  o del gas (g)

$$n_{H_2S_0} = 0,0295 \text{ mol}$$

M: Peso molecular de  $H_2S$  o del gas. Para el  $H_2S$ ,  $M = 34 \text{ g/gmol}$ .

Sustituyendo:

$$m_{H_2S} = 1,00 \text{ g}$$

Suponiendo despreciable el error del factor de compresibilidad, el error de la masa inicial de  $H_2S$  se obtiene por:

$$\Delta m_{H_2S} = \Delta n_{H_2S_0} \cdot M \quad \text{Ec. 42}$$

Donde:

$\Delta m_{H_2S}$ : Error de la masa inicial de  $H_2S$  o del gas = 0,004 g

$\Delta n_{H_2S_0}$ : Error de los moles de  $H_2S$  en el gas para  $t = 0 \text{ min}$

El error de los moles de  $H_2S$  en el gas se obtiene por:

$$\Delta n_{H_2S_0} = \frac{V \cdot \Delta P_0}{R \cdot T \cdot Z_0} + \frac{P_0 \cdot \Delta V}{R \cdot T \cdot Z_0} + \left| \frac{P_0 \cdot V}{R \cdot Z_0} \cdot \left( \frac{-\Delta T}{T^2} \right) \right| \quad \text{Ec. 43}$$

Donde:

$\Delta P_0$ : Error de la presión parcial absoluta inicial de  $H_2S = 1 \cdot 10^{-3} \text{ psi}$  (apreciación del controlador de presión del autoclave)

$\Delta T$ : Error de la temperatura = 1 K (apreciación del controlador de temperatura)

$$T = 343,13 \text{ K}$$

$$R = 1,2054 \text{ psi.L}/(\text{mol.K})$$

$$P_0 = 120 \text{ psig} + 14,7 \text{ psig} = 134,4 \text{ psia}$$

Sustituyendo:

$$\Delta n_{H_2S_0} = 0,0001 \text{ mol}$$

### 7.1.3 Error en la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S

$$\Delta CA = \left( \frac{\Delta moH_2S}{v \text{ sec}} + \left| -\frac{moH_2S \cdot \Delta v \text{ sec}}{v \text{ sec}^2} \right| \right) Fc \quad \text{Ec. 44}$$

Donde:

$\Delta CA$ : Error de la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S o del gas (lb de H<sub>2</sub>S/gal de sec)

$Fc$ : Factor de conversión = 3,7854/453,59 (lb de H<sub>2</sub>S/gal de sec)

Sustituyendo:

$$\Delta CA = 0,04 \text{ lb de H}_2\text{S / gal de sec}$$

## 7.2 Error en la constante de Henry

Los datos utilizados a continuación son los correspondientes al ensayo con el secuestrante SEC A (120psig de H<sub>2</sub>S; 70°C) para t = 3 min, punto en el cual se efectuó el cálculo de la constante de Henry.

### 7.2.1 Error de la composición molar del H<sub>2</sub>S en la fase líquida

Suponiendo constantes los moles de agua en el autoclave:

$$\Delta Xi = \frac{\Delta N_{liq} \cdot (N_{liq} + N_{agua}) + |-\Delta N_{liq} \cdot N_{liq}|}{(N_{liq} + N_{agua})^2} \quad \text{Ec. 45}$$

Donde:

$\Delta Xi$ : Error en la composición del H<sub>2</sub>S en la fase líquida (adim)

$\Delta N_{liq}$ : Error de los moles de H<sub>2</sub>S en la fase líquida =  $\Delta NH_2S_0 + \Delta NH_2S_i = 0,0002 \text{ mol}$

Sustituyendo:

$$\Delta Xi = 0,0007$$

### 7.2.2 Error de la composición molar del H<sub>2</sub>S en la fase gaseosa

Suponiendo constantes los moles de aire en el autoclave ( $N_A \approx C_{tte}$ ). se obtiene por:

$$\Delta Y_i = \frac{\Delta N_{H_2S_i} \cdot (N_{H_2S_i} + N_A) + | - \Delta N_{H_2S_i} \cdot N_{H_2S_i} |}{(N_{H_2S_i} + N_A)^2} \quad \text{Ec. 46}$$

Donde:

$\Delta Y_i$ : Error en la composición del H<sub>2</sub>S en la fase gaseosa (adim)

$\Delta N_{H_2S_i} = 0,00007$  mol ( t = 3 min)

Sustituyendo:

$$\Delta Y_i = 0,007$$

### 7.2.3 Error de la constante de Henry

$$\Delta H = \frac{\Delta P_{H_2S} \cdot Y_i}{X_i} + \frac{\Delta Y_i \cdot P_{H_2S}}{X_i} + \left| - \frac{P_{H_2S} \cdot Y_i \cdot \Delta X_i}{X_i^2} \right| \quad \text{Ec. 47}$$

Donde:

$\Delta H$ : Error de la constante de Henry (psia)

$\Delta X_i = 0,0007$

$\Delta Y_i = 0,007$

$Y_i = 0,805$

$X_i = 0,0532$

$P_{H_2S} = 73,1$  psia

Sustituyendo:

$$\Delta H = 16 \approx 20 \text{ psia}$$

### 7.3 Error del factor GG

$$\Delta GG = \frac{\Delta \% N_{react}}{\% S_{prod}} + \left| - \frac{\% N_{react} \cdot (\Delta \% S_{prod})}{(\% S_{prod})^2} \right| \quad \text{Ec. 48}$$

Donde:

$\Delta GG$ : Error del factor GG (adim)

$\Delta\%N_{react}$ : Error del porcentaje de nitrógeno en el reactivo = 0,01 % p/p

$\Delta\%S_{prod}$ : Error del porcentaje de azufre en el producto = 1 % p/p

$\Delta\%N_{react} = 4,05\%$

$\Delta\%S_{prod} = 27\%$

Sustituyendo los datos correspondientes al ensayo de adsorción del secuestrante SEC A (120 psig de H<sub>2</sub>S; 70°C) con el porcentaje de nitrógeno corregido por hidrólisis, se obtiene:

$$\Delta GG = 0,02$$

#### 7.4 Error de la velocidad de corrosión

Los datos utilizados en éste cálculo son los correspondientes a la probeta CJI (Anexo 12), empleada en el blanco de los ensayos de pérdida de peso.

##### 7.4.1 Área expuesta de la probeta de corrosión

$$A_p = 2(w.L_p + e.L_p + e.w.) - \pi.D^2 \quad \text{Ec. 49}$$

Donde:

$A_p$  : Área expuesta de la probeta de corrosión (cm<sup>2</sup>)

w: Ancho de la probeta de corrosión = 1,499 cm

e: Espesor de la probeta de corrosión = 0,295 cm

$L_p$ : Longitud de la probeta de corrosión = 5,007 cm

D: Diámetro de la probeta de corrosión = 0,844 cm

Sustituyendo los datos correspondientes al cupón de corrosión CJI (Anexo 12), se obtiene:

$$A_p = 16,61 \text{ cm}^2$$

El error del área expuesta de la probeta de corrosión se define como:

$$\Delta A_p = 2(w.\Delta L_p + e.\Delta L_p + L_p.\Delta w + e.\Delta w + w.\Delta e + L_p.\Delta e + \pi.D.\Delta D) \quad \text{Ec. 50}$$

Donde:

$\Delta A_p$ : Error del área expuesta del cupón de corrosión ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta L_p$ ,  $\Delta w$ ,  $\Delta e$ ,  $\Delta D$ : Error de la longitud, ancho, espesor y diámetro de la probeta de corrosión = 0,002 cm (apreciación del Vernier electrónico)

Sustituyendo, se obtiene:

$$\Delta A_p = 0,06 \text{ cm}^2$$

#### 7.4.2 Error en la velocidad de corrosión

$$\Delta V_{cor} = \frac{Fc \cdot \Delta Pi}{t \cdot \rho_a A_p} + \frac{Fc \cdot \Delta Pfi}{t \cdot \rho_a A_p} + \left| -\frac{Fc \cdot (Pi - Pfi) \Delta A_p}{t \cdot \rho_a (A_p)^2} \right| \quad \text{Ec. 51}$$

Donde:

$\Delta V_{cor}$ : Error de la velocidad de corrosión (mp/a)

Fc: Factor de conversión =  $3,45 \cdot 10^6$  (mp/a)

Pi: Peso inicial del cupón = 14,7400 g.

Pf: Peso final del cupón = 14,7390 g.

$\rho_a$ : Densidad del acero al carbono 5LB =  $7,86 \text{ g/cm}^3$ .

t: Tiempo = 168 h.

Sustituyendo:

$$\Delta V_{cor} = 0,03 \text{ mp/a}$$

## ANEXOS

A continuación se presentan los anexos correspondientes al presente estudio.

**Anexo 1. Datos del pozo de estudio introducidos en la interfaz principal de  
“PREDICT 3.0”**

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Temperatura (°F)</i>	158
<i>Presión (psia)</i>	1514,7
<i>Presión parcial de H<sub>2</sub>S (psia)</i>	0,732
<i>Presión parcial de CO<sub>2</sub> (psia)</i>	121,18
<i>Concentración de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ppm)</i>	12,98
<i>Relación Gas/Condensado (PCS/bbl)</i>	329083,33
<i>Relación Agua/Gas (bbl/MMPCS)</i>	3,04
<i>Tipo de crudo</i>	No persistente
<i>Velocidad del fluido (pie/s)</i>	0,01
<i>Corrosión máxima permisible (mp/a)</i>	5
<i>Tipo de flujo</i>	Horizontal

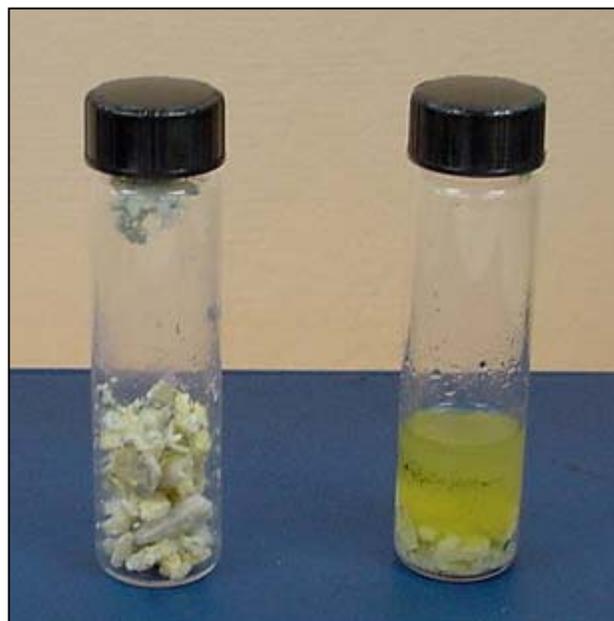
**Anexo 2. Datos del pozo de estudio introducidos en la ventana del modelaje de flujo de  
“PREDICT 3.0”**

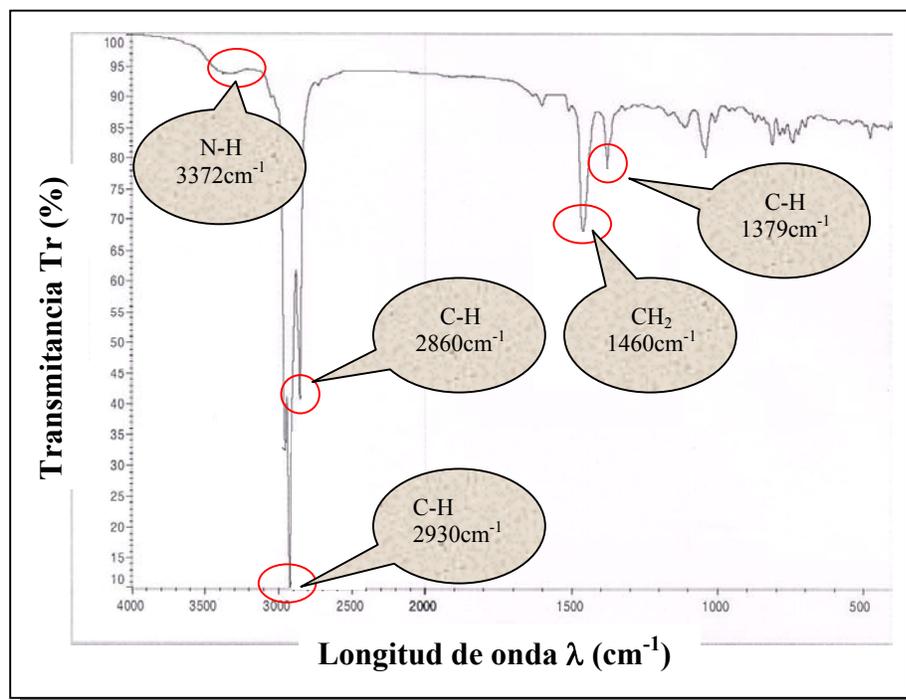
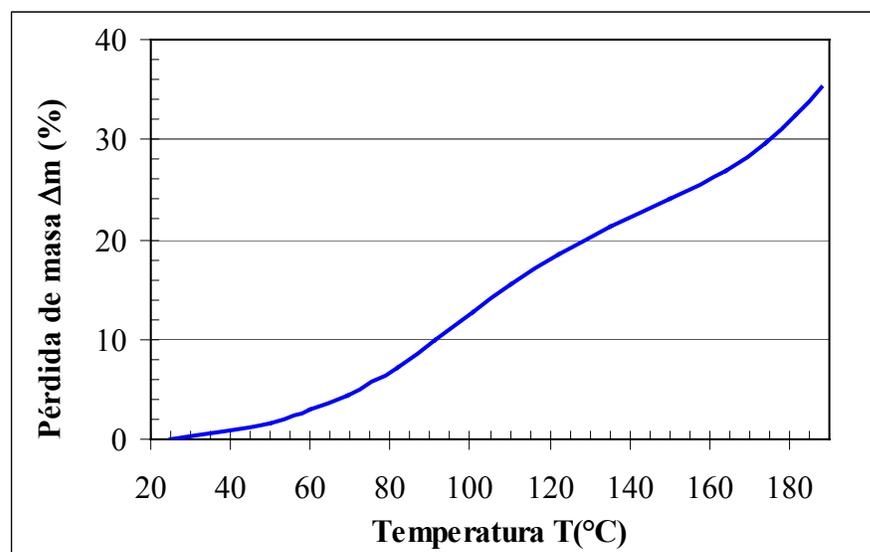
<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Tipo de flujo</i>	Horizontal
<i>Temperatura (°F)</i>	158
<i>Presión (psia)</i>	1514,7
<i>% de H<sub>2</sub>S (% molar)</i>	0,732
<i>% de CO<sub>2</sub> (% molar)</i>	121,18
<i>Diámetro de la tubería (plg)</i>	3,5
<i>Rugosidad (acero comercial)</i>	0,0018
<i>Producción de gas (MMPCSD)</i>	7,898
<i>Gravedad específica (aire = 1)</i>	0,701
<i>Producción de agua (bblD)</i>	24
<i>Densidad del agua (Kg/m<sup>3</sup>)</i>	1000
<i>Producción de crudo (bblD)</i>	24
<i>Densidad del crudo (Kg/m<sup>3</sup>)</i>	791

**Anexo 3. Datos del pozo de estudio introducidos para predecir el perfil de corrosión  
(PREDICT 3.0)**

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Temperatura de entrada (°F)</i>	158
<i>Temperatura de salida (°F)</i>	104
<i>Presión de entrada (psia)</i>	1514,7
<i>Presión de salida (psia)</i>	1214,7
<i>Longitud de tubería (pies)</i>	3127
<i>Número de puntos</i>	20

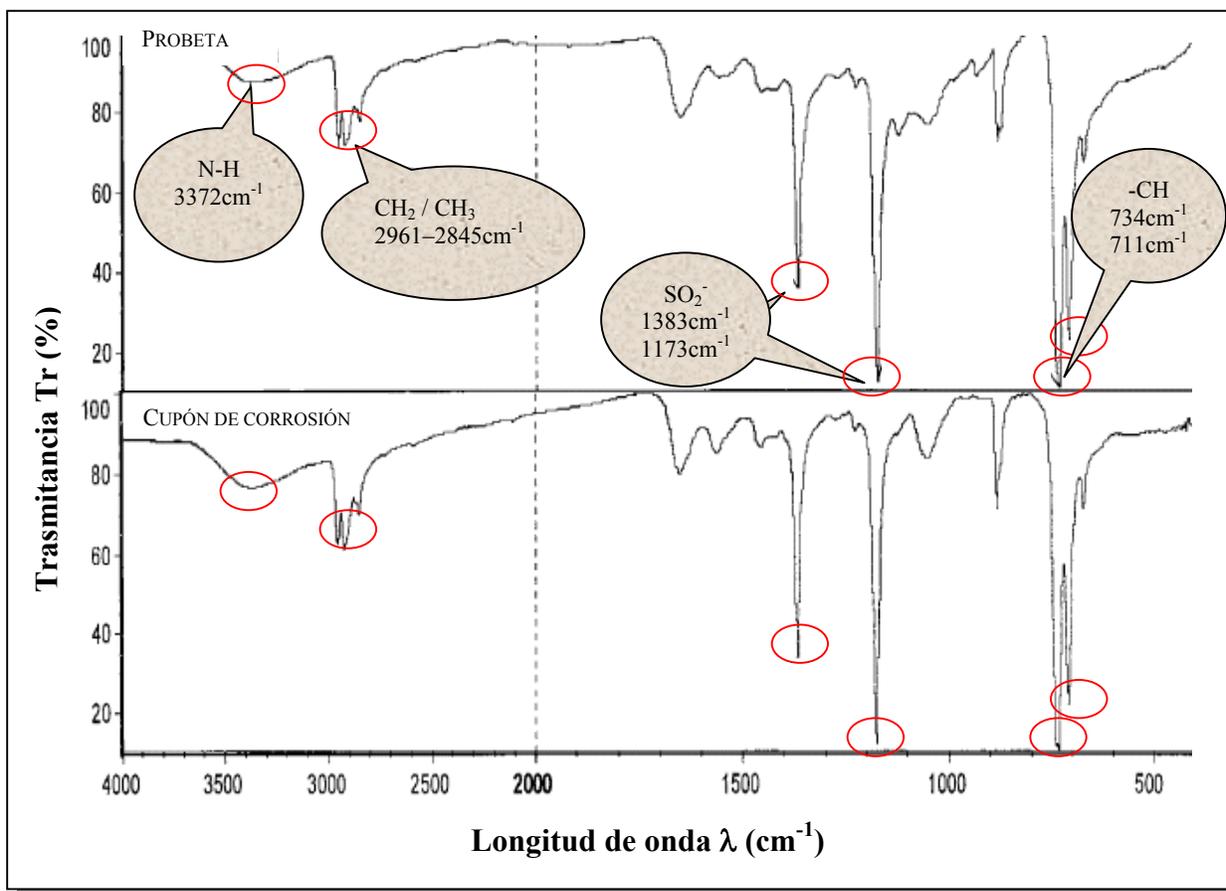
**Anexo 4. Productos de reacción del ensayo de capacidad de adsorción del  
secuestrante SECA (120 psig H<sub>2</sub>S; 70°C)**



**Anexo 5. Espectro infrarrojo del inhibidor de corrosión****Anexo 6. Termograma del inhibidor de corrosión**

MASA INICIAL: Inhibidor = 35.554 mg

### Anexo 7. Comparación de los espectros de infrarrojo de las muestras de la probeta de resistencia eléctrica y el cupón de corrosión



Anexo 8. Datos de pérdida de espesor de las tuberías de Anaco<sup>39</sup>

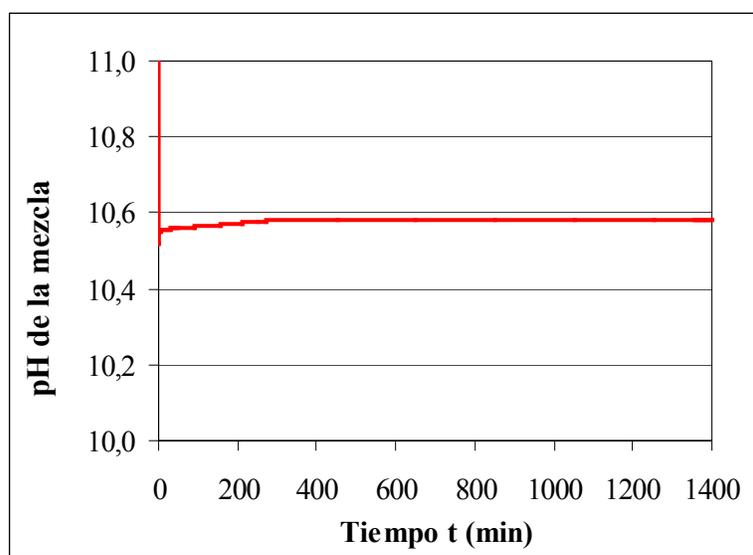
INSTALACIÓN: POZO JM 194		AREA: SAN JOAQUÍN																			
IDENTIFICACION LÍNEA DE FLUJO OOOZ JM 194																					
T: 1,000	E: 1,000	F: 0,720																			
PRESION OPERACION: 1.200 PSI																					
TEMP. OPERACION: 100 °F																					
TIEMPO DE OPERACION: 10 AÑOS																					
TIPO DE MATERIAL: SE ASUME API SL B																					
														S= 35000							
PUNTO N°	DIA. [PULG.]	TIPO COMP.	LECTURAS												LECT. MIN. [Pulg.]	LECT. MAX. [Pulg.]	FSP. NOM. [Pulg.]	MAX. REDUCC. ESPESOR		FSP. REQ. [Pulg.]	PRESION MAX. PERM. TRAB. [PSI]
			A1 [Pulg.]	A2 [Pulg.]	A3 [Pulg.]	A4 [Pulg.]	B1 [Pulg.]	B2 [Pulg.]	B3 [Pulg.]	B4 [Pulg.]	C1 [Pulg.]	C2 [Pulg.]	C3 [Pulg.]	C4 [Pulg.]				PLGS	%		
P1	3,500	SR 3"	0,225	0,233	0,225	0,224	0,266	0,260	0,263	0,264	0,266	0,300	0,289	0,289	0,224	0,300	0,300	0,076	25,33	0,090	3,226
P2	3,500	CD 45° 3"	0,281	0,288	0,294	0,310	0,284	0,297	0,282	0,282	0,275	0,297	0,301	0,308	0,275	0,310	0,300	0,025	8,33	0,090	3,960
P3	3,500	SR 3"	0,261	0,253	0,253	0,246	0,275	0,294	0,295	0,273	0,291	0,295	0,288	0,294	0,246	0,295	0,300	0,054	18,00	0,090	3,542
P4	2,750	SR 2"	0,215	0,216	0,214	0,228	0,216	0,211	0,211	0,232	0,208	0,210	0,208	0,213	0,208	0,232	0,217	0,009	4,15	0,090	3,812
P5	3,500	TEE 3X3"	0,327	0,401	0,407	0,337	0,461	0,463	0,461	0,392	0,409	0,469	0,453	0,390	0,327	0,469	0,300			0,090	4,709
P6	3,500	CD 45° 3"	0,343	0,359	0,366	0,382	0,317	0,289	0,284	0,233	0,351	0,322	0,372	0,273	0,233	0,382	0,300	0,067	22,33	0,090	3,355
P7	3,500	SR 3"	0,251	0,298	0,256	0,253	0,301	0,303	0,306	0,302	0,299	0,302	0,289	0,296	0,251	0,306	0,300	0,049	16,33	0,090	3,614
P8	3,500	RE 3X2"	0,542	0,582	0,512	0,585	0,549	0,560	0,585	0,503	0,603	0,512	0,590	0,554	0,503	0,603	0,300			0,090	7,243
P9	3,500	SR 3"	0,291	0,280	0,262	0,266	0,299	0,295	0,299	0,301	0,290	0,297	0,300	0,303	0,262	0,303	0,300	0,038	12,67	0,090	3,773
P10	3,500	CD 45° 3"	0,347	0,375	0,376	0,374	0,285	0,259	0,253	0,255	0,317	0,301	0,298	0,315	0,253	0,376	0,300	0,047	15,67	0,090	3,643
P11	3,500	SR 3"	0,265	0,297	0,278	0,255	0,301	0,302	0,297	0,298	0,303	0,304	0,304	0,302	0,255	0,304	0,300	0,045	15,00	0,090	3,672
P12	3,500	SR 3"	0,291	0,280	0,289	0,297	0,296	0,300	0,292	0,299	0,295	0,296	0,307	0,297	0,280	0,307	0,300	0,020	6,67	0,090	4,032
P13	2,750	SR 2"	0,237	0,237	0,234	0,230	0,233	0,237	0,246	0,231	0,234	0,235	0,235	0,232	0,230	0,246	0,217			0,090	4,215
P14	2,750	SR 2"	0,217	0,221	0,221	0,218	0,218	0,212	0,225	0,226	0,222	0,225	0,232	0,225	0,212	0,232	0,217	0,005	2,30	0,090	3,885
P15	3,500	SR 3"	0,294	0,290	0,301	0,303	0,295	0,304	0,300	0,301	0,297	0,308	0,303	0,295	0,290	0,308	0,300	0,010	3,33	0,090	4,176
P16	4,500	RE 3X4"	0,386	0,372	0,359	0,360	0,328	0,367	0,342	0,329	0,344	0,394	0,372	0,354	0,328	0,394	0,337	0,009	2,67	0,090	3,674
P17	4,500	SR 4"	0,349	0,332	0,386	0,332	0,337	0,339	0,345	0,348	0,340	0,336	0,351	0,336	0,332	0,386	0,337	0,005	1,48	0,090	3,718
P18	4,500	SR 4"	0,331	0,331	0,340	0,346	0,332	0,329	0,354						0,329	0,354	0,337	0,008	2,37	0,090	3,685
P19	4,500	SR 4"	0,331	0,330	0,329	0,340	0,331	0,332	0,333	0,341	0,332	0,338	0,330	0,342	0,329	0,342	0,337	0,008	2,37	0,090	3,685
P20	4,500	SR 4"	0,341	0,339	0,338	0,349	0,340	0,348	0,327	0,344	0,342	0,332	0,329	0,342	0,327	0,349	0,337	0,010	2,97	0,090	3,662
P21	4,500	SR 4"	0,337	0,339	0,339	0,337									0,337	0,339	0,337	0,000	0,00	0,090	3,774
P24	4,500	SR 4"	0,337	0,333	0,338	0,338									0,333	0,338	0,337	0,004	1,19	0,090	3,730
P25	4,500	SR 4"	0,332	0,343	0,339	0,341									0,332	0,343	0,337	0,005	1,48	0,090	3,718
P26	4,500	CD 45° 4"	0,390	0,399	0,398	0,397	0,384	0,381	0,380	0,372	0,391	0,386	0,398	0,414	0,372	0,414	0,337			0,090	4,166
P27	4,500	SR 4"	0,338	0,338	0,358	0,348									0,338	0,358	0,337			0,090	3,786
P28	4,500	SR 4"	0,342	0,352	0,353	0,343									0,342	0,353	0,337			0,090	3,830
P29	4,500	CD 45° 4"	0,397	0,381	0,373	0,373	0,370	0,373	0,376	0,381	0,414	0,399	0,409	0,405	0,370	0,414	0,337			0,090	4,144
P30	4,500	SR 4"	0,343	0,342	0,349	0,361									0,342	0,361	0,337			0,090	3,830
P42	4,500	SR 4"	0,342	0,334	0,344	0,346	0,342	0,344	0,340	0,343					0,334	0,346	0,337	0,003	0,89	0,090	3,741
P55	4,500	SR 4"	0,347	0,340	0,361	0,341	0,348	0,342	0,338	0,342	0,343	0,342	0,336	0,338	0,336	0,361	0,337	0,001	0,30	0,090	3,763
P56	4,500	SR 4"	0,334	0,342	0,341	0,337									0,334	0,342	0,337	0,003	0,89	0,090	3,741
P87	4,500	SR 4"	0,339	0,338	0,331	0,342									0,331	0,342	0,337	0,006	1,78	0,090	3,707
P88	4,500	RE 3X4"	0,370	0,446	0,438	0,425	0,384	0,447	0,445	0,430	0,390	0,441	0,454	0,420	0,370	0,454	0,337			0,090	4,144
P89	3,500	CD 90° 3"	0,380	0,387	0,379	0,366	0,321	0,315	0,297	0,317	0,371	0,382	0,389	0,377	0,297	0,389	0,300	0,003	1,00	0,090	4,277
P90	3,500	SR 3"	0,284	0,296	0,284	0,287									0,284	0,296	0,300	0,016	5,33	0,090	4,090
P91	3,500	SR 3"	0,298	0,299	0,297	0,296									0,296	0,299	0,300	0,004	1,33	0,090	4,262
P92	3,500	CD 90° 3"	0,356	0,351	0,346	0,338	0,274	0,266	0,276	0,280	0,324	0,346	0,329	0,376	0,266	0,376	0,300	0,034	11,33	0,090	3,830
P93	3,500	SR 3"	0,287	0,291	0,279	0,282	0,295	0,302	0,292	0,295					0,279	0,302	0,300	0,021	7,00	0,090	4,018

LEYENDA : SR: SECCION RECTA / T: TEE/RC RE : REDUCCION/ C: CODO / PIT: PICADURA / NA : NO APLICA / WEL: WELDOLET / S/A: SIN ACCESO

**Anexo 9. Datos utilizados para el cálculo de la constante de Henry para los ensayos de agua y secuestrante SEC A (120 psig de H<sub>2</sub>S, 70°C)**

<i>Ensayo</i>	<i>Presión P<sub>ti</sub> ± 0,001 (psia)</i>	<i>Composición de H<sub>2</sub>S en el gas Y<sub>i</sub> ± 0,001</i>	<i>Composición de H<sub>2</sub>S en el liq. X<sub>i</sub> ± 0,001</i>
<i>Agua</i>	55,017	0,738	0,067
<i>Secuestrante SEC A</i>	73,146	0,805	0,053

**Anexo 10. Variación del pH en ensayo de capacidad de adsorción del secuestrante SEC A (120 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C)**



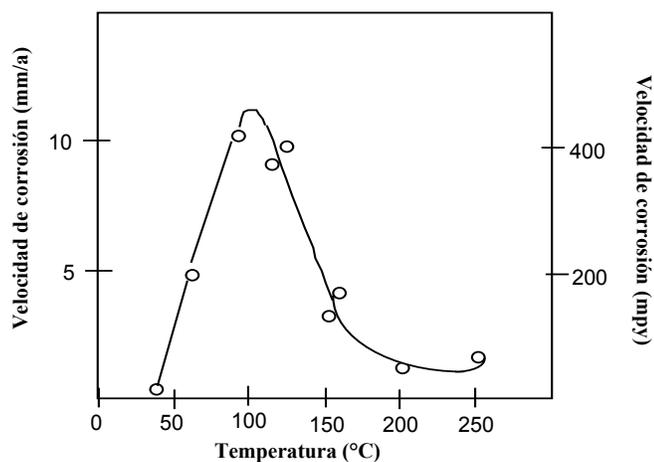
**Anexo 11. Constante de Henry en función de la temperatura para el CO<sub>2</sub><sup>44</sup>**

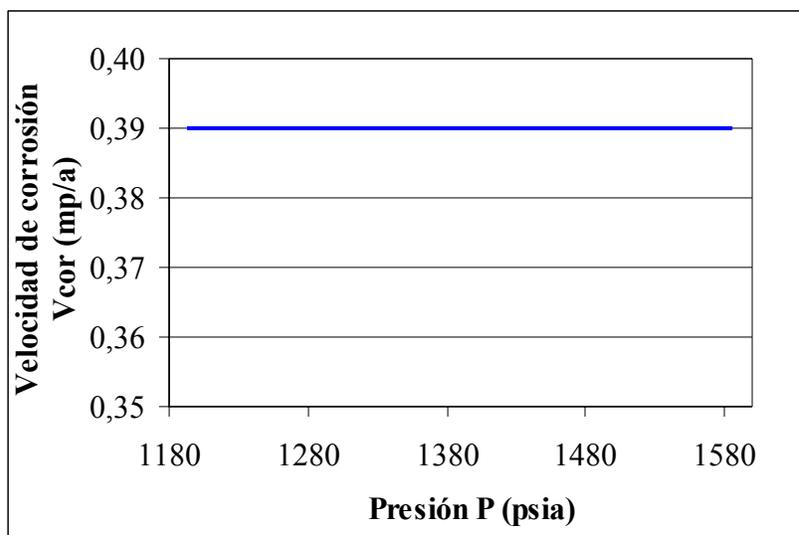
<i>Temperatura T (°C)</i>	<i>Constante de Henry H<sub>CO2</sub> (psia)</i>
60	52591
80	66155
<b>70</b>	<b>59373</b>

**Anexo 12. Datos obtenidos de las probetas de corrosión en los ensayos de pérdida de peso (120 psig de CO<sub>2</sub>; 0,725 psig de H<sub>2</sub>S y 70°C)**

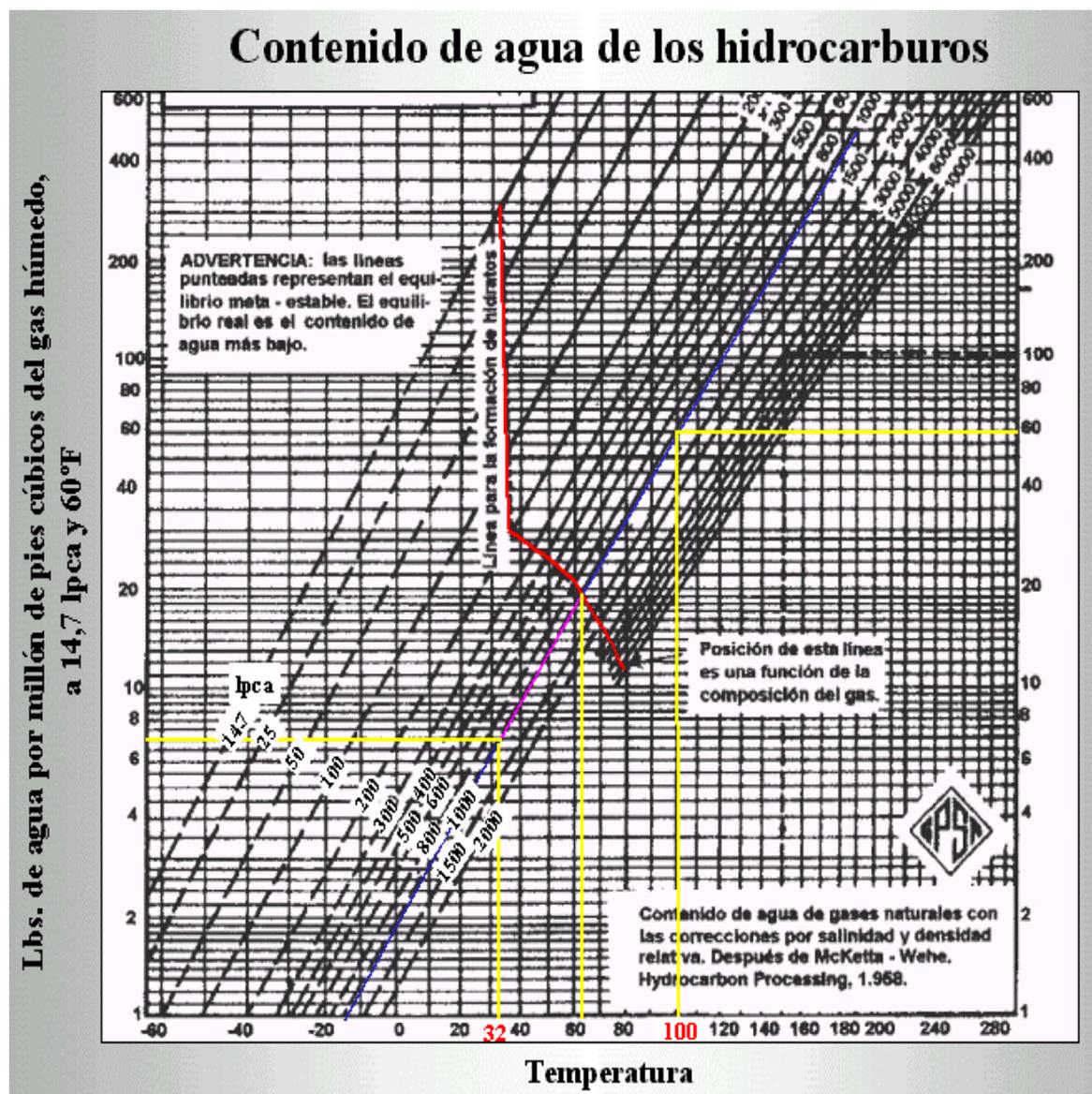
<i>Cupón</i>	<i>Largo 1</i>	<i>Largo 2</i>	<i>Ancho 1</i>	<i>Ancho 2</i>	<i>Espesor 1</i>	<i>Espesor 2</i>	<i>Diam 1</i>	<i>Diam 2</i>	<i>Peso ini</i>	<i>Peso fin</i>
<i>CJI</i>	50,05	50,08	14,99	14,99	2,93	2,96	8,45	8,42	14,7400	14,7390
<i>CJK</i>	50,08	50,06	15,02	15,02	2,97	2,96	8,48	8,49	14,7040	14,7030
<i>CJJ</i>	50,10	50,14	14,98	15,03	2,98	2,97	8,41	8,46	14,8119	14,8110
<i>CJL</i>	49,98	49,97	14,97	14,95	2,97	2,97	8,60	8,57	14,7718	14,7709
<i>CJM</i>	49,98	49,95	14,98	14,98	2,98	2,97	8,63	8,54	14,8001	14,7995
<i>CJN</i>	50,05	50,04	15,00	15,04	2,97	3,02	8,57	8,57	14,7478	14,7466
<i>CJO</i>	50,07	50,01	14,99	14,97	3,01	2,99	8,65	8,71	14,8025	14,8004
<i>CJP</i>	50,08	50,00	14,97	14,94	2,98	2,99	8,60	8,60	14,7764	14,7740
<i>CJQ</i>	49,99	50,02	14,98	14,96	2,98	2,99	8,63	8,65	14,7782	14,7759
<i>CJR</i>	49,80	50,07	14,99	14,98	2,95	3,03	8,74	8,64	14,7616	14,7593
<i>CJS</i>	49,97	49,78	14,98	14,99	2,96	2,96	8,70	8,72	14,7902	14,7883
<i>CJT</i>	49,90	49,99	14,99	14,95	2,96	2,97	8,69	8,60	14,7757	14,7736

**Anexo 13. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión  
(sol. 3,5% NaCl, 3 MPa CO<sub>2</sub>)<sup>42</sup>**



**Anexo 14. Efecto de la presión sobre la velocidad de corrosión**

Anexo 15. Contenido de agua de los hidrocarburos a diferentes condiciones de presión y temperatura<sup>43</sup>



---

**BIBLIOGRAFÍA**

---

- <sup>1</sup> <http://www.anacoweb.com/anaco/>. Fecha: 12/05/04, hora: 10:24am.
- <sup>2</sup> Norma venezolana CONVENIN 3568-2:2000. “Gas Natural. Características mínimas de calidad”. Caracas, Venezuela, julio de 2000.
- <sup>3</sup> CABRERA, Frank. “Sinergia entre los tratamientos líquidos de secuestrantes de H<sub>2</sub>S y la deshidratación del gas natural con trietilenglicol (TEG) y sus efectos de corrosión”. Universidad Central de Venezuela, mayo de 2004.
- <sup>4</sup> NACE. “Corrosion 93. Prediction of CO<sub>2</sub> of Carbon Steel”. National Association of Corrosion Engineers. Paper N°69. Netherlands, 1993.
- <sup>5</sup> VILORIA, A., Vera, J. “Corrosión en la industria petrolera. Operaciones de perforación, producción y transporte de crudo y gas natural”. PDVSA-Intevep. Río de Janeiro, 1994.
- <sup>6</sup> Presentación PDVSA Anaco. “Deposición de sólidos en líneas de flujo multifásico. Pozo JM-194 AMA”. Febrero de 2004.
- <sup>7</sup> EYLANDER, J., HOLTMAN, H., y otros. “Developing Low Sour-Gas Reserves with Direct-Injection Liquid Hydrogen Sulfide Scavengers”. Baker Petrolite.
- <sup>8</sup> RODRIGUES, Carolina. “Estudio de métodos para la evaluación del desempeño de secuestrantes de H<sub>2</sub>S”. PDVSA-Intevep. Venezuela, noviembre de 2003.
- <sup>9</sup> RAMÍREZ, M., A. Viloría y otros. “Liquid H<sub>2</sub>S scavenger performance at hydrodynamic gas conditions” PDVSA-Intevep. Venezuela, junio de 2003
- <sup>10</sup> LABRADOR, I., J. Vierma, y otros. “Proyecto preliminar para Tratamiento de gas natural en el occidente de Venezuela”. Universidad Simón Bolívar. Venezuela, 1976.
- <sup>11</sup> AVILA, Y., A. Viloría y otros. “Corrosividad y compatibilidad de secuestrantes de H<sub>2</sub>S con diferentes tratamientos químicos en sistemas de recolección y transporte de gas”. PDVSA-INTVEP. Venezuela.
- <sup>12</sup> VARGAS, Juan. “Evaluación de diferentes opciones de secuestrantes de H<sub>2</sub>S y su impacto en la infraestructura”. PDVSA-Intevep. Sartenejas, octubre de 2002.
- <sup>13</sup> GÓMEZ, E., L. Meza. “Caracterización del gas natural”. PDVSA-Intevep. Sartenejas, junio de 2002.

- 
- <sup>14</sup> LÓPEZ, M., Morataya, C. y otros. “Endulzamiento de corriente multifásica en pozo CI-17 con secuestrante líquido de H<sub>2</sub>S, LIPESA 512-L, Bitumen Cerro Negro”. Documento Técnico INT-STE 585,96. PDVSA-Intevep. Los Teques, junio de 1996.
- <sup>15</sup> BALZA, Alejandra. “Estudio de compatibilidad de tratamientos químicos en sistemas de gas para control de corrosión”. Universidad Central de Venezuela. Caracas, noviembre de 2001.
- <sup>16</sup> BLANCO, Francisco. “Estudio del comportamiento de secuestrantes sólidos de H<sub>2</sub>S utilizados en la industria petrolera”. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, marzo de 2003.
- <sup>17</sup> GONZÁLEZ, Gabriela. “Estudio de secuestrantes líquidos de H<sub>2</sub>S al norte del estado Monagas”. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, noviembre de 2003.
- <sup>18</sup> FISHER, Kevin S. y otros. “H<sub>2</sub>S scavenger process selection for natural gas treatment”. Gas Research Institute. GasTIPS, edición Fall, 2000.
- <sup>19</sup> Committee T-1 NACE. “Corrosion control in petroleum production”. National Association of Corrosion Engineers. Houston, Estados Unidos. 1979.
- <sup>20</sup> MÉNDEZ, Milagros. “Efecto de la velocidad del fluido sobre las propiedades protectoras de crudos ante la corrosión por CO<sub>2</sub>”. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, julio de 2001.
- <sup>21</sup> LABRADOR, I. Liberatocioli, S. y otros. “Proyecto Preliminar para tratamiento de gas natural en el occidente de Venezuela”. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, 1976.
- <sup>22</sup> SOTO, Z. “Sistemas de inyección de glicol en plantas de extracción de líquidos”. PDVSA. Maracaibo, julio de 1988.
- <sup>23</sup> TECNO ASESORES ZULIA C.A. “Tratamiento del gas natural”. Maracaibo, Venezuela, 2000.
- <sup>24</sup> GERUS, B. “Detection and Mitigation of Weight Loss Corrosion in Sour Gas Gathering Systems”. Symposium on Sour Gas and Crude of the Society of Petroleum Engineers of AIME, 1974
- <sup>25</sup> BERRY, W. “Effect of CO<sub>2</sub> on corrosion of pipeline”. AGA Transmission Conference, 1982.

- 
- <sup>26</sup> BODEGOM, V., Ouwehand, C and Lotz, U. “The Effect of Type of Oil or Gas Condensate on Carbonic Acid Corrosion”. Corrosion 90. Nevada, E.E.U.U. 1990.
- <sup>27</sup> PREDICT™ 3.0. “Program for Evaluation and Determination of Corrosion in Steels”. User’s Guide. InterCorr Internatinal, Inc. Estados Unidos, 2002.
- <sup>28</sup> PQB de Venezuela. “Boletín Técnico, de Higiene, Seguridad y Manejo del Secuestrante de Sulfuro de Hidrógeno”. Marzo, 2004.
- <sup>29</sup> American Petroleum Institute. “Specification for Line Pipe. API Specification 5L”. Edición N°41. Washington, D.C. Estados Unidos, Abril de 1995.
- <sup>30</sup> Norma ASTM G1-90. “Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens”
- <sup>31</sup> SKOOG, Douglas y otros. “Principios de Análisis instrumental”. Quinta edición. España, 2001.
- <sup>32</sup> [http://ingeman.net/Tecnicas\\_Aceite.htm](http://ingeman.net/Tecnicas_Aceite.htm). Fecha: 14/05/04, hora 2:42 pm.
- <sup>33</sup> KANE, R. “Good corrosion control strategies maximize return”, Petroleum Engineering International, 1995.
- <sup>34</sup> ONDEO – Nalco. “Hoja técnica del inhibidor de corrosión”. ONDEO Nalco Energy Services Venezuela, C.A. Caracas, Venezuela.
- <sup>35</sup> “The Effect of Corrosion Inhibitor Films on Deposition and Adhesion of Paraffin Wax to Metal Surfaces”. Corrosion Inhibitors & Wax Deposition.
- <sup>36</sup> Efirid, K. and Jasinski, R. “Effect of the Crude Oil on Corrosion of Steel in Crude Oil/Brine Production”. Efirid Corosion International. Texas, U.S.A., 1998.
- <sup>37</sup> CASTILLO, M., Rincón, H. y otros. “Protective Properties of Crude Oils in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Corrosion”. PDVSA-INTEVEP. Los Teques, Venezuela, 2000.
- <sup>38</sup> BARBIERI, Efrain. “Pozo Ilustrado”. Primera edición en CD-ROM. Ediciones FONCIED. Caracas, Venezuela, 1998.
- <sup>39</sup> Jeny Goncalves, “Inspección de línea de flujo”. Ingeniería de Mantenimiento. Distrito Gas Anaco. Marzo de 2004.
- <sup>40</sup> Norwegian University of Science and Technology. “Reactivity of the triazinane from H<sub>2</sub>S”. Noruega, 2002.

- 
- <sup>41</sup> Stumm and Morgan. "Equilibrium Constants for Carbonate Equilibria and the Dissolution of CaCO<sub>3</sub>".
- <sup>42</sup> Ikeda, A., Ueda, M. y Mukai, S., "CO<sub>2</sub> behavior of carbon and Cr Steels", Advances in CO<sub>2</sub> corrosion, 1984.
- <sup>43</sup> CAMBELL John. "Gas conditioning and processing". Volume 2: The equipment modules. 1998.
- <sup>44</sup> <http://perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/aquatech/henry.htm>. 18/08/2004. Hora: 05:11pm.