

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**FORMULACIÓN DE UN TRATAMIENTO QUÍMICO
MULTIFUNCIONAL PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO
EN LAS LÍNEAS DE TRANSPORTE DE GAS DE LAS
INSTALACIONES COSTA AFUERA**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Luongo M., Andrea C.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

FORMULACIÓN DE UN TRATAMIENTO QUÍMICO MULTIFUNCIONAL PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO EN LAS LÍNEAS DE TRANSPORTE DE GAS DE LAS INSTALACIONES COSTA AFUERA

TUTOR ACADÉMICO:

Prof. Francisco Yáñez

TUTOR INDUSTRIAL:

Ing. Elluz Torín

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Luongo M., Andrea C.

Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2009

Caracas, 09 de noviembre de 2009.

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 Andrea Cristina Luongo Malavé, titulado:

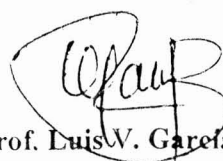
**“FORMULACIÓN DE UN TRATAMIENTO QUÍMICO
MULTIFUNCIONAL PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO
DE LAS LÍNEAS DE TRANSPORTE DE GAS DE LAS
INSTALACIONES COSTA AFUERA”**

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



Profesora Lucy Monsalve

Jurado

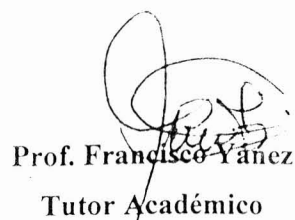


Prof. Luis V. García B.

Jurado



Ingeniera Elluz V. Torin
Tutora Industrial



Prof. Francisco Yáñez
Tutor Académico



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



SOLICITUD DE MENCIÓN HONORÍFICA

Quienes suscriben, Miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado, presentado por la Bachiller Andrea C., Luongo M., portadora de la Cédula de Identidad, C.I: 18.268.018 bajo el título **“FORMULACIÓN DE UN TRATAMIENTO QUÍMICO MULTIFUNCIONAL PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO EN LAS LÍNEAS DE TRANSPORTE DE GAS DE LAS INSTALACIONES COSTA AFUERA”**, a los fines de cumplir el requisito legal para optar al título de Ingeniero Químico, acuerdan por unanimidad otorgar **Mención Honorífica.**

Para dar este veredicto, el jurado estimó que la obra examinada representa un aporte importante de nuevos conocimientos en el área de aseguramiento de flujo de gas. Adicionalmente, por la elevada calidad de la presentación oral y por la excelente redacción del tomo.

En fé de lo cual se levanta la presente Acta, a los nueve días del mes de noviembre de dos mil nueve.

Profesora Lucy Monsalve
Jurado

Prof. Luis V. Gareña B.
Jurado

Ingeniera Elluz V. Torín
Tutora Industrial

Prof. Francisco Yáñez
Tutor Académico

DEDICATORIA

**A mi abuelo Antonio Luongo Font,
este trabajo siempre fue para ti, pensando en ti**

**A mis padres y hermanos,
ustedes han sido mi motivación e impulso a seguir,
por ustedes estoy aquí**

AGRADECIMIENTOS

A mi casa de estudio, la Ilustre Universidad Central de Venezuela, el Alma Mater, donde crecí tanto personal como profesionalmente, permitiéndome conocer a muchas personas que de alguna u otro forma han dejado algo en mí y donde realmente aprendí, la universalidad de la vida.

A Dios todopoderoso, por guiarme y permitirme lograr las metas propuestas, con él todo, sin él nada.

A mi mamá, por escucharme siempre y apoyarme con sus poderosas e incondicionales oraciones, gracias por creer en mí en todo momento, este logro también es tuyo, TE AMO. A mi papá, por sus bellos consejos y por enseñarme a valorar todos los momentos de la vida, y especialmente por creer en mí, simplemente TE AMO!!!

A mis hermanos Francisco Ernesto y Juan Diego, por ser mi gran motivación, los amo mucho. A mis abuelas, en especial a Westalia, por apoyarme y estar pendiente siempre, gracias por tus oraciones, TE ADORO. A todos mis tíos, en especial a mis tías Maribel, Isabel Cristina y Elizabeth, las quiero muchísimo, gracias por siempre estar pendientes y apoyarme en todo. A mi prima Adriana, por apoyarme tanto en los inicios de mi carrera, gracias por siempre estar ahí, te quiero prima. A Sofía, prima gracias por enseñarme tantas cosas, por ser mi amiga incondicional y por apoyarme en todo momento, te debo mucho, simplemente TE ADORO!!! Valeria, prima gracias por esa bendición que me estas dando, te quiero muchísimo, a ti y Adrian.

A mis tutores, Elluz Torín, Francisco Yánez, Alfredo Vilorio y María Carrasquero, por creer en mí y darme las bases, conocimientos y herramientas esenciales para el desarrollo de este trabajo, MIL GRACIAS!!! Siempre los recordaré. Al profesor Alí Lara y al Ing. Ytalo Dávila, ambos han sido mis tutores de corazón, de vida, gracias por su apoyo desinteresado en todo momento. También quiero agradecer a los profesores Humberto Kum, Leonardo Oropeza, Trino Romero y Luis García.

A PDVSA-Intevep, por abrirme sus puertas en dos oportunidades y brindarme la extraordinaria oportunidad de crecimiento profesional. A mis compañeros de oficina: Álvaro, Denise, Francisco, FRANK, Nastenka, Pedro y Adriana, chicos quiero que sepan que los quiero muchísimo, gracias por apoyarme y ayudarme cuando más lo necesitaba, sin ustedes mi estadía no hubiera sido la misma. También quiero agradecerle a personas que me brindaron su ayuda, impartíendome sus conocimientos cuando lo necesitaba, ellos son el señor Milton Lara, Alejandra Millán, Henry Tovar y Alexandra Carreño.

A mis amigos de toda la carrera, chicos sin ustedes mi vida aquí no hubiera sido la misma, ustedes han sido mi familia, gracias por hacerme vivir los mejores momentos de mi vida, este logro es nuestro, ya que cada uno depositó un granito en mí, para formar la persona que soy hoy en día, los amo, siempre estarán en mi corazón. Los quiero nombrar a todos sin ningún orden: iniciando con las niñas: **Aurimar**, gracias por tus consejos, por ser una amiga incondicional y por brindarme tu apoyo siempre, simplemente te adoro. A **Dayenni**, amiga tuvimos la oportunidad de vivir juntas, compartimos muchos momentos, gracias por escucharme cuando más lo necesite, te quiero muchísimo amiga. **Xuxa**, amiga gracias por recibirme en tu casa abriéndome sus puertas desinteresadamente, gracias por apoyarme, tú y Daye llegaron en el momento preciso a mi vida, las adoro. **Ariadna**, amiga eres súper especial, gracias por todos los momentos que vivimos juntas, eres una en un millón, te adoro!!! **Ángela**, siempre queriendo ayudar a todos desinteresadamente, tienes un alma demasiado bella amiga, gracias por ser mi tutora jeje, sin ti no hubiese sido lo mismo, te adoro. Y al resto de mis amigas, cada una ha dejado una huella en mi, siempre las recordare, **Nela**, siempre tan insistente, gracias amiga por siempre estar allí preocupada por todo jajaja, te quiero. **Yozika y Julia**, fueron mis compañeras desde los inicios de mi carrera, gracias por ayudarme siempre con todos sus conocimientos, las quiero. **Pepi y Andre**, gracias por ser mis amigas, siempre estarán en mi corazón. Al resto de mis compañeras: **Gaby, Eliana, Paty** las quiero.

Ahora voy con los chicos: **Oscar** amigo, quiero que sepas que te adoro con todo mi corazón, gracias por esa amistad tan pura e incondicional, siempre serás mi Óscar jajaja... **Jose Gregorio**, amigo gracias por rescatarme cuando más lo necesite, sin ti no estuviera aquí hoy, te debo mucho, te adoro. **Andrés**, amigo gracias por rescatarme siempre y por compartir tantos momentos inolvidables, quiero que sepas que te quiero muchísimo. **Gabo**, eres una persona súper especial, siempre eres tú mismo, sin miedo al que dirán, valoro muchísimo eso, te adoro, gracias por estar ahí siempre. También quiero agradecer a **Richard, Joan y Jonamet**, chicos gracias por todo, los quiero muchísimo, y también a muchos otros que tal vez se me escapan en este momento, quiero que sepan que los quiero. Gracias por todo.

Ramón, gracias por compartir conmigo toda la carrera, quiero que sepas que eres una pieza fundamental en mi vida, gracias por ser mi familia, por apoyarme siempre, por creer en mí, y además por ayudarme cuando más lo necesite, quiero que sepas que te amo muchísimo.

A las familias González Taboada, López Vásquez y Losada López por su apoyo incondicional a lo largo de las distintas etapas de mi carrera, siempre los tendré presentes, los quiero muchísimo, mil gracias!!!

Luongo M., Andrea C.

FORMULACIÓN DE UN TRATAMIENTO QUÍMICO MULTIFUNCIONAL PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO DE LAS LÍNEAS DE TRANSPORTE DE GAS DE LAS INSTALACIONES COSTA AFUERA

**Tutor Académico: Prof. Francisco Yánez. Tutor Industrial: Ing. Elluz Torín.
Tesis. Caracas. UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
Año 2009, n° Pág. 163.**

Palabras clave: Hidratos de gas, incrustaciones, corrosión, inhibidor, gas natural

Resumen. El objeto de la presente investigación es formular un tratamiento químico multifuncional, amigable con el medio ambiente, que sea capaz de prevenir los fenómenos de formación de hidratos e incrustación que ocurren en las líneas de transporte de gas, además de evaluar el potencial corrosivo de dicha formulación.

Con el fin de prevenir estos problemas, inicialmente se evaluó la sinergia existente entre el monoetilenglicol (inhibidor de hidratos) y el INTAVTM (inhibidor de incrustaciones) en sus respectivos ensayos, evidenciándose que el INTAVTM no afecta la eficiencia del monoetilenglicol, mientras que este último si afectó en gran cantidad la eficiencia del INTAVTM como anti-incrustante, incrementando considerablemente las precipitaciones de CaCO₃. Siguiendo el lineamiento del trabajo de investigación, empleando tratamientos basados en la química verde, amigables con el ambiente y en función de los resultados obtenidos, surgió la necesidad de emplear un inhibidor de hidratos compatible con el INTAVTM (Inhibidor de incrustación)

Para ello, se evaluó un producto natural biodegradable actualmente en desarrollo por PDVSA-Intevep como inhibidor de hidratos, el cual fue denominado Inhibidor A, resultando ser un excelente supresor de estos sólidos, presentando un comportamiento similar al del MEG (inhibidor termodinámico). Posteriormente, se evaluaron distintas formulaciones del Inhibidor A y el INTAVTM en ambos escenarios (Hidratos e incrustaciones), obteniendo que este último no afectó la eficiencia del Inhibidor A, así como también que las formulaciones con mayor cantidad de INTAVTM alcanzaron las mayores eficiencias como anti-incrustantes. A pesar de que las formulaciones INTAVTM-Inhibidor A fueron excelentes en ambos escenarios, se decidió evaluar al INTAVTM como supresor de hidratos, a una concentración de 15%v/v, ya que este jamás afectó la eficiencia de los inhibidores de hidratos evaluados, resultando ser un excelente supresor de estos sólidos, actuando como inhibidor termodinámico; por esta razón se seleccionó como formulación óptima, debido a que era capaz de suprimir ambos fenómenos, por lo tanto, se evaluó su potencial corrosivo, originando una velocidad de corrosión en los cupones de 68mpy, mientras que en el blanco fue de 18mpy, siendo bastante corrosivo. Motivado a estos resultados se decidió incorporar a la formulación un inhibidor de corrosión, en este caso dodecilamina, la cual disminuyó el potencial corrosivo del INTAVTM de 68mpy a 23mpy, concluyéndose que fue eficiente, pero no a los niveles esperados, debido a que la velocidad de corrosión permitida en las instalaciones petroleras y gasíferas es de 5mpy.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|------------------------------------------------------------|-------------|
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | xiii |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | xvi |
| LISTA DE ABREVIATURAS | xvii |
| LISTA DE SIMBOLOS..... | xix |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| | |
| CAPÍTULO I..... | 3 |
| | |
| FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN..... | 3 |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 3 |
| OBJETIVOS | 4 |
| General | 4 |
| Específicos | 4 |
| | |
| CAPÍTULO II | 6 |
| | |
| MARCO REFERENCIAL..... | 6 |
| ANTECEDENTES..... | 6 |
| MARCO TEÓRICO..... | 9 |
| 2.1 Gas Natural | 9 |
| 2.1.1 Composición del Gas Natural..... | 10 |
| 2.1.2 Importancia del Gas en Venezuela..... | 11 |
| 2.1.3 Instalaciones Costa Afuera..... | 13 |
| 2.2 Aseguramiento de Flujo | 14 |
| 2.3 Hidratos de Gas Natural..... | 15 |
| 2.3.1 Estructuras de los Hidratos de Gas Natural..... | 16 |
| 2.3.2 Factores que rigen la Formación de Hidratos | 17 |
| 2.3.3 Mitigación y Remediación de los Hidratos de Gas..... | 19 |
| 2.3.3.1 Control de presión..... | 19 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.3.2 Control de temperatura..... | 19 |
| 2.3.3.3 Eliminar el suministro de agua..... | 20 |
| 2.3.3.4 Eliminar el suministro de gas..... | 20 |
| 2.3.3.5 Inyección de inhibidores | 21 |
| 2.3.4 Inhibidores Químicos | 21 |
| 2.3.4.1 Inhibidores termodinámicos..... | 21 |
| 2.3.4.2 Inhibidores cinéticos | 22 |
| 2.3.4.3 Inhibidores anti-aglomerantes..... | 22 |
| 2.4 Incrustaciones..... | 23 |
| 2.4.1 Mecanismos de Formación de Incrustaciones | 24 |
| 2.4.3.1 Nucleación homogénea | 25 |
| 2.4.1.2 Nucleación heterogénea | 26 |
| 2.4.2 Carbonato de Calcio (CaCO ₃)..... | 27 |
| 2.4.2.1 Características del CaCO ₃ | 27 |
| 2.4.2.2 Reacción de precipitación del CaCO ₃ | 29 |
| 2.4.2.3 Factores que afectan la solubilidad del CaCO ₃ | 30 |
| 2.4.3 Control de las Incrustaciones | 33 |
| 2.4.3.1 Inhibidores de incrustaciones..... | 33 |
| 2.4.3.2 Mecanismos de acción de los inhibidores..... | 35 |
| 2.4.3.3 Evaluación de la eficiencia de los inhibidores de incrustación en condiciones estáticas. | 36 |
| 2.4.3.4 Bio-Inhibidores de incrustaciones..... | 37 |
| 2.5 Corrosión..... | 40 |
| 2.5.1 Cinética de la Corrosión Acuosa..... | 41 |
| 2.5.3 Tipos de Corrosión..... | 42 |
| 2.5.3.1 Ataque uniforme | 42 |
| 2.5.3.2 Corrosión localizada | 42 |
| 2.5.3.3 Corrosión galvánica o bimetálica..... | 42 |
| 2.5.3.4 Corrosión intergranular | 43 |
| 2.5.3.5 Corrosión selectiva..... | 43 |
| 2.5.3.6 Corrosión microbiológica | 43 |
| 2.5.3.7 Corrosión tipo erosión..... | 43 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.5.3.8 Corrosión bajo tensión | 43 |
| 2.5.4 Corrosión por CO ₂ | 43 |
| 2.5.4.1 Factores que influyen en la corrosión por CO ₂ | 43 |
| 2.5.5 Efectos de la Corrosión | 45 |
| 2.5.6 Control y Prevención de la Corrosión | 45 |
| 2.5.6.1 Inhibidor de corrosión. | 46 |
| • Mecanismos generales de inhibición | 46 |
| • Teoría de los inhibidores anódicos y catódicos..... | 47 |
| • Inhibidores inorgánicos..... | 47 |
| • Inhibidores orgánicos..... | 48 |
| 2.6 Tratamiento Químico Multifuncional | 48 |
| | |
| CAPÍTULO III..... | 50 |
| | |
| METODOLOGÍA | 50 |
| 3.1 Revisión Bibliográfica | 50 |
| 3.2 Eficiencia del Monoetilenglicol en presencia de INTAV TM , mediante ensayos de formación de hidratos..... | 50 |
| 3.2.1 Descripción del equipo..... | 50 |
| 3.2.2 Determinación de la eficiencia del monoetilenglicol en presencia de INTAV TM | 52 |
| 3.3 Eficiencia del INTAV TM en presencia de monoetilenglicol, mediante ensayos de Incrustaciones basados en la norma NACE TM0374 | 53 |
| 3.3.1 Descripción del Equipo | 53 |
| 3.3.2 Determinación de la Eficiencia del Inhibidor de Incrustación..... | 55 |
| 3.4 Seleccionar la formulación óptima..... | 56 |
| 3.5 Potencial corrosivo de la formulación óptima | 57 |
| 3.5.1 Descripción del equipo..... | 57 |
| 3.5.2 Determinación de la influencia de la formulación óptima sobre la velocidad de corrosión del sistema..... | 58 |
| • Preparación de las probetas..... | 58 |
| • Montaje del ensayo | 60 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| • Decapado de las probetas | 61 |
| 3.5.3 Determinación de la eficiencia de los inhibidores de corrosión | 62 |
| 3.6 Caracterizar física y químicamente los cupones de acero API 5L X65 antes y después de realizados los ensayos de corrosión | 63 |
| CAPÍTULO IV | 64 |
| RESULTADOS Y ANÁLISIS..... | 64 |
| 4.1 Comportamiento del sistema Agua-Tetrahidrofurano, en ausencia de tratamientos químicos | 64 |
| 4.2 Eficiencia del Monoetilenglicol como inhibidor de formación de hidratos | 66 |
| 4.3 Eficiencia del INTAV TM como inhibidor de incrustaciones..... | 68 |
| 4.4 Eficiencia del Monoetilenglicol en presencia de INTAV TM | 70 |
| 4.5 Eficiencia del INTAV TM en presencia de Monoetilenglicol..... | 72 |
| 4.6 Inhibidor A con supresor de la formación de hidratos..... | 75 |
| 4.7 Eficiencia del Inhibidor A en presencia de INTAV TM en ensayos de formación de hidratos..... | 78 |
| 4.8 Eficiencia del INTAV TM en presencia del Inhibidor A en ensayos de incrustaciones..... | 80 |
| 4.9 Optimización de la concentración del Inhibidor A en presencia de INTAV TM en ensayos de formación de hidratos..... | 82 |
| 4.10 Comportamiento de las moléculas de INTAV TM en presencia de agua.. | 84 |
| 4.11 Eficiencia del Inhibidor A en presencia de INTAV TM en ensayos de incrustaciones | 86 |
| 4.12 Formulación óptima | 87 |
| 4.13 Potencial corrosivo del INTAV TM | 90 |
| 4.14 Caracterización física y química de los cupones utilizados en la evaluación del potencial corrosivo del INTAV TM | 91 |
| 4.15 Potencial corrosivo del INTAV TM en presencia de dodecilamina | 101 |
| 4.16 Caracterización física y química de los cupones utilizados en la evaluación del potencial corrosivo del INTAV TM en presencia de dodecilamina | 103 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| CONCLUSIONES..... | 109 |
| RECOMENDACIONES..... | 111 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 113 |
| APÉNDICES..... | 119 |
| Apéndice A: Cálculos tipo | 119 |
| Apéndice B: Análisis de los precipitados obtenidos en los ensayos de incrustación..... | 124 |
| Apéndice C: Normas Empleadas | 126 |
| Norma NACE TM0374..... | 126 |
| Norma ASTM G1..... | 134 |
| GLOSARIO | 142 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Instalaciones Costa Afuera | 13 |
| Figura 2. Potencial de producción de gas no asociado en costa afuera..... | 14 |
| Figura 3. Estructuras de los Hidratos de Gas | 17 |
| Figura 4. Diagrama de formación de Hidratos..... | 18 |
| Figura 5. Efecto del inhibidor en el equilibrio termodinámico de la formación de hidratos | 22 |
| Figura 6. Tubería con incrustación de CaCO_3 proveniente de un pozo productor del Oriente del país | 24 |
| Figura 7. Representación esquemática de los pasos en la formación de incrustaciones | 25 |
| Figura 8. Representación esquemática de la nucleación homogénea | 26 |
| Figura 9. Representación esquemática de la nucleación heterogénea..... | 27 |
| Figura 10. Morfología de los cristales no hidratados del CaCO_3 obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB): (a) Calcita, (b) Aragonita y (c) Vaterita | 28 |
| Figura 11. Arreglos cristalinos de las diferentes formas deshidratadas del CaCO_3 | 28 |
| Figura 12. Solubilidad vs. Estabilidad termodinámica del CaCO_3 | 29 |
| Figura 13. Variación de la solubilidad del CaCO_3 con la temperatura | 31 |
| Figura 14. Efecto de la presión parcial del CO_2 sobre la solubilidad del CaCO_3 | 32 |
| Figura 15. Mecanismos mediante los cuales actúan los inhibidores de incrustaciones..... | 35 |
| Figura 16. Estructura propuesta para el principal componente de los polisacáridos del gel de <i>Aloe vera</i> | 38 |
| Figura 17. Estructura de una hoja de <i>Aloe vera</i> | 39 |
| Figura 18. Modelo de caja de huevo | 39 |
| Figura 19. Representación de un circuito eléctrico por medio de las reacciones presentes en la corrosión del hierro | 41 |
| Figura 20. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de formación de hidratos en condiciones estáticas..... | 51 |
| Figura 21. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones en condiciones estáticas..... | 54 |
| Figura 22. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de corrosión por pérdida de peso | 58 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 23. Diseño de las probetas empleadas en los ensayos gravimétricos | 59 |
| Figura 24. Esquema de preparación de las probetas | 60 |
| Figura 25. Curva de decapado de probetas de acero API 5L | 61 |
| Figura 26. Comportamiento del sistema de formación de hidratos en ausencia de tratamiento químico..... | 65 |
| Figura 27. Eficiencia de 20, 25 y 30% en volumen de Monoetilenglicol..... | 67 |
| Figura 28. Eficiencia de 2000 ppm de INTAV™ | 69 |
| Figura 29. Eficiencia de 10, 20, 30, 40 y 50% de Monoetilenglicol en presencia de 2000ppm de INTAV™ | 71 |
| Figura 30. INTAV™ en presencia de Monoetilenglicol..... | 73 |
| Figura 31. Relación de precipitación ($C_M/C_{B,C}$) en función de la variación de pH y la concentración monoetilenglicol | 74 |
| Figura 32. Eficiencia de 10% en volumen de Inhibidor A..... | 76 |
| Figura 33. Eficiencia de 20 y 15% en volumen de Acíbar..... | 77 |
| Figura 34. Eficiencia de formulaciones del inhibidor A y el INTAV™ como supresores de hidratos..... | 79 |
| Figura 35. Eficiencia de formulaciones del inhibidor A y el INTAV™ como anti-incrustantes | 80 |
| Figura 36. Eficiencia de 15% de Inhibidor A en presencia de 2000ppm de INTAV™ | 83 |
| Figura 37. Eficiencia de 15% de INTAV™ como inhibidor de hidratos..... | 84 |
| Figura 38. Comportamiento del INTAV™ en presencia de agua..... | 85 |
| Figura 39. Formulaciones de Inhibidor A e INTAV™ como inhibidores de incrustación | 86 |
| Figura 40. Diagrama de selección del Inhibidor A y el INTAV™ como inhibidores de hidratos e incrustaciones | 88 |
| Figura 41. Potencial Corrosivo del INTAV™ | 90 |
| Figura 42. Estado inicial de las probetas de acero API 5L X65 | 92 |
| Figura 43. Estado de las probetas evaluadas en el blanco, antes y después de decapar..... | 94 |
| Figura 44. Microfotografías tomadas a las probetas decapadas que fueron sometidas al blanco | 95 |
| Figura 45. Espectro obtenido mediante EDS, realizado a las probetas sometidas al blanco..... | 96 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 46. Estado de las probetas sometidas a INTAV TM , antes y después de decapar | 97 |
| Figura 47. Microfotografías tomadas a las probetas decapadas que fueron sometidas a INTAV TM | 98 |
| Figura 48. Espectro obtenido mediante EDS, realizado a las probetas sometidas a INTAV TM | 99 |
| Figura 49. Velocidad de corrosión del INTAV TM en presencia de dodecilamina | 101 |
| Figura 50. Estado de las probetas sometidas a INTAV TM más 50ppm de dodecilamina, antes y después de decapar | 104 |
| Figura 51. Microfotografías tomadas a las probetas decapadas que fueron sometidas a INTAV TM más 50ppm de dodecilamina | 105 |
| Figura 52. Espectro obtenido mediante EDS, realizado a las probetas sometidas a INTAV TM más 50ppm de dodecilamina..... | 105 |
| Figura 53. Estado de las probetas sometidas a INTAV TM más 150ppm de dodecilamina, antes y después de decapar | 106 |
| Figura 54. Microfotografías tomadas a las probetas decapadas que fueron sometidas a INTAV TM más 150ppm de dodecilamina..... | 107 |
| Figura 55. Espectro obtenido mediante EDS, realizado a las probetas sometidas a INTAV TM más 150ppm de dodecilamina..... | 107 |
| Figura 56. Áreas de las caras expuestas de los cupones | 121 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 1. Componentes del Gas Natural..... | 11 |
| Tabla 2. Reservas probadas de gas natural por regiones, 2007 (MMPCN) | 12 |
| Tabla 3. Ensayos de Formación de Hidratos para determinar la eficiencia del MEG en presencia de INTAV TM | 53 |
| Tabla 4. Composición química de las aguas sintéticas utilizadas en las pruebas de precipitación de carbonato de calcio según norma NACE TM0374 | 54 |
| Tabla 5. Ensayos de Incrustaciones para determinar la eficiencia de los inhibidores | 56 |
| Tabla 6. Condiciones de los ensayos de pérdida de peso..... | 60 |
| Tabla 7. Ensayos para determinar la formulación óptima Inhibidor A - INTAV TM ... | 78 |
| Tabla 8. Eficiencia de las formulaciones Inhibidor A - INTAV TM en los ensayos de incrustación | 81 |
| Tabla 9. Ensayos de optimización para Inhibidor A e INTAV TM | 82 |
| Tabla 10. Eficiencias de las nuevas formulaciones Inhibidor A e INTAV TM como anti-incrustantes | 87 |
| Tabla 11 Composición química nominal del API 5L grado X65..... | 93 |
| Tabla 12. Composición elemental del INTAV TM | 100 |
| Tabla 13. Velocidades de corrosión de todos los sistemas evaluados | 102 |
| Tabla 14. Concentración de Calcio en la muestra y eficiencias alcanzadas por cada uno de los ensayos realizados de incrustación..... | 120 |
| Tabla 15. Resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso del metal (blanco) | 122 |
| Tabla 16. Resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso del metal..... | 123 |
| Tabla 17. Morfologías de los precipitados obtenidos en cada uno de los ensayos de incrustación realizados..... | 124 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-------------------------------|-----------------------------------------|
| BPC | Billones de pies cúbicos |
| Ca ⁺⁺ | Ión calcio |
| CaCO ₃ | Carbonato de Calcio |
| CO ₂ | Dióxido de Carbono |
| CO ₃ ⁻ | Ión Carbonato |
| EDS | Espectroscopia de Energía Dispersiva |
| Enegas | Ente Nacional del Gas |
| H ⁺ | Protón |
| HCO ₃ ⁻ | Ión Bicarbonato |
| HCOOK | Formiato de Potasio |
| H ₂ S | Ácido sulfhídrico |
| INTAV TM | Intevap <i>Aloe vera</i> |
| MEB | Microscopia Electrónica de Barrido |
| MEG | Monoetilenglicol |
| MMPCED | Millones de pies cúbicos estándar día |
| MMPCN | Millones de pies cúbicos normales |
| PDVSA | Petróleos de Venezuela Sociedad Anónima |

| | |
|-----|----------------------------------|
| pH | Potencial de Hidrógeno |
| PID | Proporcional Integral Derivativo |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| sI | Estructura tipo I de Hidratos |
| sII | Estructura tipo I de Hidratos |
| sH | Estructura tipo H de Hidratos |
| TEG | Trietilenglicol |
| THF | Tetrahidrofurano |

LISTA DE SIMBOLOS

| Símbolo | Significado | Unidad |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| T | Temperatura | °C, °F |
| %Efic.Inhibidor | Eficiencia del Inhibidor | % |
| Ca | Concentración de iones Ca ⁺⁺ en la muestra con tratamiento químico después de la precipitación | ppm |
| C _b | Concentración de iones Ca ⁺⁺ en el blanco después de la precipitación | ppm |
| C _c | Concentración de iones Ca ⁺⁺ en la solución original | ppm |
| V | Volumen | L, mL |
| C | Concentración | ppm |
| P | Presión | Psig, Mpa |
| V _{corr} | Velocidad de Corrosión | mpy |
| A | Área | Cm ² |
| ρ | Densidad | g/cm ³ |
| t | Tiempo | h |

INTRODUCCIÓN

Como parte de los planes de explotación y valorización de hidrocarburos gaseosos que se adelantan en el país, se tiene previsto el desarrollo de importantes reservas de gas, pertenecientes al proyecto Mariscal Sucre, localizadas costa afuera, con lo cual se persigue satisfacer las necesidades de gas en el mercado interno así como la exportación de excedentes a los mercados internacionales. En su primera fase, el gas provendrá de los campos Dragón y Patao ubicados al norte de la península de Paria para un total de 600 MMPCED, los cuales serán destinados al mercado interno. En fases posteriores se tiene prevista la incorporación de volúmenes de gas provenientes de otros campos del Norte de Paria (Río Caribe y Mejillones) así como al norte del Delta del Orinoco, para un gran total de 2100 MMPCED. El éxito de estos proyectos depende fundamentalmente de las tecnologías aplicadas en los diferentes eslabones de la cadena de valor del gas: su explotación y recolección, transporte a tierra, acondicionamiento, procesamiento y comercialización.

Por otro lado, en la producción de los campos ubicados costa afuera, se pueden presentar una serie de problemas en la movilización del flujo, debido a la presencia de agua en todas las líneas de producción, a las bajas temperaturas y altas presiones a las que se encuentran, condiciones que promueven el taponamiento de las tuberías por formación de hidratos. También ocurren obstrucciones por precipitados que se forman por la presencia de iones calcio y magnesio disueltos en el agua.

Otro problema importante que se presenta en tuberías de gas natural, tanto en instalaciones costa afuera como en las ubicadas en tierra, es el fenómeno de corrosión ocasionado por el CO₂ y H₂S a ciertas concentraciones, en presencia de agua libre. El CO₂ es uno de los mayores responsables de este fenómeno, porque al reaccionar con el agua produce los iones carbonatos y bicarbonatos que a su vez reaccionan con el hierro contenido en las tuberías de metal, produciendo el deterioro de las mismas y comprometiendo su integridad mecánica y vida útil.

Además de los problemas operacionales que ocasionan, el CO₂ y el H₂S tienen un impacto negativo en el ambiente, así como también lo tienen la gran mayoría de los

tratamientos químicos utilizados en la actualidad para mitigar los fenómenos nombrados anteriormente, por lo cual se compromete continuamente tanto el ecosistema como la salud de las personas que habitan en zonas aledañas a dichas instalaciones.

Esta situación ha generado que las industrias se enfoquen en el aseguramiento de flujo desde etapas tempranas de los proyectos, con el fin de garantizar un diseño adecuado de las instalaciones así como el tratamiento químico que mitigue los fenómenos de formación de hidratos, incrustaciones y corrosión, de manera confiable y en armonía con el medio ambiente. Igualmente se busca la entrega segura, eficiente y continua del recurso desde un punto a otro.

Sin embargo, en el país existe un incipiente desarrollo en el área de aseguramiento de flujo en corrientes de gas natural, dado que hasta ahora el negocio ha estado orientado principalmente hacia la explotación de crudo, lo que ha implicado poco desarrollo tecnológico y de infraestructura en materia de gas natural, traduciéndose en una gran dependencia tecnológica.

Es por ello que existe la necesidad de generar tecnologías propias, que puedan solventar la problemática ocasionada por dichos fenómenos, mediante el uso de materias primas biodegradables, que tengan un impacto mínimo en el ambiente y que a su vez permitan incentivar la agroindustria en el país, promoviendo la actividad productiva y el bienestar social.

Motivado a esta problemática, surge este trabajo especial de grado, que tendrá como finalidad formular un tratamiento químico multifuncional amigable con el medio ambiente, que permita el aseguramiento de flujo en las instalaciones costa afuera, previniendo los fenómenos de formación de hidratos, incrustaciones y corrosión.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presentan las bases para la investigación que fundamentan este estudio, las cuales constan del planteamiento del problema, el objetivo general y los objetivos específicos que se desean alcanzar para la realización de este Trabajo Especial de Grado.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la industria petrolera y gasífera en general se deben transportar los fluidos de producción (crudos y gases) de manera continua, económica y eficiente. Sin embargo la presencia de ciertos compuestos como: CO_2 , H_2S , Ca^{++} , Mg^{++} y H_2O , a determinadas condiciones (presión, temperatura, entre otros), pueden generar fenómenos como: corrosión, erosión, incrustaciones, deposiciones de parafinas y/o asfáltenos, emulsiones y formación de hidratos; cuestionando así el buen funcionamiento y el tiempo de vida útil de los equipos y tuberías en general, traduciéndose en incrementos de los costos de operación en la industria.

En las plataformas ubicadas en costa afuera, cuando se extrae y transporta gas natural, también se presentan estos problemas de aseguramiento de flujo, pero se favorecen en mayor proporción la formación de hidratos, las incrustaciones y la corrosión en las tuberías, por las condiciones en las cuales se encuentran dichas instalaciones. Estos fenómenos se mitigan utilizando una serie de tratamientos químicos denominados inhibidores, los cuales son específicos para cada caso, y son seleccionados basándose en criterios que dependen de la naturaleza del fenómeno y del medio. Estos tratamientos químicos son incorporados a las tuberías a través de umbilicales, que no son mas que mangueras hidráulicas que se encuentran en el lecho marino y que contienen los tubos capilares donde se transportan estos productos, los cables

eléctricos y fibras ópticas (Ruiz, 2009); Generalmente, estos tratamientos químicos son descargados al mar.

Dada esta problemática, surge la necesidad de formular un tratamiento químico multifuncional, eficaz y amigable con el medio ambiente, que permita mitigar los problemas de formación de hidratos y de incrustaciones, empleando un inhibidor específico para cada caso. Adicionalmente, se evaluará el potencial corrosivo de la formulación; lo que permitirá incorporar a las tuberías el tratamiento químico, utilizando un solo capilar, reduciendo los costos de producción y permitiendo el transporte más eficiente de los fluidos.

Para lograr esta formulación se utilizará como inhibidor de formación de hidratos (MEG), el cual es un tratamiento químico comercial bastante eficiente y utilizado mundialmente. Para el caso de las incrustaciones, se utilizará INTAV™ (*Aloe vera* al 15% en peso), el cual fue desarrollado y certificado por PDVSA Intevep con el fin de apoyar tecnologías verdes e incentivar la agroindustria del país, debido a que ha demostrado muy altas eficiencias en las instalaciones de la industria petrolera.

OBJETIVOS

General

Formular un tratamiento químico multifuncional que permita mitigar los fenómenos de formación de hidratos e incrustación que ocurren en las instalaciones Costa Afuera.

Específicos:

- Realizar una revisión bibliográfica, referida a los fenómenos de formación de hidratos, incrustación y corrosión, incluyendo su inhibición.
- Estudiar la eficiencia del Monoetilenglicol a concentraciones entre 10% y 50%, en presencia de INTAV™, mediante ensayos para formación de hidratos de Tetrahidrofurano (THF) realizados de acuerdo a protocolo de PDVSA Intevep.

- Estudiar la eficiencia del INTAV™ en presencia de Monoetilenglicol a concentraciones entre 10% y 50%, mediante ensayos de incrustaciones basados en la norma NACE TM0374.
- Seleccionar la formulación óptima INTAV™ - Monoetilenglicol, de acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de incrustación y formación de hidratos.
- Evaluar el potencial corrosivo de la formulación óptima (INTAV™ - Monoetilenglicol), mediante ensayos de pérdida de peso del metal.
- Caracterizar física y químicamente los cupones de acero API 5L X65 antes y después de realizados los ensayos de corrosión.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

En este capítulo, en primer lugar se presentan una serie de trabajos e investigaciones previas que poseen fines semejantes a los perseguidos en este estudio, relacionados con hidratos, incrustaciones y corrosión; y por último una sección teórica, donde se desglosan una serie de conceptos necesarios para el entendimiento de los aspectos involucrados con el desarrollo de este proyecto.

ANTECEDENTES

A continuación, se presentan algunas publicaciones que hacen énfasis a estudios realizados sobre incrustaciones, formación de hidratos y corrosión, los cuales otorgan una base de información importante para el desarrollo y la correcta visualización de los posibles resultados que se obtendrán en este Trabajo Especial de Grado.

- En el año 2005, Luis Castillo realizó un estudio titulado **“Estudio de la factibilidad técnica de aplicación de biopolímeros y efecto de las nanopartículas en el tratamiento de incrustaciones y corrosión en la industria del gas”**. Castillo evaluó el *Aloe vera* (Biopolímero) como posible inhibidor de corrosión e incrustaciones. Primero evaluó la posible corrosividad del biopolímero en solución acuosa, a través de ensayos de pérdida de peso del metal, encontrando que no es corrosivo y que posee ciertas bondades como reductor de la velocidad de corrosión, por lo que posteriormente estudió la aplicación como inhibidor de corrosión sobre placas de acero al carbono 5LB, utilizando nuevamente el ensayo de pérdida de peso en atmósferas de 120 psig CO₂, 120 psig H₂S y mezcla de ambos gases ácidos a una temperatura de 40 °C, los cuales simulaban las condiciones de campo. Luego le realizó a las placas, un análisis superficial por inspección óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), obteniendo que el

biopolímero, a las condiciones estudiadas, no presentaba buena adherencia al metal aunque disminuía la velocidad de corrosión en comparación con el blanco, pero ocasionaba daños a la superficie (corrosión localizada).

Posteriormente, estudió la aplicación del biopolímero como inhibidor de incrustaciones, empleando para esto el protocolo de ensayo de la Norma NACE TM0374. Encontró que el biopolímero retenía los iones de calcio en solución, lo que indica su eficiencia en la inhibición de las precipitaciones de carbonatos de calcio. Asimismo, evaluó la eficiencia como inhibidor de incrustaciones de tres soluciones, al 10%, 15% y 20% en peso de *Aloe vera*, resultando que para la concentración crítica de 15% existió una eficiencia máxima de 80%, superando a las de los inhibidores comerciales, las cuales están entre 15% y 38% para las mismas condiciones de ensayo. Por último, a los cristales formados en todos los casos, les realizó un estudio de morfología mediante MEB, evidenciando que el biopolímero actuaba sobre el proceso de nucleación de los carbonatos de calcio induciendo la formación de los polimorfos más inestables.

- En el año 2006, Mohammed Mamun Azad realizó un estudio titulado “**Fenómenos de superficie en sistemas de hidratos de gas**”. Su principal objetivo fue encontrar los ángulos de contacto entre los hidratos y los crudos de diferentes tipos y composiciones, realizando algunas pruebas; y finalmente, comparar las observaciones y los resultados con trabajos anteriores. Las pruebas las llevó a cabo con observaciones visuales y mediciones en la celda, para determinar los ángulos entre la superficie del hidrato y las gotas de los crudos a diversas composiciones. Utilizó para ello, soluciones de agua-THF al 21% en peso.

Las observaciones mostraron una tendencia a mayor humectación, si los ángulos entre la superficie de las gotas de petróleo y los hidratos eran inferiores a 90° , lo que conoció como un mojado parcial. Por otro lado, si los ángulos se acercaban a cero, entonces la superficie sería llamada completamente mojada. Concluyendo también que si el ángulo es mayor a 90° , se consideraría poco o ningún ángulo entre la superficie y el medio.

- En el año 2006, Truls Valberg realizó un estudio titulado **“Eficiencia de los inhibidores termodinámicos en la disociación de los hidratos de gas”**. El objetivo principal de este proyecto fue comparar la eficacia de los inhibidores termodinámicos más comunes, metanol y Trietilenglicol (TEG), con un nuevo inhibidor de HCOOK. Para ello formó tapones de hidratos de agua y THF (Tetrahidrofurano) en un ambiente a presión atmosférica. Los mismos los formó en tubos de ensayo con un baño de agua y líquido refrigerante, y los fundió con la ayuda de los tres inhibidores, Metanol, Trietilenglicol y HCOOK. Los dos primeros los inyectó 100% puros, mientras que para el caso de la sal HCOOK, la utilizó a diferentes concentraciones. La disociación la midió a través de la disminución del tamaño de los tapones. Los resultados mostraron que una solución de HCOOK al 20% en peso es igual de eficiente que el TEG puro y ambos son mucho más eficientes que el metanol puro. También evaluó soluciones de HCOOK a diferentes concentraciones (70, 60, y 50% en peso) obteniendo que mientras mayor es la concentración, mayor es la eficiencia. Por último concluyó que el HCOOK es en general superior al metanol y al TEG como removedor de tapones de hidratos, y que a pesar de que es necesario realizar más pruebas por ser una tecnología nueva, el HCOOK debe ser absolutamente considerado como un inhibidor para el futuro próximo.
- En el año 2007, Carlos Mata realizó un estudio titulado **“Polisacáridos naturales como agentes anti-incrustantes”**. Dicha investigación se basó en evaluar la aplicabilidad de tecnologías de inhibición de incrustaciones no convencionales basadas en el uso de polisacáridos provenientes de estructuras vegetales. Con este fin, estudió las características fisicoquímicas de diferentes geles de *Aloe vera*, para identificar el rango de aplicación de dichos compuestos como supresores del fenómeno de incrustaciones. Determinó la criticidad del problema en aguas de producción con tendencia incrustante provenientes de los Distritos de Producción de PDVSA Occidente, Oriente y Centro-Sur, Venezuela. Posteriormente evaluó inhibidores basados en geles de *Aloe vera* con diferentes grados de procesamiento y

los comparó con diferentes productos sintéticos comúnmente utilizados en la prevención de las incrustaciones.

Obtuvo que los polisacáridos presentes en los geles de *Aloe vera* estudiados presentan una estructura hidrocarbonada con grupos funcionales carboxílicos e hidroxílicos, con un peso molecular que varía según el grado de deshidratación de las muestras. Determinó que el inhibidor de incrustaciones basado en el gel de *Aloe vera* 200X presentó una estabilidad térmica hasta los 120 °C y una eficiencia para inhibir la formación de CaCO₃ mayor a cualquiera de los productos comerciales evaluados, también encontró que esta eficiencia disminuye con el aumento de la concentración de calcio en el agua y con el aumento de la temperatura en el medio. Por otro lado, demostró que el mecanismo de inhibición viene asociado a la propiedad que tienen los polisacáridos para formar geles en fase acuosa al interaccionar con cationes divalentes, particularmente con el calcio, mecanismo conocido con el nombre de Caja de Huevo; además demostró que el inhibidor natural interviene en el proceso de formación de los cristales de carbonato de calcio alterando su morfología haciéndolos menos incrustantes.

MARCO TEÓRICO

2.1 Gas Natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos, procedentes de yacimientos de hidrocarburos naturales, cuya producción puede estar o no asociada a la del petróleo crudo, condensados u otros fósiles. Si bien, en muchos casos va asociado a yacimientos de petróleo, en otras ocasiones se descubre aislado. En su mayor parte está constituido por metano y etano (entre 70 y 95%), y en menor proporción por propano, butanos, pentanos e hidrocarburos más pesados, su composición varía en función del yacimiento del cual se extrae. Generalmente, esta mezcla contiene impurezas tales como vapor de agua, dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂). Otras veces puede contener sulfuro de hidrogeno (H₂S), mercaptanos (RSH) y helio

(He). Dichas impurezas disminuyen el poder calorífico y pueden causar problemas operacionales (*Enagas, 2009; Ecopetrol, 2009*).

El gas natural es el combustible más puro y limpio que ofrece la tierra, y puede utilizarse tal y como se extrae del yacimiento, dependiendo de su composición. El problema principal es su transporte, el cual puede hacerse a través de gasoductos o licuando primero el gas, cargando el líquido en un buque metanero y re-gasificándolo en el punto de destino.

El etano, propano, butano e hidrocarburos más pesados que posee el gas natural son extraídos, ya que su presencia puede causar accidentes durante la combustión del mismo. El vapor de agua también se elimina por estos motivos, y porque a presiones altas y temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, forma hidratos de metano que pueden obstruir los gasoductos. Los compuestos de azufre también son eliminados hasta niveles muy bajos para evitar la corrosión y olores perniciosos, así como para reducir las emisiones de compuestos causantes de lluvia ácida al ambiente.

Su uso principal es el de combustible para proporcionar calor, impulsar turbinas productoras de electricidad o mover motores. También se emplea como materia prima en la fabricación de abonos nitrogenados (*Enagas, 2009*).

2.1.1 Composición del Gas Natural.

Como se dijo anteriormente, el gas es una mezcla de hidrocarburos como metano, etano, propano, butano y pentano, y puede contener pequeñas cantidades de otros compuestos como dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrogeno (H_2S), nitrógeno (N_2) y helio (He), todos ellos están presentes en el gas en composiciones que van a depender del yacimiento del cual se extraiga (*Enagas, 2009; Rojey, 1997*).

A continuación se presenta la Tabla 1 con los posibles componentes que puede contener un gas natural promedio.

Tabla 1. Componentes del Gas Natural

| Clase | Componente | Nomenclatura |
|-----------------------------|----------------------|--------------------------------------------------|
| Hidrocarburos | Metano | CH ₄ |
| | Etano | C ₂ H ₆ |
| | Propano | C ₃ H ₈ |
| | i-Butano | iC ₄ H ₁₀ |
| | i-Pentano | iC ₅ H ₁₂ |
| | n-Butano | iC ₄ H ₁₀ |
| | n-Pentano | iC ₅ H ₁₂ |
| | Ciclo Pentano | C ₅ H ₁₀ |
| | Hexano y pesados | C ₆ H ₁₄ / +C ₆ |
| Gases Inertes | Nitrógeno | N ₂ |
| | Hidrógeno | H ₂ |
| | Helio | He |
| | Argón | Ar |
| | Oxígeno | O ₂ |
| Gases Ácidos | Sulfuro de Hidrógeno | H ₂ S |
| | Dióxido de Carbono | CO ₂ |
| Compuestos de azufre | Mercaptanos | R-SH |
| | Sulfuros | R-S-R |
| | Disulfuros | R-S-S-R |
| Otros | Vapor de Agua | H ₂ O |

2.1.2 Importancia del Gas en Venezuela

En los últimos años el gas ha pasado a ocupar un importante espacio en el escenario energético mundial, con un crecimiento continuo de la demanda del mismo. Venezuela está considerada como una de las naciones más importantes como potencial suplidor de energía gasífera por sus cuantiosas reservas de gas, su ventajosa

posición geográfica e importancia geopolítica, constituyendo uno de las cinco grandes polos de atracción gasífera del mundo: Rusia, Medio Oriente, Norte América y Venezuela, conjuntamente con trinidad y Bolivia, en Suramérica.

Venezuela cuenta con vastas reservas probadas de gas natural por el orden de 170,9 BPC, ubicándonos como el octavo país del mundo con mayores reservas probadas de gas natural y el primero de América Latina, constituyendo un cuadro fuerte de oferta a largo plazo de este recurso estratégico. El 68% de esas reservas probadas se encuentran en la zona oriental del país, 20% en la zona occidental, 12% en la Faja (costa Afuera) y 2% en la zona sur del país. El 85% de estas reservas probadas de gas natural corresponden a gas asociado al petróleo y 15% de gas no asociado (*Enagas*, 2009).

A continuación se presenta la Tabla 2, donde se observa la cantidad de gas natural presente en cada región del país.

Tabla 2. Reservas probadas de gas natural por regiones, 2007 (MMPCN)

| Región | Reservas |
|------------------|-----------------|
| Oriente | 115,393 |
| Occidente | 34,647 |
| Barinas | 0,343 |
| Faja | 20,482 |
| Venezuela | 170,867 |

Referencia: Ministerio del Poder Popular para la Energía y Petróleo

*MMPCN: Millones de pies cúbicos normales

En la actualidad, la producción total de Gas es del orden de los 6300 MMPCED (Millones de pies cúbicos estándar día), de los cuales una parte es utilizada en reinyección, con el fin de mantener el factor de recobro de los yacimientos, y el resto va al mercado interno y consumos propios de la industria petrolera.

2.1.3 Instalaciones Costa Afuera

Son unidades móviles, utilizadas para operar en aguas de diferentes profundidades según sea el caso y la necesidad. Tienen como finalidad extraer petróleo o gas del fondo marino. Algunas de ellas están diseñadas para flotar totalmente y otras presentan patas para su anclaje al suelo marino (Figura 1), (Colotto y Masarnau, 2009).



Figura 1. Instalaciones Costa Afuera

Referencia: La Comunidad Petrolera

En Venezuela el 12% del gas probado (20,482 MMPCN) se encuentra en la faja ubicada al norte del país. Es por ello, que se han desarrollado proyectos para proveer y cubrir con esta fuente de energía a la mayoría del territorio nacional y fortalecer la integración energética regional, con el fin de mejorar la calidad de vida y beneficiar al público a través de una elección de energía más limpia, confiable y de bajo costo (Enagas, 2009).

En la Figura 2, se puede observar la cantidad de gas no asociado presente en las costas venezolanas, resaltando así la importancia de desarrollar proyectos y tecnologías que permitan extraer esta forma de energía, de la manera más eficiente y menos contaminante.

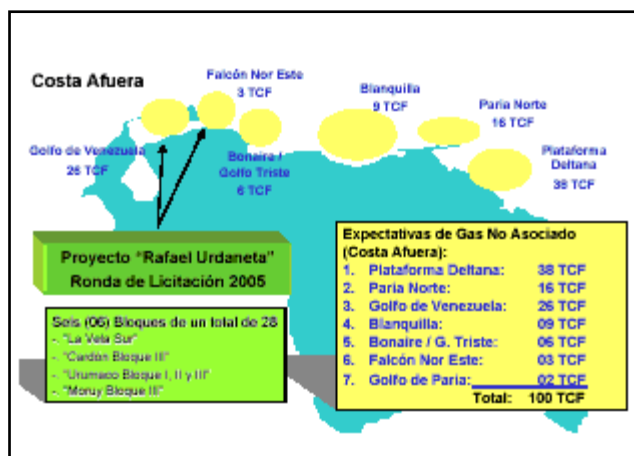


Figura 2. Potencial de producción de gas no asociado en costa afuera

Referencia: Asociación Venezolana de Procesadores de Gas

2.2 Aseguramiento de Flujo

El aseguramiento de flujo es un término relativamente nuevo en la industria de petróleo y gas, el cual tiene por finalidad asegurar el éxito económico y el flujo de hidrocarburos desde su origen hasta el punto de venta, considerando la predicción y disminución de fenómenos que pueden afectar el transporte continuo, eficiente y a bajo costo de estos fluidos de producción. El término fue acuñado por Petrobras a principios de 1990 en portugués como Garantía de Flujo, que significa literalmente "Garantizar el flujo", o de aseguramiento de flujo.

El aseguramiento de flujo es extremadamente diverso, abarca muchos temas especializados y la gran mayoría de las disciplinas de la ingeniería.

Además de la red de modelado y simulación de flujos multifásicos, implica la garantía del manejo de flujos de hidrocarburos, de fenómenos como corrosión y de los depósitos sólidos que se puedan presentar, como los hidratos de gas, parafinas y/o asfáltenos, ceras, incrustaciones, entre otros, ya que impactan directamente a la integridad y el tiempo de vida útil de la infraestructura.

El aseguramiento de flujo es más importante en aguas profundas, es decir, en instalaciones costa afuera, debido a las condiciones en las cuales se encuentra, altas presiones y bajas temperaturas (aproximadamente 4°C) y también porque los daños

ocasionados por estos problemas, inciden de gran manera en los costos de producción; lo que agrava aún más la tarea de garantizar que estos depósitos sólidos no interactúen entre sí y puedan causar bloqueos catastróficos en las tuberías y líneas de producción.

El presente trabajo de investigación se va a limitar a tratar sólo los problemas de formación de hidratos, incrustaciones y corrosión, por lo que a continuación se explican a detalle cada fenómeno.

2.3 Hidratos de Gas Natural

Los hidratos de gas natural fueron descubiertos por primera vez en 1810 por Sir Humphrey Davy.

En el comienzo del siglo veinte, el petróleo y el gas natural tomaron gran importancia en el mundo energético. Durante los años veinte, en los estados unidos fueron construidas y puestas en operación largas tuberías de gas. Este gas fue alimentado bajo presión a través de estas tuberías que iban desde los yacimientos de gas hasta los lugares de consumo. Los tapones de sólido formados complicaron el transporte de gas durante los periodos de otoño y primavera. Los taponamientos fueron mal interpretados como remanentes de agua que quedaron en las líneas de tuberías después de la construcción y la presurización hidráulica. Dicha estimación trajo como consecuencia una tranca en la solución de este problema. Sin embargo, una conclusión importante fue aportada por el químico americano E. G. Hammerschmidt en 1934, el cual dijo que no era hielo sino tapones de hidratos los responsables de las complicaciones ocurridas en las secciones de tuberías en el transporte de gas (*Makogon, 1997*).

Hammerschmidt informó que los hidratos se podían formar en los gasoductos de gas natural, produciendo bloqueos y reduciendo el flujo de gas, hasta ser casi nulo. El trabajo inicial de Hammerschmidt fue muy importante, ya que desarrollo una considerable actividad de investigación sobre la formación de hidratos en los gasoductos y su prevención, lo que lo condujo a la elaboración de los primeros

métodos y técnicas de predicción e inhibición de los hidratos de gas natural (*Pickering et al.*, 2009).

Los hidratos de gas son soluciones de hielo sólido cristalino, cada uno de ellos está compuesto por moléculas de agua que alojan moléculas de hidrogeno, metano, etano, propano, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono u otras especies, las cuales son llamadas moléculas huéspedes. Cada molécula huésped es encerrada en una cavidad creada por las moléculas de agua. Los hidratos de gas natural contienen alrededor de 15% en peso de gas y 85% en peso de agua (*Hirata y Mori*, 1993).

Las estructuras de los cristales de las moléculas de agua caen en la clase de clatratos, formando así hidratos de clatrato, que no son más que un tipo especial de hidrato donde la molécula de agua forma una estructura capaz de contener un gas. Las moléculas de agua representan una proporción importante, en cualquier clatrato, es probable que las superficies de las fases de los hidratos de clatrato sean hidrofílicos, es decir, afines con el agua líquida (*Sloan*, 1998).

Los hidratos son compuestos sólidos cristalinos metaestables, cuyas propiedades y estabilidad dependen de los valores de presión y temperatura. Los hidratos de clatrato son designados como una clase particular de compuestos sólidos cristalinos (*Mamun*, 2006).

En nuestros días, los hidratos de clatrato están cada vez mas involucrados en diversos aspectos tecnológicos del uso de la energía por los seres humanos. Algunos ejemplos incluyen la predicción y prevención de taponamientos debido a la formación de hidratos en los gasoductos utilizados para el transporte de gas natural (*Mamun*, 2006).

2.3.1 Estructuras de los Hidratos de Gas Natural

Hasta la fecha existen tres estructuras conocidas de hidratos, denominadas estructuras I, II y H (abreviadas por sus siglas en ingles sI, sII y sH), las cuales se pueden observar en la Figura 3.

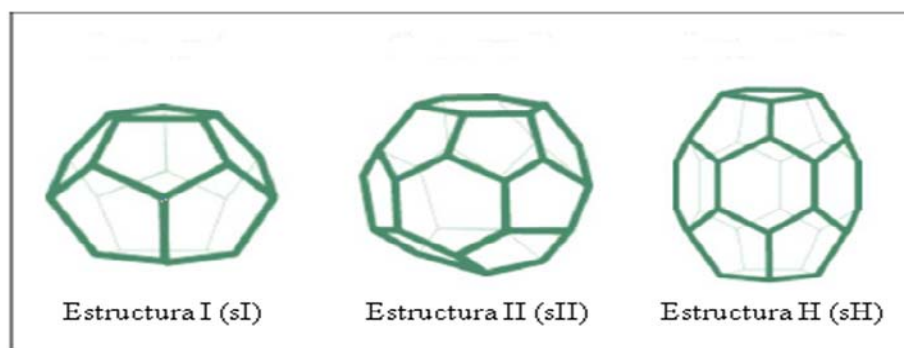


Figura 3. Estructuras de los Hidratos de Gas

Referencia: Pickering et al., 2009

En la Figura 3 se presentan los esquemas de las tres estructuras de hidratos existentes. La estructura I (sI) contiene 46 moléculas de agua y 8 moléculas de gas por celda. Los tamaños de los huecos son relativamente pequeños, es por ello que las moléculas huésped son de tamaño limitado, esencialmente metano y etano.

La estructura II (sII) contiene 136 moléculas de agua y 24 moléculas de gas por celda. Los huecos más grandes son capaces de enjaular moléculas como propano, isobutano, ciclopentano y benceno. Sin embargo, mientras más grande sea la cavidad y esta pueda albergar moléculas de mayor tamaño, la estructura será estable sólo si existen moléculas pequeñas que puedan llenar las cavidades de menor tamaño.

La estructura H (sH) fue descubierta recientemente, esta contiene 34 moléculas de agua por cada 6 moléculas de gas. La estructura cuenta con tres tamaños de cavidad, siendo la cavidad mayor capaz de albergar moléculas más grandes que la estructura sII. Una vez más, la estabilidad sólo es posible en presencia de moléculas más pequeñas como metano o nitrógeno (*Ripmeester et al.*, 1987).

2.3.2 Factores que rigen la Formación de Hidratos

Para la formación de hidratos de gas es esencial la presencia de cuatro elementos:

- Moléculas de gas, que cumplan el papel de moléculas huésped.
- Acceso a un suministro de agua, para formar la estructura clatrato.
- Bajas temperaturas.

- Altas presiones.

La red de tuberías de las instalaciones Costa Afuera, presentan estas condiciones, es por ello que es muy factible que ocurran taponamientos debido a la formación de hidratos de gas.

A continuación se presenta la Figura 4 donde se muestra las curvas de formación y disociación de los hidratos, y la dependencia de las mismas de la presión y la temperatura.

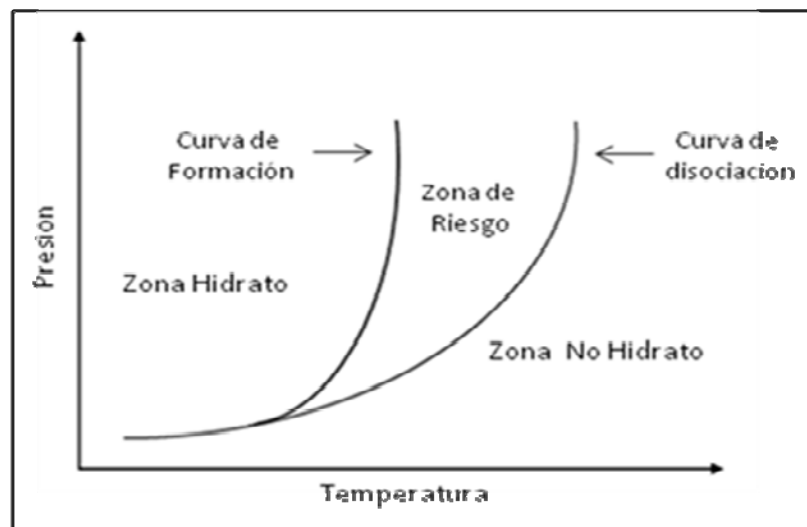


Figura 4. Diagrama de formación de Hidratos

Referencia: Edmonds, 1998

En la Figura 4, se presenta un diagrama de formación de hidratos en el plano de presión-temperatura, donde se observan 3 zonas, una de Hidrato, una de Riesgo y por último la de No Hidrato.

La zona de Hidrato representa las condiciones de presión y temperatura a las cuales los hidratos son termodinámicamente estables y se forman de manera espontánea. Por otro lado, la zona de No Hidrato cubre la región de las presiones y temperaturas en la que los hidratos son termodinámicamente inestables, por lo tanto es una zona libre de hidratos. Por último, la región etiquetada como zona de riesgo, es donde puede comenzar la formación de hidratos estables, aunque en la práctica, no se pueden formar debido a la falta de nucleación y / o formación cinética lenta.

La predicción de la formación de hidratos en el hidrato de zona de riesgo se ve complicada por una serie de factores. En primer lugar, los mecanismos que rigen la nucleación de los cristales de hidratos son esencialmente de naturaleza aleatoria y poco conocidos. Por otra parte, la cinética de crecimiento de cristales es muy compleja y se rige por la velocidad a la cual el agua y las moléculas huésped pueden organizarse (*Pickering et al., 2009*).

2.3.3 Mitigación y Remediación de los Hidratos de Gas

Como se mencionó anteriormente, la formación de hidratos requiere de la presencia de cuatro elementos esenciales: un suministro de gas, otro de agua y una combinación de altas presiones y/o bajas temperaturas. Es por ello que las estrategias de mitigación y remediación de hidratos suelen modificar uno o más de un elemento, para así desestabilizar el hidrato, y por lo tanto, eliminar el problema. Los distintos métodos de control de hidratos pueden resumirse de la siguiente manera:

2.3.3.1 Control de presión

Consiste en diseñar y operar el sistema a presiones lo suficientemente bajas como para mantener los fluidos fuera de la zona de formación de hidratos. Este enfoque es a menudo poco práctico para la operación normal, ya que las presiones requeridas para el transporte de los fluidos de producción usualmente exceden la presión de formación de hidratos a temperatura ambiente (*Pickering et al., 2009*).

2.3.3.2 Control de temperatura

Mantener la temperatura de los fluidos de producción ya sea con aislamiento activo o calentamiento pasivo (por ejemplo, calentamiento eléctrico directo) a fin de prevenir que el sistema entre en la zona de formación de hidratos. El uso de aislantes para mantener la temperatura de los fluidos de producción fuera de la zona de formación de hidratos a las presiones de operaciones del sistema, es una manera de prevenir la formación de hidratos durante las condiciones normales de operación,

particularmente en los sistemas de crudo pesado donde la prevención de hidrato a menudo puede ser un subproducto de la prevención de ceras.

Sin embargo, el control de temperatura por aislamiento pasivo solo ofrece un control de los hidratos durante condiciones normales de operación, cuando el sistema está siendo calentado continuamente por los fluidos de producción, los cuales se encuentran a altas temperaturas. Después de una parada, los fluidos de producción se enfriarán por lo que pueden entrar en la zona de formación de hidratos. Bajo estas circunstancias el método tradicional es la despresurización del sistema, aunque recientemente el calentamiento activo ha sido instalado para prevenir el enfriamiento dentro de la región de hidrato mediante el control de la temperatura (*Pickering et al., 2009*).

2.3.3.3 Eliminar el suministro de agua

Prevenir la formación de hidratos por la eliminación del suministro de agua usando la separación y deshidratación. Este criterio fue popularmente aplicado para el gas de exportación, pero es impráctico utilizarlo en las aplicaciones bajo agua (*Pickering et al., 2009*).

2.3.3.4 Eliminar el suministro de gas

Prevenir la formación de hidratos mediante la eliminación de moléculas formadoras del mismo, por la separación gas-líquido. Este criterio ha sido propuesto para operaciones bajo agua donde gases y líquidos son separados y son transportados a las instalaciones de procesamiento por separado a través de los gasoductos. Estos gasoductos aun requieren la inhibición de hidratos mediante inhibidores químicos, pero las líneas de líquido (que contienen petróleo y agua) están aptas para operar satisfactoriamente sin formar hidratos, debido a la ausencia de gas. No se sabe si un sistema de este tipo ha sido instalado y operado de esta manera (*Pickering et al., 2009*).

2.3.3.5 Inyección de inhibidores

Inyectar inhibidores dentro del sistema modifica el diagrama de fases de hidratos o la cinética y/o morfología de la formación de los mismos. Junto al el uso de aislamiento para el control de temperatura, la inyección de inhibidores químicos también ha encontrado una amplia aplicación. El uso de estos tratamientos, es el objetivo principal de este trabajo para la prevención de la formación de hidratos, es por ello que se explica con más detalle en la siguiente sección (*Pickering et al.*, 2009).

2.3.4 Inhibidores Químicos

Los diferentes productos utilizados para prevenir la formación de hidratos se dividen en tres grandes grupos: Inhibidores Termodinámicos, Inhibidores Cinéticos e Inhibidores Anti-aglomerantes.

2.3.4.1 Inhibidores termodinámicos

El trabajo de estas sustancias químicas es alterar el potencial de la fase acuosa de tal manera que la curva de disociación de equilibrio se desplaza a temperaturas más bajas y a mayores presiones (Figura 5). Por lo tanto puede ser utilizado para prevenir la formación de hidratos y también para disociar los hidratos ya existentes. Se agregan en concentraciones relativamente altas (de 10 a 60% en peso de la fase acuosa). También se llaman de Inhibidores de lucha contra la congelación, y son la clase química más comúnmente utilizada para prevenir y eliminar la formación de tapones de hidratos (*Kelland et al.*, 1995).

Las clases de inhibidores termodinámicos más utilizados son los alcoholes, glicoles y sales (los ejemplos más comunes incluyen metanol y monoetilenglicol).

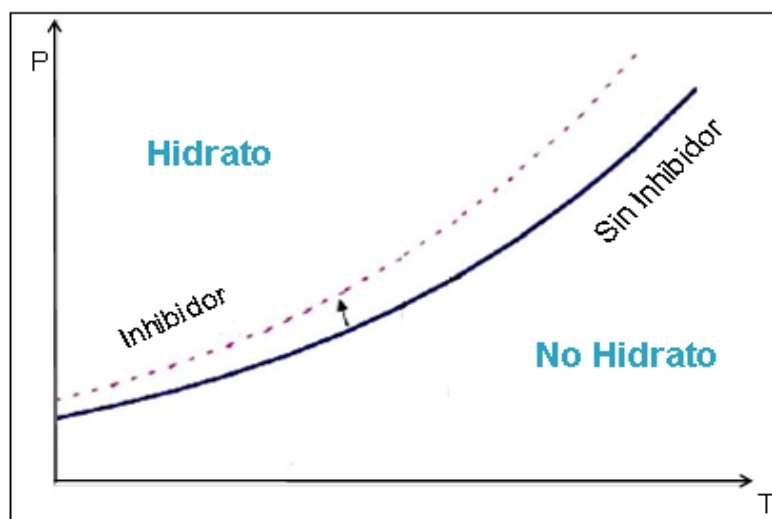


Figura 5. Efecto del inhibidor en el equilibrio termodinámico de la formación de hidratos

2.3.4.2 Inhibidores cinéticos

Esta clase de productos químicos no alteran la termodinámica de la formación de los hidratos, sino que modifica la cinética de formación de los mismos. Esto se logra por la prevención de la nucleación y por obstaculizar el crecimiento de los cristales, es decir, demoran el proceso de nucleación (crecimiento lento de los cristales) para que así los periodos de tiempo que duran el transporte y las operaciones que se lleven a cabo, sean suficientes para que no ocurra la formación de hidratos. Los inhibidores cinéticos se añaden en concentraciones bajas, normalmente a menos de 1% en peso en la fase acuosa. Los grupos químicos más utilizados como inhibidores cinéticos son los polímeros y copolímeros de alquilamida solubles en agua. Los ejemplos incluyen poli[N-vinilpirrolidona] o poli[vinilmetilacetamida / vinilcaprolactama] (Kelland *et al.*, 1995).

2.3.4.3 Inhibidores anti-aglomerantes

Estas sustancias no tienen por objeto directo impedir la formación de hidratos, sino más bien evitar la aglomeración de cristales, impidiendo así la formación y crecimiento de los hidratos, descartando la posibilidad de que se formen taponamientos en los gasoductos. La superficie activa de estas sustancias químicas se

adhieren a los cristales, contribuyendo así con la estabilización del cristal en una fase continua de hidrocarburos. La operación de la tubería juega un papel muy importante en el efecto de los inhibidores anti-aglomerantes, ya que la dispersión de los pequeños cristales de hidratos se ve favorecida por el aumento de las velocidades, mientras que a bajas velocidades de flujo los cristales pueden buscar la manera de aglomerarse.

Los anti-aglomerantes son tensoactivos y se añaden a dosis bajas, generalmente a menos de 1% en peso en la fase acuosa. Su principal limitación es que requieren de una fase continua de crudo. Los anti-aglomerantes también pueden mostrar un efecto de inhibición cinética y a veces son incluidos en la clase de inhibidores termodinámicos. Los ejemplos incluyen alquilsulfonatos aromáticos y alquilfeniletóxilados (*Kelland et al.*, 1995).

2.4 Incrustaciones

La solubilidad viene definida como la máxima cantidad de soluto que puede disolverse en un solvente bajo un conjunto dado de condiciones físicas. Las especies químicas involucradas en este fenómeno están presentes bajo la forma de iones en solución. Cuando el agua sobrepasa la capacidad máxima para retener dichos iones, o se excede el límite de solubilidad, estos precipitan en forma de sólidos, lo que se conoce como incrustaciones (*Patton*, 1995).

La principal causa de formación de incrustaciones es la presencia de iones de calcio [Ca^{2+}] e iones de magnesio [Mg^{2+}], los cuales están disueltos en el agua. Los cationes [Ca^{2+}] reaccionan con los aniones bicarbonato [HCO_3^-] y carbonato [CO_3^{2-}], también en solución, y que tienen su origen en el dióxido de carbono [CO_2] disuelto naturalmente en el agua. De esta manera se produce un proceso de cristalización el cual da origen a la formación de precipitados de carbonato de calcio (CaCO_3) los cuales son responsables del tipo más común de incrustaciones (*Nalco*, 2004).

Además del carbonato de calcio (CaCO_3), existen otros compuestos de naturaleza incrustante como lo son el sulfato de calcio (CaSO_4), el sulfato de estroncio (SrSO_4) y

el sulfato de bario (BaSO_4).

Cuando los sólidos formados se depositan sobre la superficie de las tuberías, estos pueden provocar la obstrucción de las mismas y favorecer la ocurrencia del fenómeno de corrosión bajo depósito. El impacto sobre el estrangulamiento del flujo es inevitable, y consecuentemente sobre la productividad.

Un ejemplo de la deposición de incrustaciones en tuberías se muestra en la Figura 6.



Figura 6. Tubería con incrustación de CaCO_3 proveniente de un pozo productor del Oriente del país

Referencia: Castillo, 2005

2.4.1 Mecanismos de Formación de Incrustaciones

La formación de incrustaciones comienza cuando el estado de cualquier fluido natural es perturbado de forma tal que se exceda el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes (*Crabtree et al.*, 1999).

En general, el proceso de formación de incrustaciones puede ser descrito esquemáticamente como se muestra en la Figura 7.

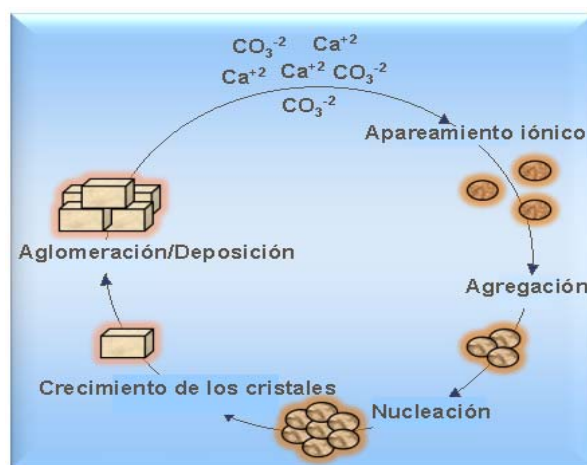


Figura 7. Representación esquemática de los pasos en la formación de incrustaciones

Referencia: Nalco, 2004

Inicialmente las especies aniónicas y catiónicas disueltas en el agua forman pares iónicos en solución. Luego estos pares pasan a formar microagregados, algunos de los cuales se aglomeran convirtiéndose en centros de nucleación para la formación de microcristales en solución. Eventualmente, estos se fusionan para crecer y formar macrocristales, los cuales continúan creciendo hasta formar una película en una superficie, la cual crece hasta formar un depósito con características incrustantes.

El proceso de nucleación para la formación de incrustaciones puede llevarse a cabo mediante dos mecanismos: nucleación homogénea o una nucleación heterogénea.

2.4.3.1 Nucleación homogénea

Este proceso ocurre cuando dentro de un fluido saturado se desarrolla la formación de grupos de átomos inestables que forman pequeños cristales, que se convierten en semillero de cristales, debido a las fluctuaciones locales en el equilibrio de la concentración de iones de las soluciones sobresaturadas. Seguidamente, alrededor de las imperfecciones de la superficie de los cristales primarios se adsorben los iones, lo que produce un aumento en el tamaño del cristal.

La reducción de la energía libre superficial del cristal, aporta la energía necesaria para el crecimiento del cristal. Dicha energía disminuye rápidamente a medida que

aumenta el radio, una vez superado un cierto radio crítico. Esto implica que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento de los mismos, y además que los cristales pequeños se pueden redissolver (*Crabtree et al.*, 1999).

En la Figura 8 se presenta un esquema de la nucleación homogénea para la formación de sulfato de bario.

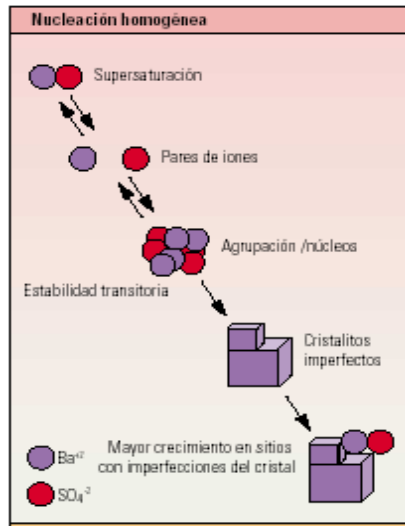


Figura 8. Representación esquemática de la nucleación homogénea

Referencia: Oilfield Review, Otoño 1999

2.4.1.2 Nucleación heterogénea

Este tipo de nucleación ocurre cuando el crecimiento de los cristales tiende a producirse sobre una superficie preexistente de límites de fluido. La nucleación heterogénea puede producirse en defectos de superficie, como rugosidad, además en los accesorios de las tuberías de producción, así como en las costuras de los tubos. Asimismo, el depósito de sedimento puede originarse por un elevado nivel de turbulencia en el fluido (*Crabtree et al.*, 1999).

En la Figura 9, se muestra una representación esquemática de nucleación heterogénea sobre las imperfecciones de la pared de una tubería.

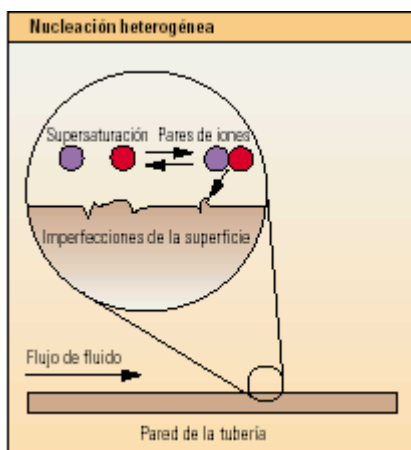


Figura 9. Representación esquemática de la nucleación heterogénea

Referencia: Oilfield Review, Otoño 1999

2.4.2 Carbonato de Calcio (CaCO_3)

2.4.2.1 Características del CaCO_3

Comúnmente, las incrustaciones de carbonato de calcio son suaves, y tienden a ser solubles en ácido. Entonces, este tipo de incrustación puede removerse del sitio afectado por medio de un lavado con un disolvente apropiado (*Mackay y Sorbie, 1999*).

La formación de incrustación de calcita se ve favorecida cuando se encuentran apreciables cantidades de iones calcio, bicarbonato o ambos. La temperatura y la presión son dos factores físicos determinantes en este tipo de incrustaciones. Las altas temperaturas y bajas presiones provocan una disminución en la solubilidad de dicha sal.

El carbonato de calcio puede precipitar adquiriendo diferentes morfologías dependiendo de las condiciones del medio en las cuales ocurre la reacción de precipitación. A continuación se presentan las morfologías para los precipitados:

- Hidratados:
 - Amorfo ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)
 - Ikaita ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
 - Monohidratado ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

- No-hidratados: Vaterita
- Aragonita
- Calcita

En la Figura 10, se observan las morfologías que puede adquirir el carbonato de calcio en sus formas deshidratadas.

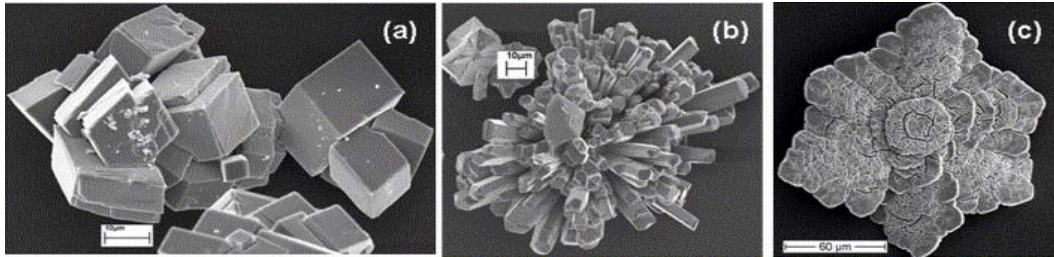


Figura 10. Morfología de los cristales no hidratados del CaCO_3 obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB): (a) Calcita, (b) Aragonita y (c) Vaterita

Referencia: Mata, 2007

Las estructuras cristalinas correspondientes a las morfologías No Hidratadas del CaCO_3 se ejemplifican en la Figura 11.

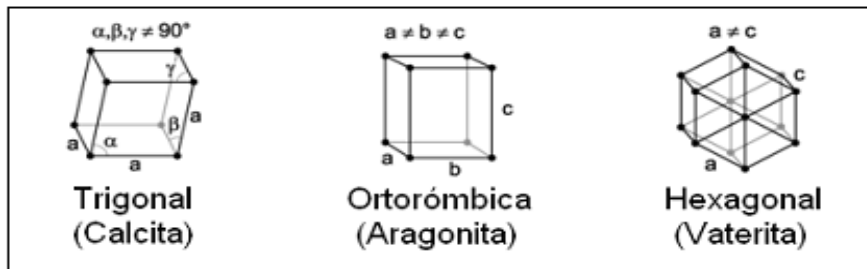


Figura 11. Arreglos cristalinos de las diferentes formas deshidratadas del CaCO_3

Referencia: Mata, 2007

La solubilidad y la estabilidad de estos precipitados varían según su estructura cristalina; así que, a medida que el precipitado sea más estable, su solubilidad será menor. La variación de estas propiedades se presenta en la Figura 12, en la cual se puede observar que las especies de CaCO_3 hidratadas son las más solubles y por consiguiente las menos estables termodinámicamente.

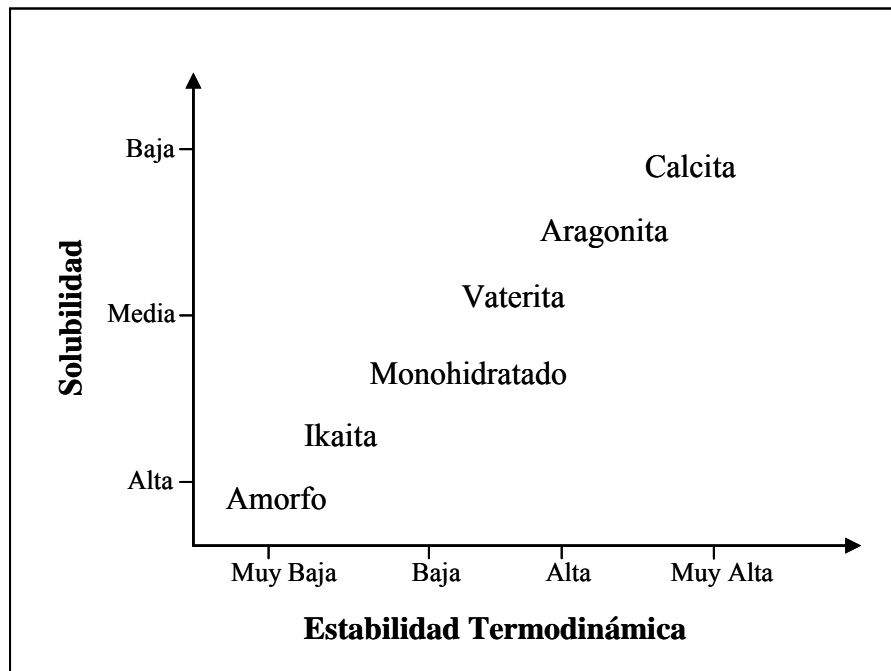


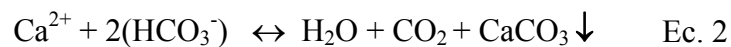
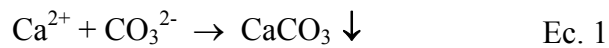
Figura 12. Solubilidad vs. Estabilidad termodinámica del CaCO₃

Referencia: Mata, 2007

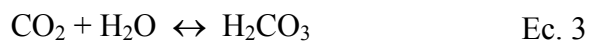
2.4.2.2 Reacción de precipitación del CaCO₃

Como ya se ha mencionado, la problemática de incrustaciones en la industria se debe comúnmente a la precipitación del carbonato de calcio, específicamente en su forma cristalina de calcita (*Becker, 1998*).

La deposición de esta sal resulta de la precipitación de la misma, la cual tiene lugar mediante los equilibrios mostrados en las Ecuaciones 1 y 2:



Cuando el dióxido de carbono (CO₂) entra en contacto con el agua, se disuelve y forma ácido carbónico (H₂CO₃). La ionización de este ácido puede ilustrarse por los equilibrios (a 25 °C) que se presentan a continuación:





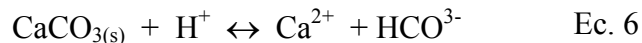
2.4.2.3 Factores que afectan la solubilidad del CaCO_3

A continuación se presentan los factores que influyen sobre la solubilidad del CaCO_3 :

- **Efecto de la Concentración:** Cuando las dos especies (Ca^{2+} y HCO_3^-) se encuentran en el medio en una concentración tal que sobrepasan el producto de solubilidad ($K_s = 10^{-8}$ mol/L a 20°C) del compuesto (CaCO_3), este comienza a precipitar, debido a que se excede la capacidad del agua de mantener dichos iones en solución.

Al disminuir la concentración de alguna de las especies que forman el compuesto (Ca^{2+} o HCO_3^-) se distorsiona el equilibrio químico presentado en la Ecuación 2, causando la disolución del carbonato de calcio a fin de restablecer dicho equilibrio (*Becker, 1998*).

- **Efecto del pH:** Como muestra en la siguiente reacción (Ecuación 6), la formación del carbonato de calcio depende de la concentración de protones (H^+) presente en el medio.



Cuando se aumenta la concentración de H^+ en el sistema, la reacción química busca de nuevo el equilibrio y se desplaza a la formación de iones calcio (Ca^{2+}) y bicarbonato (HCO_3^-), disolviendo el CaCO_3 . Así, una disminución del pH del sistema conduce a la disolución del carbonato de calcio, mientras que un aumento del pH del sistema favorecerá la precipitación de esta sal (*Becker, 1998*).

- **Efecto de la Temperatura:** La formación de incrustaciones de carbonato de calcio se ve favorecida con el aumento de la temperatura. Esta afecta tanto la solubilidad de gases en solución como la velocidad de la reacción. Cuando aumenta la temperatura, la solubilidad de gases ácidos tales como el dióxido de carbono (CO_2) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) disminuye. Así, una

desorción de estos gases del medio acuoso, origina un incremento en el pH del medio, favoreciendo la formación de incrustaciones de carbonato de calcio (Perozo y Rodríguez, 1995).

La solubilidad de muchos compuestos incrementa con la temperatura; sin embargo, para el carbonato de calcio esta relación es inversa y se ve favorecida la formación de incrustaciones con aumentos en la temperatura, como se puede apreciar en la Figura 13 (Oftroff, 1979).

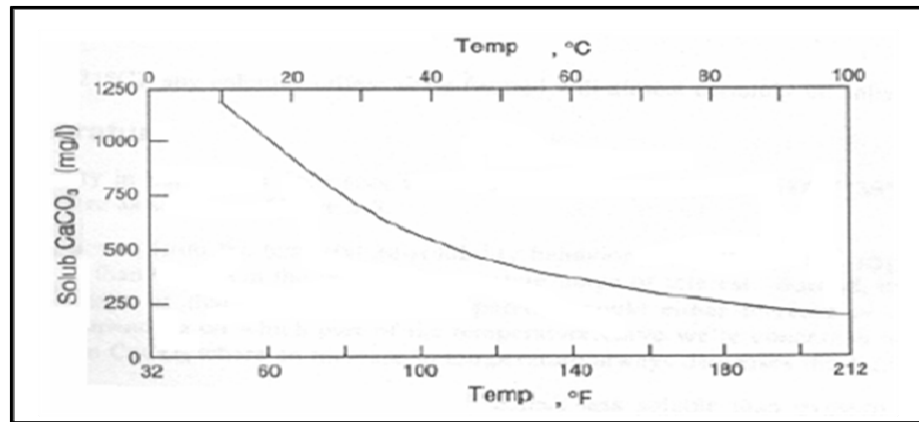


Figura 13. Variación de la solubilidad del CaCO₃ con la temperatura

Referencia: Pérez, 2005

- **Efecto de la Presión:** La solubilidad de un gas en un líquido depende directamente de su presión parcial. Al aumentar la presión aumenta la solubilidad de gases como el CO₂ en el medio acuoso, provocando una disminución del pH y por consecuencia, una disminución en la precipitación del carbonato de calcio, esto puede ser apreciado en la Figura 14 (Becker, 1998).

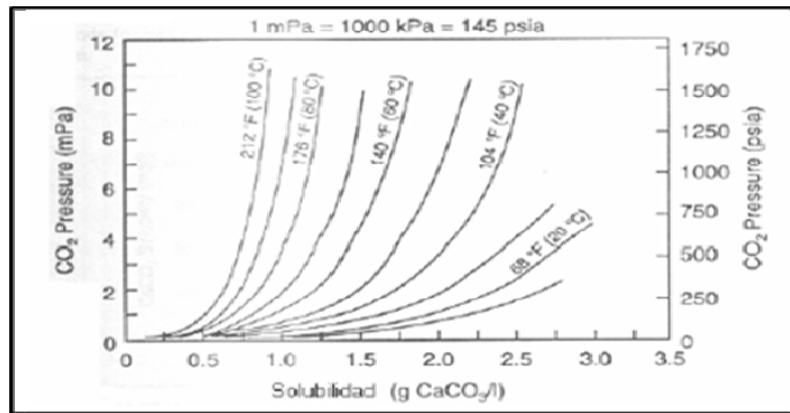


Figura 14. Efecto de la presión parcial del CO₂ sobre la solubilidad del CaCO₃

Referencia: Pérez, 2005

Las caídas de presión son una de las principales causas de la deposición de CaCO₃ en instalaciones de producción. Estas caídas pueden generarse a través de válvulas, accesorios y deformaciones geométricas, induciendo turbulencia en el agua, lo cual ayuda a superar los efectos de sobresaturación e iniciar la precipitación.

- **Efecto de la Concentración de dióxido de carbono:** El dióxido de carbono influye en la solubilidad del carbonato de calcio, debido a la reacción de éste con el agua y el CaCO₃ para formar los bicarbonatos de calcio que son compuestos solubles en el agua (Ecuación 1 y 2). Al incrementar la concentración de dióxido de carbono se favorece la formación del bicarbonato de calcio, y por ende, disminuye la deposición del carbonato de calcio (*Oddo y Tomson, 1989*).
- **Efecto de la Concentración de otras sales:** La presencia de otras sales en la solución afecta la solubilidad del carbonato de calcio, esto es debido a un incremento en las fuerzas iónicas, lo que tiene efecto sobre los coeficientes de actividades de los iones calcio y bicarbonatos, variando así el valor de la constante de equilibrio que determina la reacción de formación de los carbonatos de calcio. La concentración de otras sales puede aumentar o

disminuir la solubilidad de la calcita, en función del incremento de las fuerzas iónicas (*Oddo y Tomson, 1989*).

2.4.3 Control de las Incrustaciones

La prevención de incrustaciones puede hacerse en diferentes niveles del proceso. El o los métodos de control generalmente se basan en los métodos de aplicación disponibles, pero dependen también de los aspectos económicos del proceso. Existen métodos mecánicos y químicos para la remoción y/o prevención de las incrustaciones.

En los campos donde la presencia de agua es significativa o en aquellos donde se utiliza recuperación secundaria de crudo por inyección de agua, el problema de incrustaciones puede ser severo, e incluso acentuarse con el tiempo, además en caso de utilizarse métodos mecánicos de remoción, la frecuencia de su aplicación aumenta constantemente. Debido a esto, la acción correcta es prevenir la formación de incrustaciones, lo cual puede hacerse a través de una serie de tratamientos químicos denominados inhibidores de incrustaciones, los cuales funcionan como quelatizantes de los iones metálicos. Estos inhiben la asociación del ión con los aniones presentes en la solución y evitan así la precipitación de la incrustación insoluble.

Si bien la formación de incrustaciones de carbonato de calcio depende parcialmente del pH y de la presión, las deposiciones generalmente ocurren cuando se mezclan aguas de diferentes fuentes que tienen diferentes contenidos iónicos. Los depósitos resultantes pueden rápidamente bloquear las tuberías y detener la producción.

2.4.3.1 Inhibidores de incrustaciones

Como se dijo anteriormente, es posible realizar la prevención de incrustaciones a través del uso de compuestos químicos llamados inhibidores. Los cuales son muy específicos en su desempeño y no existe un inhibidor universal para todos los tipos de incrustaciones. El desarrollo de estos inhibidores requiere conocer principalmente el equilibrio de la solución y la cinética de la precipitación (*Neville y Morizot, 2000*).

La velocidad de la reversión del efecto de diversos inhibidores se encuentra influenciada por la temperatura, el pH, la concentración, la naturaleza de la solución, los diferentes tipos de fosfatos y la presencia de algunas enzimas.

Anteriormente, la eficiencia de un inhibidor era evaluada por ensayo y error, sin embargo, en la actualidad existe un mejor conocimiento del mecanismo termodinámico y cinético del crecimiento de los cristales del compuesto, lo que permite una evaluación correcta del efecto anti-incrustante (*Neville y Morizot, 2000*).

Existen distintos inhibidores de incrustaciones, orgánicos e inorgánicos. Los inorgánicos son principalmente fosfatos condensados, como los polimetafosfatos o los fosfatos dimetálicos. Los polifosfatos actúan sobre la formación de las incrustaciones a través del mecanismo conocido como efecto Threshold mediante el cual no se requiere acomplejar todos los cationes en solución, debido a que cuando los cristales de carbonatos o sulfatos de calcio comienzan a precipitar, en ese momento los iones de fosfatos recubren los pequeños cristales en nucleación y atrofian el crecimiento. El recubrimiento se da por adsorción de los iones de fosfatos en la superficie de los cristales (*Al-Sofi et al., 1989*).

Por otro lado, los compuestos orgánicos como polifosfatos, polifosfonatos, policarboxílicos y polimeliatos, tienen efecto quelante comprobado sobre los iones que forman la incrustación, y se utilizan en la fabricación de inhibidores de incrustación. Pares de estos grupos se pueden considerar como tipos:

- (i) Compuestos fosfonados con base alcalina: polifosfatos y polifosfonatos
- (ii) Ácidos débiles: policarboxílicos y polimeliatos.

Los compuestos de fosfatos se encuentran limitados por el rango de temperatura debido a que también pueden presentar reversión, además los fosfonatos poseen las desventajas que no son efectivos en aguas con alto contenido de iones de calcio (*Al-Sofi et al., 1989*).

También se utilizan polímeros obtenidos a partir de ácidos carboxílicos (por ejemplo los Poliacrílatos) como anti-incrustantes, los cuales tienden a distorsionar la

estructura cristalina de los depósitos previniendo entonces la adhesión a otro cristal o a la superficie del metal. Son más estables con la temperatura que los fosfatos o fosfonatos pero ciertos polímeros tienen una tolerancia limitada al calcio (2000ppm), aunque algunos son efectivos a concentraciones tan altas como 5000ppm (Wade, 1979).

2.4.3.2 Mecanismos de acción de los inhibidores

Los inhibidores de incrustaciones generalmente actúan a través de uno ó varios de los mecanismos que se mencionan a continuación y que se ven ilustrados en la Figura 15 (Nalco, 2004).

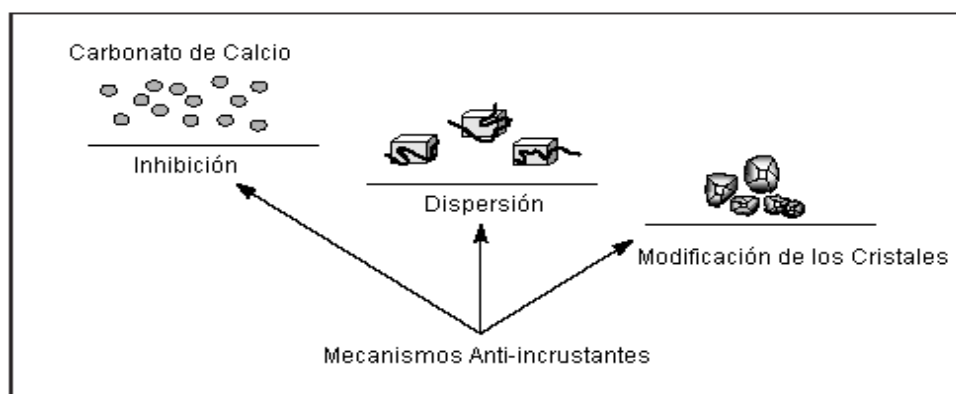


Figura 15. Mecanismos mediante los cuales actúan los inhibidores de incrustaciones

Referencia: Nalco, 2004

- **Inhibición del crecimiento (Threshold Effect):** Las moléculas del inhibidor se adsorben sobre la superficie de los microcristales, ocupando los sitios de crecimiento de los mismos después del proceso de nucleación. Esto impide el crecimiento de los cristales y por consiguiente la formación de incrustaciones.
- **Dispersión:** Los inhibidores aniónicos dispersantes se adsorben a la superficie de los cristales en crecimiento, aumentando así su carga aniónica y aumentando la repulsión electrostática entre los cristales. Una carga aniónica alta en la superficie de los cristales, incrementa la energía de activación necesaria para la aglomeración de los mismos, lo que se traduce en una dispersión efectiva de los microcristales. En resumen, los inhibidores

aniónicos dispersantes interrumpen el mecanismo de incrustaciones impidiendo la aglomeración de los microcristales.

- **Modificación de los cristales:** La forma de los cristales en crecimiento puede ser alterada por medio de los inhibidores que actúan como modificadores cristalinos. Estos inhibidores se adsorben selectivamente en las caras de los cristales en crecimiento, alterando sus propiedades de superficie. Esto no solo retarda el crecimiento de los cristales, sino que también impide que se formen cristales de superficie dura, debido al cambio en su estructura cristalina.

2.4.3.3 Evaluación de la eficiencia de los inhibidores de incrustación en condiciones estáticas.

Este método consiste en evaluar la eficiencia de los inhibidores de incrustaciones relacionando la cantidad de sólidos que precipitan con tratamiento y la que ocurre sin éste, en un sistema sometido a una temperatura constante por un intervalo de tiempo fijo. Dicha eficiencia se calcula a partir de la Ecuación 7 (NACE TM0374, 2001).

$$\%Efic.Inhibidor = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} \cdot 100 \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

%Efic.Inhibidor: Porcentaje de eficiencia del inhibidor.

C_a : Concentración de iones Ca^{++} en la muestra con tratamiento químico después de la precipitación.

C_b : Concentración de iones Ca^{++} en el blanco después de la precipitación.

C_c : Concentración de iones Ca^{++} en la solución original.

La variación del contenido de calcio en la solución refleja únicamente la capacidad del inhibidor de mantener la máxima cantidad posible de iones en solución retardando el fenómeno de precipitación. También permite observar el efecto del mismo sobre la dispersión de los cristales evitando o haciendo más lento el proceso de sedimentación.

Sin embargo, la influencia del inhibidor sobre el crecimiento de los cristales no se ve reflejado.

2.4.3.4 Bio-Inhibidores de incrustaciones

La industria química considerada durante mucho tiempo como proveedora de confort e innovaciones, ha recorrido un complejo camino que la llevó a ser vista actualmente como una de las principales responsables de contaminar el planeta. De hecho es la industria que libera la mayor cantidad y variedad de sustancias tóxicas al medio ambiente. Es innegable que los químicos con sus desarrollos han contribuido sustancialmente a contaminar el mundo, pero no es menos cierto que también participan activamente en la búsqueda de soluciones para los problemas ambientales.

Recién en la última década comenzó a tomar cuerpo la idea de que la mejor forma de solucionar los problemas originados por los contaminantes es no generarlos o no utilizarlos. Siendo el objetivo principal de la prevención de la contaminación, reemplazar los procesos o sustancias que producen consecuencias ambientales negativas por otros menos contaminantes. Es importante tener en cuenta que la liberación de contaminantes al ambiente es un indicador de ineficiencia productiva (*ArgenBio*, 2009).

Esta preocupación por las cuestiones ambientales, ha hecho que en los últimos años surja todo un enfoque dentro de la química para prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en los laboratorios, diseñando, desarrollando e implementando productos y procesos que reduzcan o eliminen el uso y generación de sustancias peligrosas para la salud humana o el medio ambiente. Esto se conoce como Química Verde, cuyo objetivo está en conciliar la química y el medio ambiente, reduciendo la contaminación producida por los productos químicos y evitando la generación de sustancias contaminantes (*Varsavsky*, 2009).

En las últimas décadas la industria del petróleo y gas natural han venido haciendo uso de la biotecnología en la solución de problemas generados en sus diversas

actividades, constituyendo una tendencia irreversible, definiéndose como biotecnología a toda aplicación tecnológica que utilice sistemas biológicos y organismos vivos o sus derivados para la creación o modificación de productos o procesos para usos específicos (*Casafe, 2009*).

Debido a esta iniciativa PDVSA-Intevep, en años anteriores evaluó los polisacáridos naturales, extraídos del *Aloe vera* como inhibidor de incrustaciones, encontrando que estos eran bastante eficientes, incluso mucho más que los inhibidores comerciales. También definieron como concentración óptima 2000 ppm de una solución de *Aloe vera* al 15% en peso, bautizando a esta solución como INTAV™ (*Intevep Aloe vera*).

- **INTAV™**

Es un inhibidor de incrustaciones basado en polisacáridos naturales, que son moléculas de azúcar simples. Los polisacáridos naturales probados por PDVSA-Intevep fueron obtenidos de la planta *Aloe vera*, específicamente del gel.

La Figura 16 muestra la estructura propuesta para el polisacárido presente en el gel de *Aloe vera*, basada en resultados de cromatografía, análisis composicional de carbohidratos, análisis de enlaces y estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) (*Mata, 2007*).

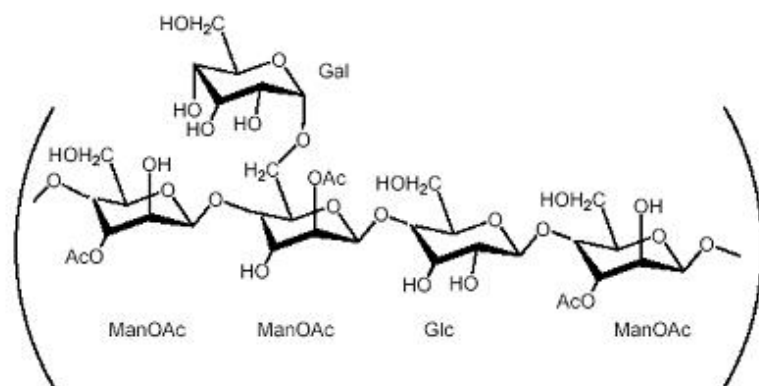


Figura 16. Estructura propuesta para el principal componente de los polisacáridos del gel de *Aloe vera*

Referencia: Mata, 2007

La estructura de la hoja es un núcleo gelatinoso y transparente (gel) envuelto con una fina capa líquida de color amarillo (acíbar) protegido todo ello por una fina pero resistente corteza externa verde. En la Figura 17 se pueden observar las partes descritas.



Figura 17. Estructura de una hoja de *Aloe vera*

El mecanismo de inhibición de incrustación del INTAVTM, viene asociado a la propiedad que tienen los polisacáridos para formar geles en fase acuosa al interactuar con cationes divalentes, particularmente con el calcio, mecanismo conocido con el nombre de Caja de Huevo (Figura 18), (Iain, 1989). Además, el inhibidor natural interviene en el proceso de formación de los cristales de carbonato de calcio alterando su morfología haciéndolos menos incrustantes.

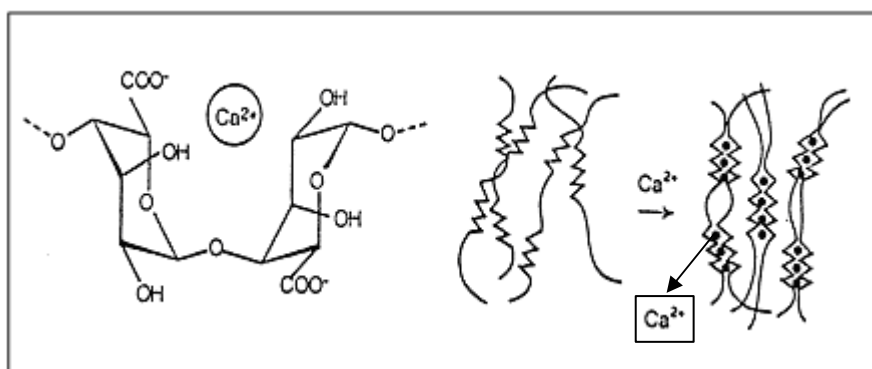


Figura 18. Modelo de caja de huevo

Referencia: Mata, 2007

2.5 Corrosión

La corrosión se refiere al deterioro de un material metálico, que tiene lugar como consecuencia de un ataque por su entorno, ya sea por reacción química o electroquímica. En algunos casos, el ataque químico va acompañado de ataque físico, caso en el cual la corrosión se ve asistida por el flujo. En condiciones normales de exposición, los productos de la corrosión son óxidos más o menos hidratados, carbonatos y sulfuros (*IONIS*, 2009).

La corrosión en tuberías que transportan gas natural se origina principalmente por el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y/o el dióxido de carbono (CO_2) presente en el gas. La acción corrosiva se debe principalmente a la presencia de agua en el gasoducto, la cual puede provenir directamente del yacimiento o puede formarse por condensación en la línea (*Viloria et al.*, 1986).

El control de la corrosión es de gran importancia pues en virtud del costo de las instalaciones, mano de obra, continuidad operacional y disminución de riegos, se requiere alargar al máximo la vida útil de dichas instalaciones. Además, por razones de seguridad industrial, es necesario impedir fallas violentas.

Para que la reacción de corrosión pueda llevarse a cabo deben existir dos partes fundamentales: una fuente de voltaje y un circuito eléctrico (*Méndez*, 2001).

- a. Fuente de Voltaje: En un sistema de corrosión no inducida, la fuente de voltaje es generalmente la energía almacenada en el metal y viene determinada por los potenciales normales de oxidación. Cuando la corrosión es provocada, la fuente de voltaje es externa y este se impone según las necesidades (*NACE Engineers*, 1979).
- b. Circuito Eléctrico: Un circuito eléctrico tiene tres partes fundamentales: ánodo, cátodo y electrolito. El ánodo y el cátodo pueden ser entes aislados comunicados por un conductor metálico o pueden encontrarse en diferentes sitios sobre una misma superficie (*Trethwey y Chamberlain*, 1970).

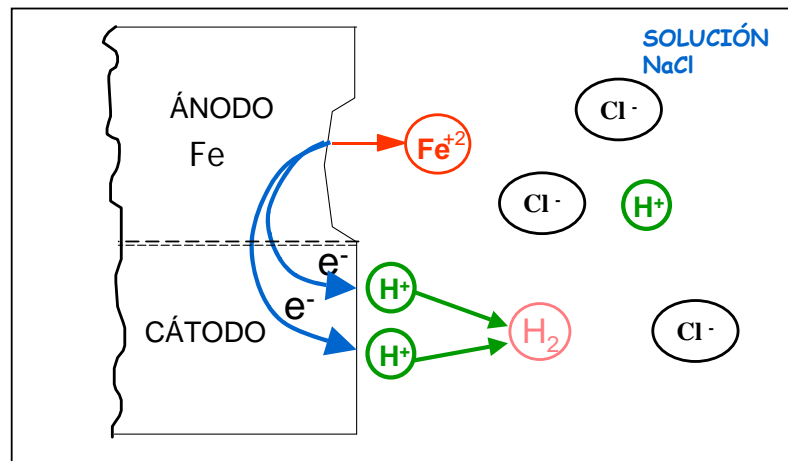


Figura 19. Representación de un circuito eléctrico por medio de las reacciones presentes en la corrosión del hierro

Referencia: Castillo, 2005

- **Ánodo:** Es la porción del metal, que se disuelve o va a la solución. Los átomos contienen igual número de protones y electrones, así, la pérdida de electrones permite un exceso de carga positiva dando como resultado un ión metálico cargado positivamente.
- **Cátodo:** Es la porción del metal en la que se lleva a cabo una reacción química subsecuente al proceso de corrosión. Los electrones provenientes de la reacción de oxidación viajan a través del metal hasta la superficie catódica donde son consumidos por alguna especie química presente en el agua. A esta reacción se le llama reacción de reducción.
- **Electrolito o ambiente corrosivo:** generalmente se describe así a una solución eléctricamente conductora, propiedad que aumenta con la adición de sales solubles. El electrolito permite el transporte de carga en forma de iones entre el cátodo y el ánodo.

2.5.1 Cinética de la Corrosión Acuosa.

La corrosión acuosa de un metal es una reacción electroquímica. Para que la corrosión del metal ocurra deben proceder simultáneamente una reacción de oxidación (generalmente la disolución de un metal o la formación de óxido) y una

reducción catódica (tal como la reducción de hidrógeno u oxígeno). Este proceso es expresado por la siguiente reacción (Ecuación 8), (*Méndez*, 2001).



Donde:

M: Metal

O: Agente oxidante

n: Número de electrones transferidos

R: Especie reducida.

2.5.3 Tipos de Corrosión

La corrosión en el metal toma varias formas, entre la cuales se encuentran diversos tipos que se describen a continuación (*Méndez*, 2001):

2.5.3.1 Ataque uniforme: Es la forma más común de corrosión y se caracteriza normalmente por una reacción química o electroquímica con productos uniformemente repartidos sobre toda la superficie expuesta, o sobre gran parte de ella.

2.5.3.2 Corrosión localizada: Es una forma de ataque localizado, el cual genera hoyos en el metal. Estos hoyos pueden tener diámetros grandes o pequeños y pueden ser descritos como cavidades que tienen una profundidad muy parecida o mayor a su diámetro (tipo picadura) o como regiones de daño de mayor extensión y menos profundos en forma de mesetas (tipo mesa).

2.5.3.3 Corrosión galvánica o bimetálica: Este tipo de corrosión se da por una diferencia de potencial generada por la inmersión de dos metales similares en una solución corrosiva o conductiva. La corrosión del metal más susceptible a la corrosión usualmente incrementa y el ataque al material más resistente disminuye comparado con el comportamiento de estos metales cuando no están en contacto.

2.5.3.4 Corrosión intergranular: Se distingue como un ataque localizado en las adyacencias de los límites del grano, con poco daño en el interior de los mismos. Se genera comúnmente por aleaciones desintegradas y/o pérdidas de tensión.

2.5.3.5 Corrosión selectiva: Es la remoción de un elemento de una aleación por un proceso corrosivo.

2.5.3.6 Corrosión microbiológica: Es el tipo de corrosión asociada a la actividad de bacterias sobre el metal.

2.5.3.7 Corrosión tipo erosión: Es la aceleración o incremento de la tasa de deterioro o ataque sobre un metal por causa de un movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal.

2.5.3.8 Corrosión bajo tensión: Se refiere al quiebre causado por la presencia simultánea de tensión y un medio específicamente corrosivo.

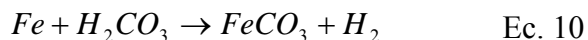
2.5.4 Corrosión por CO₂

Cuando el CO₂ en forma gaseosa entra en contacto con el agua contenida en los sistemas de transmisión del gas natural, éste se disuelve en concentraciones proporcionales a su presión parcial, produciéndose ácido carbónico.



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 (*Waard y Lotz, 1993*).

La formación del ácido carbónico favorece la formación de carbonato de hierro ocurriendo la reacción general (*Berry, 1982*):



2.5.4.1 Factores que influyen en la corrosión por CO₂

A continuación se presentan los factores que influyen en la corrosión por CO₂ (Pino, 2007).

- **pH de la solución:** Desempeña un rol importante cuando se forman capas de carbonatos, debido a que la solubilidad de éstos disminuye a medida que el pH aumenta. En el nivel de pH medio (4-10), la velocidad de corrosión está controlada por la velocidad de transporte del oxidante.
- **Temperatura:** La formación y protección que ofrece la capa de carbonato de hierro depende de la temperatura. La velocidad de corrosión tiende a aumentar conforme se eleva la temperatura. El aumento de la temperatura disminuye la solubilidad del CO₂.
- **Presión:** La presión incrementa la solubilidad del CO₂ en el agua, provocando la disminución del pH y la presión parcial de CO₂ influye de tal forma que la velocidad de corrosión se incrementa en función de ésta en un orden exponencial de 0.5 – 0.8.
- **Flujo:** Es otra variable muy importante en la corrosión por CO₂. El flujo en forma líquida afecta las reacciones químicas o electroquímicas en los procesos de corrosión. Así mismo, puede contribuir a la formación de una película estable sobre la superficie del metal por incremento de transferencia de masa, pero también puede remover la capa protectora por erosión.
- **Concentración:** La concentración de iones inorgánicos, tales como calcio (Ca⁺²), Carbonatos (CO₃⁻²) y Ferrosos (Fe⁺²) en solución acuosa, determinan la formación y composición de los productos de corrosión.

Existen también otros factores que afectan la corrosión, tales como: dimensión del sistema, régimen de flujo, relación volumétrica entre fases, velocidad de los flujos, características fisicoquímicas del medio, material expuesto y presencia de sólidos en el fluido.

2.5.5 Efectos de la Corrosión

Los efectos causados por la corrosión, entre otros, pueden ser pérdidas de producción o daños ambientales, los cuales generan pérdidas monetarias y en casos extremos pueden presentarse mayores consecuencias como pérdidas de vida. Dentro de las pérdidas monetarias se incluyen los costos generados por el diferimiento de la producción (en algunos casos se suspende el funcionamiento del equipo), debido a que una vez atacado el metal este no puede ser reparado. Los efectos más comunes causados por la corrosión son los siguientes (*Méndez, 2001*):

- Disminución de la resistencia mecánica
- Disminución de espesor
- Fallas en los sistemas
- Agrietamiento de la superficie

2.5.6 Control y Prevención de la Corrosión

La corrosión generada por la presencia de los gases ácidos y el agua en las líneas e instalaciones de manejo del gas natural se puede controlar o prevenir mediante:

- **Selección de materiales:** Al diseñar las instalaciones para el manejo del gas se debe considerar los medios corrosivos que se presentan, de estos tipos de procesos depende la selección de los materiales de construcción. Se pueden escoger materiales de fabricación para las tuberías que sean resistentes al medio corrosivo, tales como: acero inoxidable (instalaciones críticas susceptibles al ataque por hidrógeno), acero al carbono, aceros al carbono con revestimientos internos (comúnmente utilizadas en instalaciones de superficies), entre otros. Sin embargo, se considera que en muchos casos la selección de los materiales finalmente depende de los costos de construcción de la obra (*Jastrzebski, 1979*).
- **Inyección de inhibidores:** 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.

- **Remoción de agua:** Uno de los elementos que debe estar presente para que se lleve a cabo el proceso corrosivo es el medio electrolito (agua) comúnmente se realiza la remoción del agua a través del proceso de deshidratación, el cual se puede realizar en línea, en la fuente o a nivel de la planta. Se puede trabajar con tamices moleculares, con inyección directa de algún agente deshidratante como trietilenglicol (TEG) o con plantas deshidratadoras (*González, 2003*).

2.5.6.1 Inhibidor de corrosión.

Es una sustancia química o combinación de sustancias que cuando se encuentra presente en las concentraciones adecuadas en un ambiente determinado, previenen o reducen la acción nociva que ejerce el medio sobre el metal (*Viloria y Vera, 1994*).

El tratamiento químico con inhibidores es aplicado en la mayoría de las industrias petroleras con el fin de evitar el deterioro de las instalaciones, equipos y cualquier otra máquina que se vea afectada por el fenómeno de la corrosión. Sin embargo, la utilización de esta alternativa debe estar basada en evaluaciones particulares del sistema a inhibir, donde deben ser considerados los parámetros de operación, las características del sistema corrosivo, la compatibilidad del inhibidor y la factibilidad de aplicación del mismo.

- Mecanismos generales de inhibición

Los inhibidores de corrosión pueden actuar a través de los siguientes mecanismos (*Méndez, 2001*):

- a. **Neutralizantes:** Estos disminuyen la corrosividad del medio ambiente por un descenso en la concentración de iones hidrógeno (H^+), la cual reduce la concentración del reactante corrosivo.
- b. **Inhibidores Fílmicos:** Funcionan bajo una fuerte adsorción o quimisorción, y disminuye el ataque formando una barrera sobre la superficie del metal

resistente a la penetración por soluciones acídicas.

- c. **Secuestrantes:** Cuya función principal es disminuir de manera significativa la concentración de la especie corrosiva en el medio.
 - d. **Inhibidores Varios:** Incluyen inhibidores de incrustaciones y agentes biocidas, los cuales son utilizados en tratamientos químicos de aguas. Estos inhibidores evitan la formación de depósitos inorgánicos y eliminan los microorganismos causantes de la corrosión microbiológica.
- Teoría de los inhibidores anódicos y catódicos

Los inhibidores anódicos suprimen las reacciones de corrosión que ocurren en el ánodo, mediante la formación de un compuesto poco soluble con el ión metálico recién producido. Este compuesto se deposita en la superficie del metal y forma una capa protectora o una barrera, con lo que aminora la rapidez de la corrosión. Estos aumentan la polarización anódica, y hace que el potencial de corrosión se vuelva cada vez más positivo en las zonas de menor densidad de corriente.

En forma semejante, los inhibidores catódicos producen polarización catódica, que hace un potencial de corrosión más negativo, pero al mismo tiempo se desvía hacia densidades de corriente menores. En el caso de inhibidores mixto, ocurre la polarización anódica y catódica de forma simultánea, lo que, de nuevo, desvía la corriente de corrosión a densidades menores (*Jastrzebski, 1979*).

- Inhibidores inorgánicos

Los inhibidores anódicos que se utilizan con mayor frecuencia son los compuestos inorgánicos como cromatos y nitratos, fosfatos, silicatos e hidróxidos. Los inhibidores anódicos son eficaces en la prevención de la corrosión si se emplea en cantidades suficientes para proteger en forma completa el área anódica total de un metal, de lo contrario, se puede producir un ataque localizado y con ello aumentaría la velocidad de corrosión del metal a una velocidad superior a la que se tendría sin inhibidor, aunque puede aminorarse la cantidad total de productos de corrosión.

Los inhibidores catódicos evitan la producción de hidrógeno o la absorción de oxígeno en las áreas catódicas. Los compuestos como las sales de arsénico y de bismuto, forman un depósito lustroso, y aumentan el sobrevoltaje del hidrógeno en forma considerable, mientras los compuestos como las sales de magnesio, de níquel y de zinc, reaccionan con los iones de hidróxido, constituyendo hidróxidos insolubles, que precipitan en el cátodo, y forman una barrera física con lo que se evita o se reduce la difusión de las muestras reactivas hacia el cátodo (*Castillo, 2005*).

- Inhibidores orgánicos

Son generalmente protectores en soluciones neutras y alcalinas, pero ofrecen poca o ninguna protección en presencia de ácidos, salmueras ácidas, medios reductores y la acción microbológica. En tales circunstancias, los compuestos orgánicos polares y los materiales orgánicos coloidales son los más utilizados como inhibidores.

Los inhibidores orgánicos son del tipo filmico cuya función es formar una película que impide el contacto directo del metal con el medio corrosivo. Estos inhibidores están constituidos por uno o más grupos polares con base en N, S u O, los cuales se absorben en la superficie del metal mediante quimi-absorción o por fuerzas electrostáticas (*Viloria et al., 1986*).

La adsorción física es el producto de fuerza de Van der Waals débiles, y funciona en toda la superficie del metal. La adsorción química ocurre por medio de la formación de un enlace covalente coordinado, que comparte un par de electrones de los inhibidores, con el metal. La adsorción física hace que aumente la resistencia al flujo de corriente en las áreas catódicas, mientras que la adsorción química produce la polarización anódica (*Jastrzebski, 1979*).

2.6 Tratamiento Químico Multifuncional

Son tratamientos químicos que tienen la particularidad de solventar varios fenómenos al mismo tiempo. Dichos tratamientos se logran a través de la mezcla de varios productos, usualmente denominados inhibidores.

Para lograr estos tratamientos es necesario que los inhibidores a evaluar sean compatibles entre sí, permitiendo que no se vean afectadas cada una de las acciones.

La ventaja de este tipo de tratamiento es que reduce los costos de manera significativa, ya que permite prevenir la acción de varios fenómenos dosificando un solo producto.

Estos tipos de tratamientos serían bastante eficientes en las plataformas costa afuera, donde por lo general, los inhibidores para cada tratamiento son inyectados a través de capilares que van dentro de umbilicales.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En el presente capítulo se realizará una descripción de las experiencias realizadas para alcanzar cada uno de los objetivos propuestos en este trabajo de investigación.

3.1 Revisión Bibliográfica

Para alcanzar este objetivo, se llevó a cabo una documentación, mediante la búsqueda y revisión de publicaciones, normas y trabajos anteriores, con el propósito de obtener las bases necesarias para lograr los objetivos propuestos, conocer a fondo los fenómenos de formación de hidratos, incrustación y corrosión, y a su vez familiarizarse con el manejo de los equipos que componen el proceso.

3.2 Eficiencia del Monoetilenglicol en presencia de INTAVTM, mediante ensayos de formación de hidratos

En primer lugar se muestra una descripción del equipo que se utilizó para realizar estos ensayos.

3.2.1 Descripción del equipo

Los ensayos se realizaron de acuerdo a protocolo de PDVSA Intevep y a la metodología empleada en el año 2006 por Valberg y Mohammed en sus respectivos estudios. Para ello se utilizó una solución de Agua y Tetrahidrofurano (79% agua y 21% THF) y los inhibidores a evaluar (MEG y INTAVTM).

La solución de H₂O-THF fue empleada, debido a que el Tetrahidrofurano es utilizado como molécula huésped, ya que los hidratos que forman son de estructura tipo sII, la cual es la misma estructura que forman los hidratos de gas natural; además de que permite formar hidratos a presión atmosférica (Valberg, 2006; Mohammed, 2006).

Los ensayos para evaluar la eficiencia de los inhibidores de formación de hidratos en condiciones estáticas se realizaron en celdas de vidrio de seis bocas, con sus respectivos tapones, de doble chaqueta y con una capacidad de 50 mL.

Cada ensayo se realizó por duplicado, conectando en paralelo dos celdas a un baño térmico mediante mangueras que se ajustan con abrazaderas.

También se tuvieron dos termocuplas y dos conductímetros, uno para cada celda, los cuales están conectados a una interfase, que envía los datos a un ordenador donde son almacenados a través de un software. En la Figura 20 se pueden observar las partes anteriormente descritas.

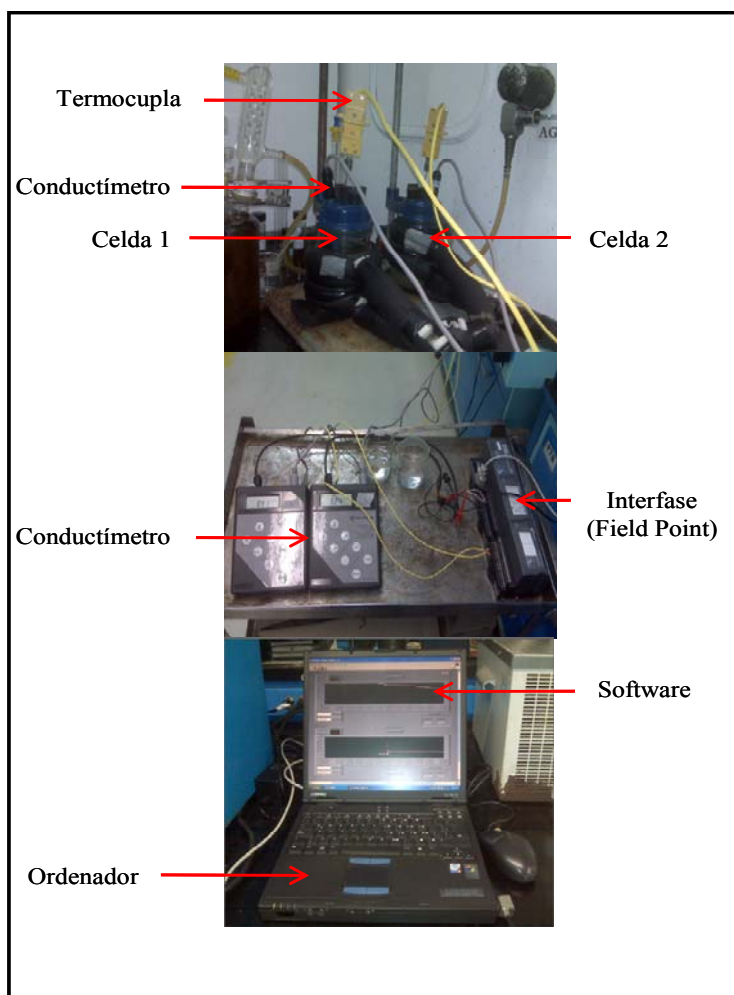


Figura 20. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de formación de hidratos en condiciones estáticas

Se empleó un baño térmico, el cual utilizó una solución de acetona y agua como refrigerante a presión atmosférica, permitiendo alcanzar temperaturas de hasta -15 °C.

3.2.2 Determinación de la eficiencia del monoetilenglicol en presencia de INTAV™

A continuación se presenta la metodología que se utilizó para determinar la eficiencia del Monoetilenglicol en presencia de INTAV™, en condiciones estáticas, permitiendo evaluar la compatibilidad entre los dos productos.

En primer lugar se dosifican la solución de Agua-THF y los inhibidores a evaluar. Luego se tapan las celdas, se colocan las termocuplas y los conductímetros, y se enciende el baño térmico.

Posteriormente, se abre el software que permite hacer un seguimiento a las variables de temperatura y conductividad en ambas celdas, permitiendo estudiar el comportamiento del sistema, ya que en la formación de los hidratos, la temperatura aumenta por ser una reacción exotérmica y la conductividad disminuye por la presencia de un sólido en el sistema.

Una vez que las celdas alcancen una temperatura de 15 °C, se empieza a contar el tiempo de duración del ensayo, el cual es de 2 horas. Este tiempo fue determinado experimentalmente por PDVSA-Intevep en estudios anteriores, donde se encontró que el sistema lograba alcanzar la estabilidad en ese periodo; ellos se basaron en estudios realizados por la Universidad de Noruega (NTNU), para establecer esta metodología experimental. Transcurridas las 2 horas se procede a apagar el baño térmico y a almacenar los datos de temperatura y conductividad, para su posterior análisis. En este instante, se puede corroborar visualmente la eficiencia del inhibidor (en la celda), en este caso Monoetilenglicol (MEG) en presencia de INTAV™; esto también se logra analizando el comportamiento de la temperatura y la conductividad a lo largo del ensayo.

A continuación se presenta la Tabla 3, donde se detallan los ensayos que se realizaron para cumplir con el segundo objetivo propuesto y las concentraciones empleadas de cada inhibidor.

Tabla 3. Ensayos de Formación de Hidratos para determinar la eficiencia del MEG en presencia de INTAV™

| Ensayo | Solución Agua-THF | Monoetilenglicol (MEG) | INTAV™ |
|----------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------|
| Blanco | 50 mL | - | - |
| 10% v/v MEG + INTAV™ | 45 mL | 5 mL | 2000 ppm |
| 20% v/v MEG + INTAV™ | 40 mL | 10 mL | 2000 ppm |
| 30% v/v MEG + INTAV™ | 35 mL | 15 mL | 2000 ppm |
| 40% v/v MEG + INTAV™ | 30 mL | 20 mL | 2000 ppm |
| 50% v/v MEG + INTAV™ | 25 mL | 25 mL | 2000 ppm |

3.3 Eficiencia del INTAV™ en presencia de monoetilenglicol, mediante ensayos de Incrustaciones basados en la norma NACE TM0374

En primer lugar se muestra una descripción del equipo que se utilizó para realizar estos ensayos.

3.3.1 Descripción del Equipo

Los ensayos para evaluar la eficiencia de los inhibidores de incrustación en condiciones estáticas se realizaron en celdas de vidrio, las cuales poseen seis bocas y tienen una capacidad de 1000 mL, son de doble chaqueta, con sus respectivos tapones. Se conectan a un baño térmico dos celdas en paralelo mediante mangueras que se ajustan a las partes del equipo con abrazaderas (Figura 21).

Además, se emplearon dos tubos de dispersión de gas Fritted-glass, los cuales son de vidrio y ajustables a una de las bocas de la celda. Asimismo, se conecta un

condensador a cada celda para evitar la evaporación de las soluciones. El equipo también lo integran dos trampas que garantizan que no haya fuga de gas.

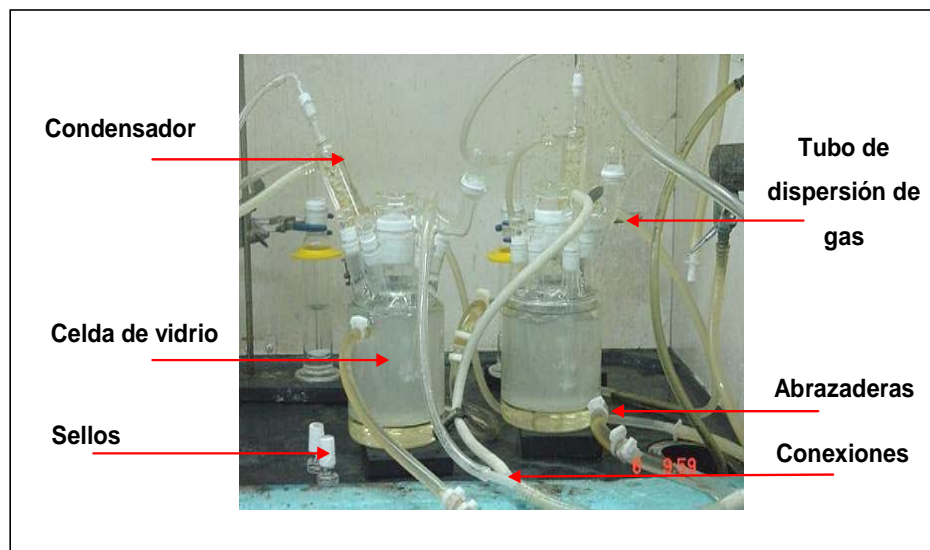


Figura 21. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones en condiciones estáticas

Se utilizaron mezclas de agua sintética y los distintos inhibidores que se desean evaluar, que de acuerdo a los objetivos planteados fueron inicialmente INTAVTM y Monoetilenglicol.

El agua sintética que se empleó es una mezcla de dos soluciones (solución 1 y 2) cuya composición química es establecida por la norma. La solución 1 es rica en iones de Ca^{++} y la solución 2 es la portadora de los iones HCO_3^- . En la Tabla 4 se muestra la composición química de las soluciones.

Tabla 4. Composición química de las aguas sintéticas utilizadas en las pruebas de precipitación de carbonato de calcio según norma NACE TM0374

| Solución 1 | Solución 2 |
|-------------------------------------------------------|---------------------------|
| 12,15 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ | 7,36 g/l NaHCO_3 |
| 3,68 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 33,00 g/l NaCl |
| 33,00 g/l NaCl | - |

*El contenido de calcio en la solución 1 es 3310ppm (Valor estimado por estequiometría)

El baño térmico utilizado, emplea glicerina como líquido de calentamiento, permitiendo mantener la temperatura a 71 °C aproximadamente, igual y constante en ambas celdas. La conexión se realizó usando mangueras de distintas longitudes y abrazaderas para garantizar que no se escape la glicerina al dilatarse las mismas, con el aumento de la temperatura.

3.3.2 Determinación de la Eficiencia del Inhibidor de Incrustación

A continuación se presenta la metodología que se utilizó para determinar la eficiencia del INTAV™ en presencia de Monoetilenglicol, en condiciones estáticas, mediante la norma NACE TM0374.

El ensayo consiste en llenar ambas celdas con 400 mL, primero se le agrega el porcentaje del inhibidor a evaluar y el resto se completa con las soluciones 1 y 2, teniendo en cuenta que se deben dosificar la misma cantidad de ambas soluciones, luego se tapan y se conectan los condensadores para evitar la evaporación.

La solución se satura con CO₂ para garantizar las condiciones de criticidad del ensayo, dicho gas se burbujea mediante tubos de dispersión durante 30 mín a la misma velocidad de inyección en ambas celdas, para asegurar la duplicidad del ensayo.

La solución final (Agua sintética e inhibidor) se expone a una temperatura constante de 71°C por 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo del ensayo se apaga el baño térmico y se procede a filtrar la solución en un lapso no mayor a 2 horas para evitar la redisolución de los carbonatos de calcio precipitados.

El proceso de filtrado se realiza al vacío, utilizando papel de filtro de 0.45µm de diámetro para que los cristales formados no se queden en la solución y así determinar con mayor exactitud la cantidad de calcio que se mantuvo en solución. La determinación de la cantidad de iones en solución se realiza mediante la técnica especificada en la Norma ISO-11885, para luego calcular la eficiencia mediante la Ecuación 7, descrita en el capítulo II.

Los cristales formados fueron estudiados mediante Análisis por difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido, para determinar si la acción de inhibidor afectó la conformación de las redes cristalinas.

A continuación se presenta la Tabla 5, donde se detallan los ensayos que se realizaron para cumplir con el tercer objetivo propuesto y las concentraciones empleadas de cada inhibidor.

Tabla 5. Ensayos de Incrustaciones para determinar la eficiencia de los inhibidores

| Ensayo | Aguas Sintéticas | Monoetilenglicol (MEG) | INTAV™ |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------|
| Blanco | 200 mL c/u | - | - |
| INTAV™ + 10% v/v MEG | 180 mL c/u | 40mL | 2000 ppm |
| INTAV™ + 20% v/v MEG | 160 mL c/u | 80 mL | 2000 ppm |
| INTAV™ + 30% v/v MEG | 140 mL c/u | 120 mL | 2000 ppm |
| INTAV™ + 40% v/v MEG | 120 mL c/u | 160 mL | 2000 ppm |
| INTAV™ + 50% v/v MEG | 100 mL c/u | 200 mL | 2000 ppm |

3.4 Seleccionar la formulación óptima

De acuerdo a los resultados obtenidos tanto en los ensayos de formación de hidratos como de incrustaciones, se seleccionó la formulación que permitió alcanzar las mayores eficiencias en ambos escenarios.

3.5 Potencial corrosivo de la formulación óptima

La evaluación del potencial corrosivo se realizó mediante ensayos de pérdida de peso del metal. En primer lugar se muestra una descripción del equipo que se utilizó para realizar estos ensayos.

3.5.1 Descripción del equipo

Los ensayos de pérdida de peso se realizaron en autoclaves marca Parr de 2 litros y capaces de soportar 13.8 MPa y temperaturas inferiores a 360°C. El calor necesario para suministrarle la temperatura al autoclave es proporcionada por una manta de calentamiento, la cual es regulada por un controlador de temperatura Proporcional Integral Derivativo (PID).

El vaso del autoclave esta acoplado a una tapa (cabezal) mediante dos mordazas que son aseguradas por medio de un anillo de seguridad. En el cabezal se ubica un manómetro analógico con un rango de operación de 0-3000 psig y una apreciación de ± 20 psig, además se encuentran una válvula de entrada y otra de salida del gas.

Asimismo, por el cabezal se introduce un agitador de hasta 800 rpm, el cual es regulado por un controlador.

Por otra parte, las probetas de corrosión, son introducidas en el autoclave, soportadas en un portacupón de teflón de sección circular. En la Figura 22 se muestran las partes del equipo empleado para estos ensayos.

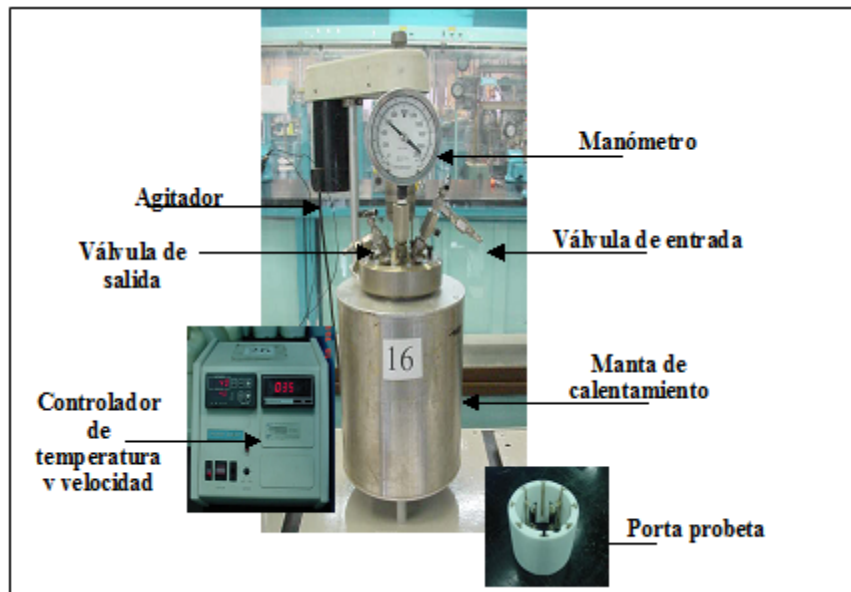


Figura 22. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de corrosión por pérdida de peso

3.5.2 Determinación de la influencia de la formulación óptima sobre la velocidad de corrosión del sistema

A continuación se presenta la metodología que se utilizó para determinar el potencial corrosivo de la mezcla del inhibidor de incrustación y de formación de hidratos.

El método gravimétrico de pérdida de masa es utilizado para evaluar la eficiencia de los inhibidores de corrosión al permitir determinar velocidades de corrosión promedio en un ambiente corrosivo que simula las condiciones de operación en campo.

La realización de los ensayos de pérdida de masa implican: Preparación de las probetas, Montaje del ensayo y Decapado de las probetas.

- Preparación de las probetas

Las probetas de corrosión empleadas están hechas a base de acero al carbono API 5L X65, siendo este tipo de metal recomendado para la construcción de tuberías y líneas de transmisión de gas en las industrias costa afuera, según el American Petroleum Institute (API).

El diseño de las probetas empleadas se muestra en la Figura 23, las dimensiones son un promedio ya que pueden variar como consecuencia de su procesamiento. Para cada ensayo se preparan cuatro probetas con las especificaciones dadas.

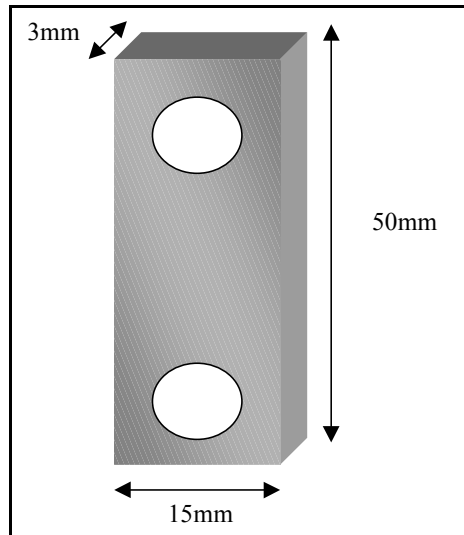


Figura 23. Diseño de las probetas empleadas en los ensayos gravimétricos

La preparación de las probetas involucra lavarlas con un solvente, en este caso se empleó nafta, para remover la grasa que emplea el fabricante para preservarlas. Luego se desbasta la superficie utilizando papel abrasivo.

El desbastado debe hacerse comenzando por un papel abrasivo número Grit capaz de eliminar las marcas producidas por la rectificación e ir aumentando el número de Grit hasta realizar un acabado superficial con papel de Grit 600, es decir, desbastar con 280, 320, 400 hasta 600 Grit.

Luego del desbastado se deben lavar las probetas con acetona y secarlas con aire comprimido, para luego identificarlas mediante troquelado con un código numérico. Seguidamente se deben tomar las dimensiones de la probeta (largo, ancho, espesor y diámetro de los agujeros), así como su peso inicial.

En la Figura 24 se muestra en forma esquemática el proceso de preparación de las probetas.

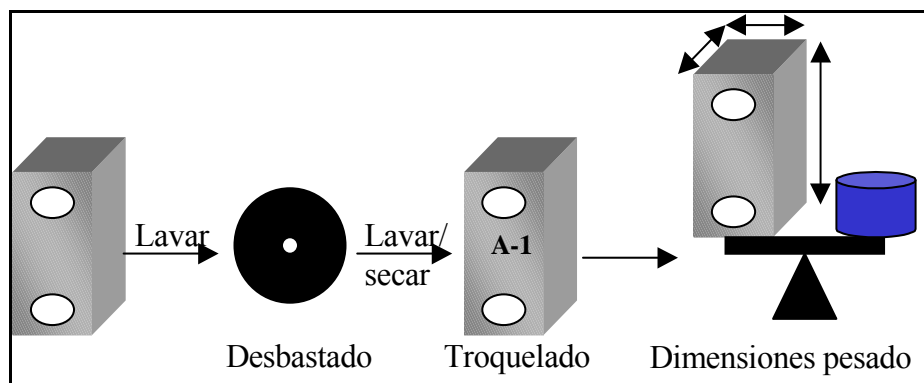


Figura 24. Esquema de preparación de las probetas

- Montaje del ensayo

Se prepara un litro de solución de NaCl al 3.5% y se vierte en el autoclave donde se introducirán los cupones soportadas en el portaprobeta. Seguidamente, se agrega la cantidad de inhibidor que se desea estudiar y se ajusta el cabezal mediante las mordazas y el anillo de seguridad.

Se inyectan los gases que se van a evaluar, en este caso CO_2 y se fija mediante los controladores respectivos la temperatura, la presión y las revoluciones por minuto (rpm) a las cuales se llevara a cabo la experiencia, la cual tiene un período de duración de 7 días (168horas). La presión y la temperatura a las cuales se van a evaluar los inhibidores corresponden a un promedio del valor de estas variables en los pozos dragón y patao, localizados en el Estado Sucre alrededor de 40 Km del norte de la península de Paria y se pueden observar en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de los ensayos de pérdida de peso

| Condiciones del ensayo | |
|----------------------------------|-----------|
| Temperatura | 120 °F |
| Presión Total | 1500 psig |
| Presión Parcial de CO_2 | 15 psig |
| Tiempo | 120 horas |
| Revoluciones | 150 rpm |

- Decapado de las probetas

Transcurrido el tiempo del ensayo se procede a desmontar el equipo para luego decapar las probetas.

La remoción de los productos de corrosión se realiza empleando una solución Clarke, para lo cual se debe previamente determinar el tiempo óptimo de exposición mediante la obtención de una curva de decapado, como la que se presentada a continuación en la Figura 25.

El tiempo de permanencia de la probeta en la solución va a depender del producto de corrosión formado, sin embargo, para el tipo de corrosión en estudio se tiene que el tiempo óptimo es aproximadamente 5 segundos, según la norma ASTM G1.

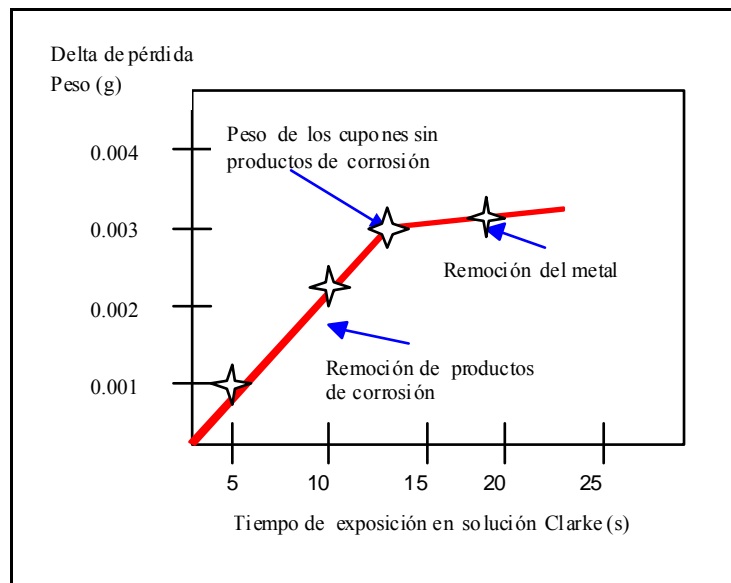


Figura 25. Curva de decapado de probetas de acero API 5L

Culminado el tiempo de decapado, se saca la probeta de la solución, se lava con agua y acetona y se seca con aire frío. Se retiran los productos de corrosión borrando la superficie con una goma especial. Se sumergen las probetas en acetona, luego se pesan y se hace la curva de decapado hasta que se observe el cambio de pendiente, lo que indica que ya se han removido todos los productos de corrosión.

3.5.3 Determinación de la eficiencia de los inhibidores de corrosión

De acuerdo a las normas ASTM G1 y NACE RP-0775, la velocidad de corrosión promedio de un material metálico, puede determinarse por la técnica de pérdida de peso utilizando la Ecuación 11.

$$V_{corr} = \frac{3,45 \times 10^6 (M_i - M_f)}{A * \rho * t} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

V_{corr} : Velocidad de corrosión (mpy)

$M_i - M_f$: Masa perdida (g)

A: Área expuesta (cm²)

t: Tiempo de exposición (horas)

ρ : Densidad del material (g/cm³)

Es importante señalar que la reproducibilidad de los resultados obtenidos por la técnica de pérdida de peso, es muy sensible a los procedimientos de preparación y limpieza de los cupones, y en consecuencia, diferencias pequeñas en el peso pueden causar cambios significativos en los valores de velocidad de corrosión.

Por otra parte, la eficiencia de los inhibidores se determina considerando la velocidad de corrosión obtenida para el material sin añadir el inhibidor al medio de ensayo (V_{Blanco}) y en presencia de éste ($V_{Inhibidor}$). Matemáticamente la eficiencia del inhibidor, expresada en porcentaje, se define mediante la Ecuación 12.

$$Eficiencia (\%) = \frac{V_{Blanco} - V_{Inhibidor}}{V_{Blanco}} \times 100 \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:

V_{Blanco} : Velocidad de corrosión obtenida bajo condiciones no inhibidas (sin inhibidor).

$V_{\text{Inhibidor}}$: Velocidad de corrosión obtenida al utilizar una dosis específica del inhibidor bajo estudio.

3.6 Caracterizar física y químicamente los cupones de acero API 5L X65 antes y después de realizados los ensayos de corrosión

Dicha caracterización se realizó de manera visual, utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, para analizar las superficies de los cupones decapados antes y después de los ensayos. La caracterización química se realizó a través de un análisis elemental a los productos de corrosión adheridos a las superficies de los cupones, para identificar los elementos presentes, utilizando la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las experiencias realizadas para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo especial de grado y su respectiva discusión.

El desarrollo de la primera actividad consistió en la evaluación del comportamiento del monoetilenglicol en sistemas de hidratos de tetrahidrofurano, así como también se evaluó al INTAV™ en ensayos de incrustaciones basados en la norma NACE TM0374. En este sentido, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

4.1 Comportamiento del sistema Agua-Tetrahidrofurano, en ausencia de tratamientos químicos

Antes de evaluar el monoetilenglicol (MEG) en sistemas de hidratos de tetrahidrofurano, es necesario conocer el comportamiento que posee dicho sistema en ausencia de tratamientos químicos (blanco), el cual servirá como referencia para los ensayos de formación de hidratos posteriores. Cabe destacar que todos los ensayos se llevaron a cabo a presión atmosférica, y a temperaturas menores de 15°C.

A continuación en la Figura 26, se muestran los resultados obtenidos.

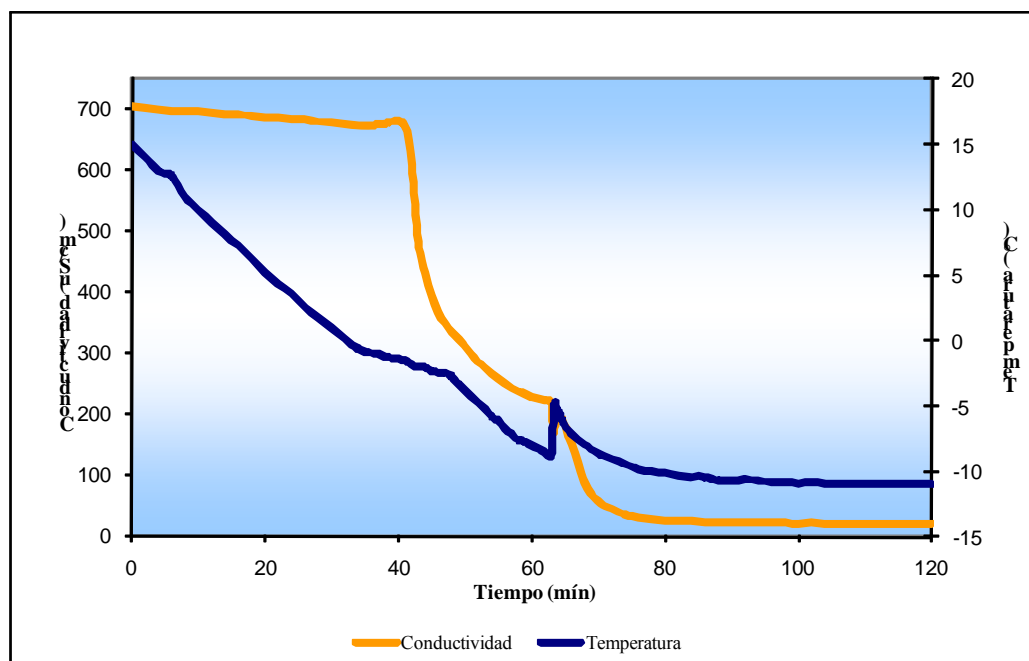


Figura 26. Comportamiento del sistema de formación de hidratos en ausencia de tratamiento químico

En la Figura 26 se muestra el comportamiento de la conductividad y la temperatura en función del tiempo para un sistema en ausencia de inhibidores (blanco). Estas variables permiten describir el proceso de formación de hidratos, debido a que la presencia de dichos sólidos en solución disminuye considerablemente la conductividad del sistema, conociendo como conductividad, la capacidad que tienen los iones en solución para movilizarse. Adicionalmente, la temperatura es otra variable que permite estudiar el comportamiento de formación de los hidratos, debido a que la reacción de formación de estos sólidos es exotérmica, por lo cual un aumento de temperatura indica la formación de los mismos.

Inicialmente, se observa (Figura 26) que la conductividad permanece constante, mientras que la temperatura va disminuyendo continuamente, estos comportamientos se mantienen hasta los 40 mín aproximadamente, una vez alcanzada la temperatura de -2°C , se evidencia una caída brusca en la conductividad del sistema, mientras que la temperatura cambia su comportamiento por el calor generado en la reacción de formación de los hidratos. Posteriormente, a los 65mín del experimento se observa un

aumento en la temperatura del sistema junto con otra disminución en la conductividad, completándose así la etapa de formación del hidrato, hasta alcanzar la estabilidad del sistema con valores de conductividad muy cercanos a cero.

Con este ensayo se muestra el comportamiento de las variables termodinámicas en el proceso de formación de hidratos de tetrahidrofurano en ausencia de inhibidores (blanco), además se evidencia que la formación de estos sólidos ocurre aproximadamente a los con 40 min a una temperatura de -2°C .

Una vez descrita la conducta del sistema en ausencia de tratamientos químicos, se procedió a evaluar el comportamiento del monoetilenglicol en dicho sistema.

4.2 Eficiencia del Monoetilenglicol como inhibidor de formación de hidratos

El monoetilenglicol es un inhibidor de hidratos termodinámico muy utilizado comercialmente, es por ello que se empleó este producto como supresor de la formación de dichos sólidos en esta investigación.

Para la evaluación del comportamiento de este inhibidor en sistemas de agua y tetrahidrofurano, se llevaron a cabo una serie de ensayos, empleando diferentes concentraciones de MEG, las cuales son expresadas en porcentajes volumétricos, siendo el volumen total de la celda 50mL. A continuación, se mostraran los resultados obtenidos en dichos ensayos en la Figura 27.

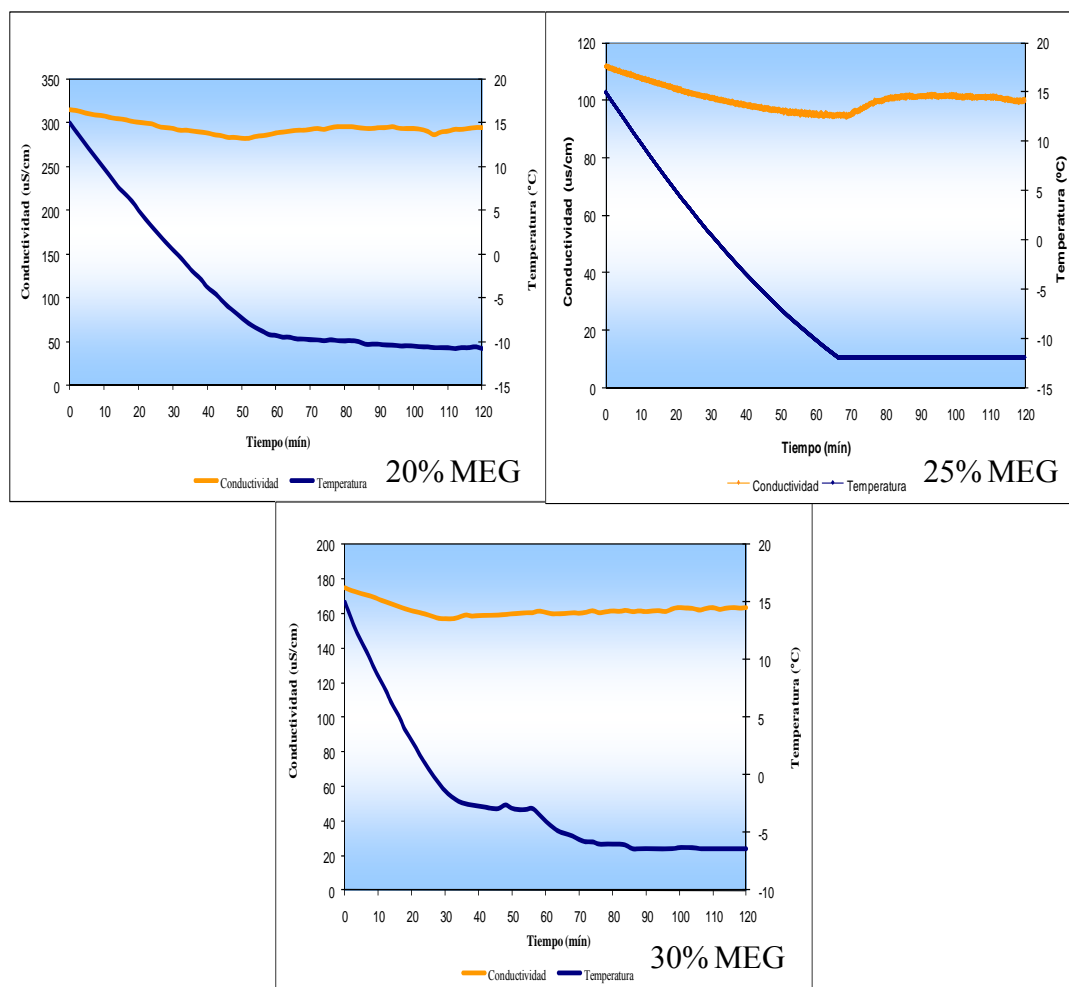


Figura 27. Eficiencia de 20, 25 y 30% en volumen de Monoetilenglicol.

En la Figura 27 se muestra el comportamiento de la conductividad y la temperatura en función del tiempo, de un sistema en presencia de 10, 12,5 y 15mL en volumen de monoetilenglicol, los cuales representan 20, 25 y 30% del volumen total de la celda.

Como se puede observar (Figura 27) no hubo ninguna formación de hidratos de tetrahydrofurano en los sistemas evaluados, debido a que la temperatura, en los 3 casos disminuye continuamente hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, y a su vez la conductividad también decrece levemente para luego estabilizarse en valores relativamente constantes, ya que los iones van perdiendo su movilidad con el descenso de la temperatura.

Comparando el comportamiento del sistema en presencia de 20, 25 y 30% v/v de MEG, con el obtenido en el blanco (Figura 26), se puede corroborar que el MEG actúa como inhibidor termodinámico, ya que no se evidencia un descenso brusco en la conductividad, así como también, la temperatura no aumenta como consecuencia de la reacción exotérmica que produce la formación de hidratos.

Como el monoetilenglicol es un inhibidor termodinámico, se espera que su presencia desplace la curva de formación de hidratos a temperaturas menores, hecho que se evidencia debido a que la temperatura de formación de dichos sólidos en el blanco fue de -2°C , mientras que en los sistemas evaluados en presencia de MEG, se alcanzaron valores de -13°C y no se observó ninguna formación de hidratos.

En algunos casos las curvas presentan pequeñas fluctuaciones, esto se debe a que el sistema esta en estado metaestable, por lo tanto, cualquier perturbación que ocurra se verá reflejada en los comportamientos de estas variables.

Una vez estudiado el comportamiento del monoetilenglicol en sistemas de hidratos de tetrahidrofurano, se procedió a evaluar la eficiencia del INTAVTM como inhibidor de incrustación.

4.3 Eficiencia del INTAVTM como inhibidor de incrustaciones

Los ensayos de incrustaciones se llevaron a cabo a presiones atmosféricas, a una temperatura de 71°C y con una duración de 24 horas, condiciones establecidas por la norma NACE TM0374.

Para este ensayo se utilizaron 2000ppm de INTAVTM (dosis recomendada), ya que esta concentración permitió alcanzar mayores eficiencias en estudios anteriores (*Mata, 2007*). Los cálculos realizados para obtener éstos resultados se encuentran en el Apéndice A.

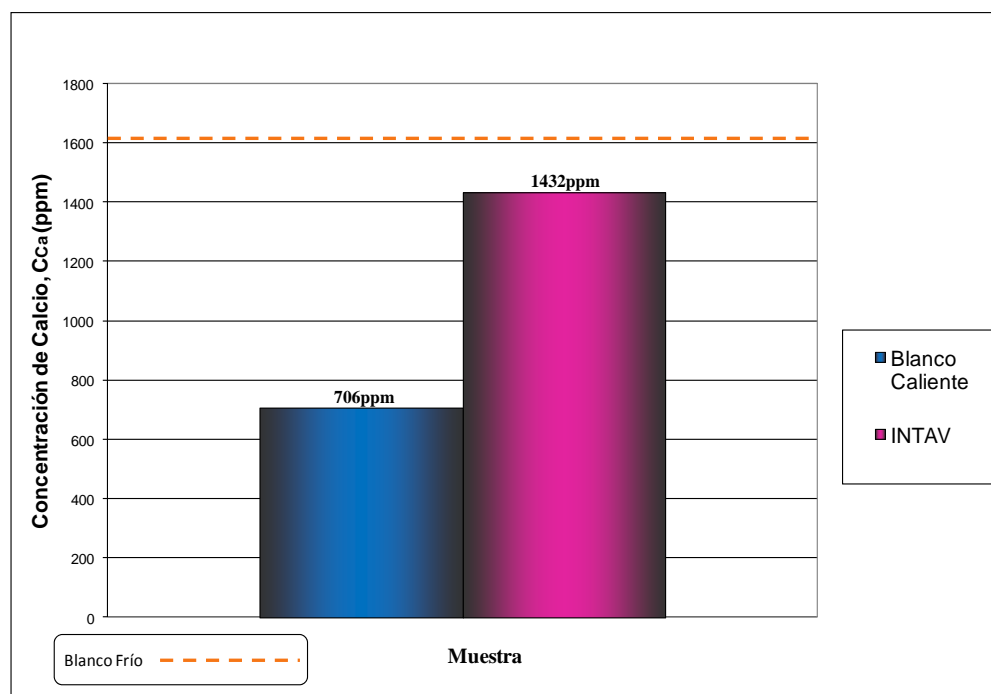


Figura 28. Eficiencia de 2000 ppm de INTAV™

En la Figura 28 se observa la concentración de calcio presente en el blanco caliente y en la muestra con INTAV™. La línea punteada de color naranja representa la cantidad total de calcio que se suministra inicialmente al sistema (blanco frío), la cual es aproximadamente de 1620 ppm. Mientras que el blanco caliente representa la cantidad de calcio en solución, luego de ser sometido al efecto de la temperatura durante 24 horas en ausencia de inhibidores. Estas variables definen la eficiencia de los tratamientos químicos evaluados, ya que mientras más cantidad de calcio se encuentre presente en el sistema luego de culminado el ensayo, el tratamiento químico (inhibidor) será más eficiente, debido a que retiene la mayor cantidad de calcio en solución, evitando así su precipitación.

Como se puede observar (Figura 28), el INTAV™ logra retener aproximadamente 1432 ppm de calcio en solución, siendo esta concentración muy cercana a la del blanco frío, confirmando así su excelencia como inhibidor de incrustaciones, con una eficiencia del 79% (Ecuación 7). Obteniendo una eficiencia alta, debido a que las condiciones a las cuales se evaluó este inhibidor (norma NACE TM0374) fueron bastante críticas, ya que el agua sintética utilizada se encuentra saturada de calcio, lo

cual permitió evaluar mejor la eficiencia del producto. En estudios anteriores fue demostrada la gran eficiencia del INTAV™ en comparación con los productos comerciales (*Castillo, 2005*).

Una vez estudiada la eficiencia del inhibidor de hidratos (monoetilenglicol) y el inhibidor de incrustación (INTAV™), se llevó a cabo la evaluación de la compatibilidad entre ambos productos en los distintos escenarios.

4.4 Eficiencia del Monoetilenglicol en presencia de INTAV™

Para determinar la eficiencia del monoetilenglicol en presencia de INTAV™ se realizaron 5 ensayos, variando la concentración de monoetilenglicol desde 10 a 50% v/v, en presencia de 2000ppm de INTAV™.

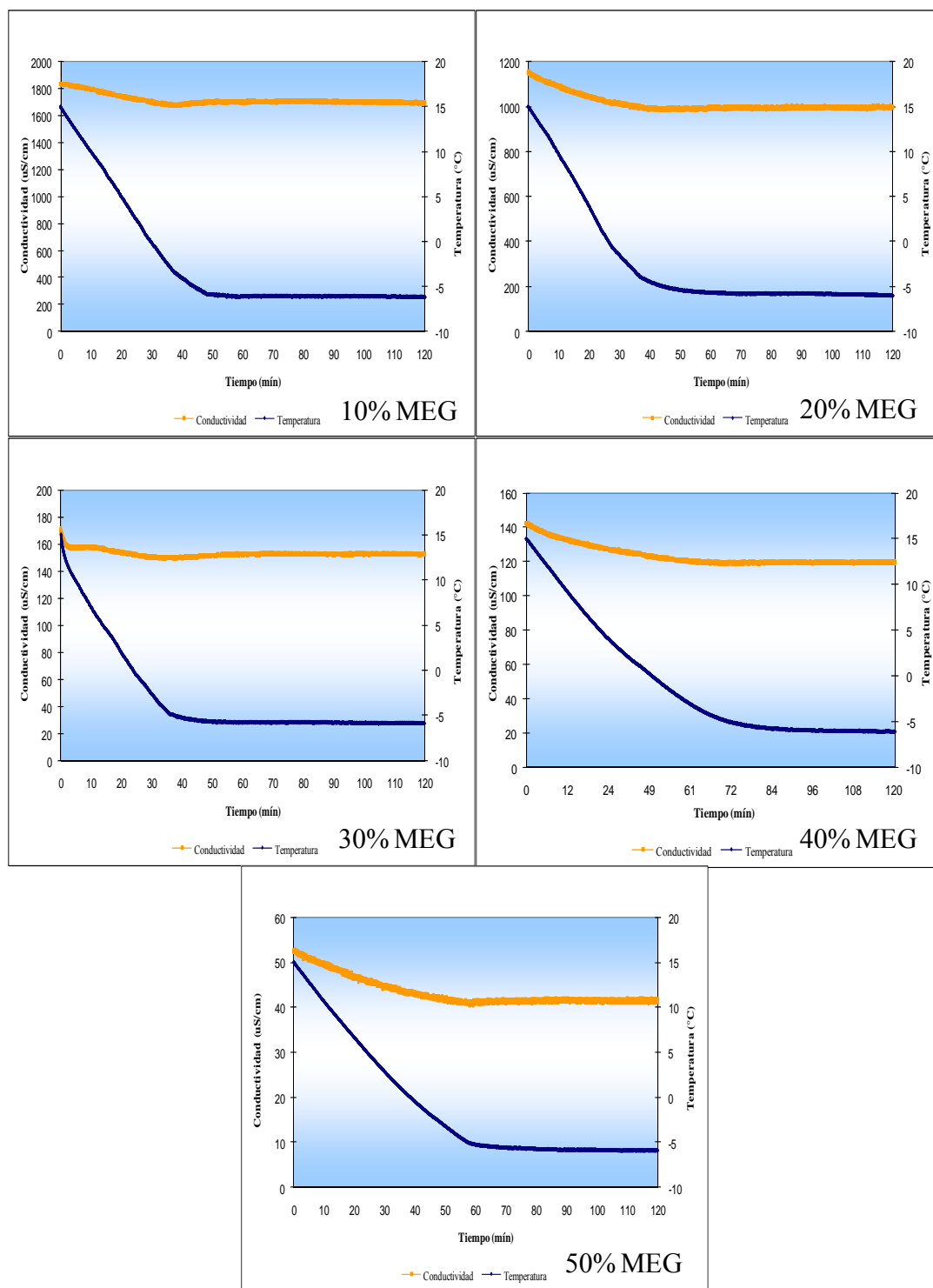


Figura 29. Eficiencia de 10, 20, 30, 40 y 50% de Monoetilenglicol en presencia de 2000ppm de INTAV™

En la Figura 29, se muestra el comportamiento del sistema de agua y tetrahidrofurano en presencia de 2000ppm de INTAVTM y 10, 20, 30, 40 y 50% de monoetilenglicol. Se puede observar (Figura 29) que no ocurrió formación de hidratos en los sistemas evaluados, ya que no existe ningún aumento en la temperatura, ni una disminución brusca en la conductividad, por el contrario, los comportamientos que describieron estas variables fueron constantes.

Es evidente que el INTAVTM no afectó la eficiencia del monoetilenglicol como inhibidor de hidratos, debido a que las curvas de temperatura y conductividad obtenidas son muy parecidas a las mostradas en la Figura 27. Una vez más se observa el comportamiento de inhibidor termodinámico del MEG, debido a que desplazó la curva de formación de hidratos, ya que se alcanzaron temperaturas de -7°C y no se evidenció la presencia de ningún sólido en el sistema, en comparación con el blanco donde la formación se originó a los -2°C aproximadamente.

Una vez estudiada la eficiencia del MEG en presencia de INTAVTM mediante ensayos de formación de hidratos de tetrahidrofurano, se procedió a evaluar la eficiencia del INTAVTM en presencia de MEG mediante ensayos de incrustaciones basados en la norma NACE TM0374.

4.5 Eficiencia del INTAVTM en presencia de Monoetilenglicol

Para evaluar la eficiencia del INTAVTM en presencia de Monoetilenglicol se realizaron ensayos de incrustaciones de acuerdo a la Norma NACE TM0374, donde se empleó la dosis óptima de INTAVTM, la cual es de 2000ppm, esto en presencia de diferentes concentraciones de Monoetilenglicol, las cuales van desde 10 hasta 50% en volumen.

En la Figura 30, se pueden observar los resultados obtenidos en estas experiencias, y los cálculos realizados se encuentran en el Apéndice A.

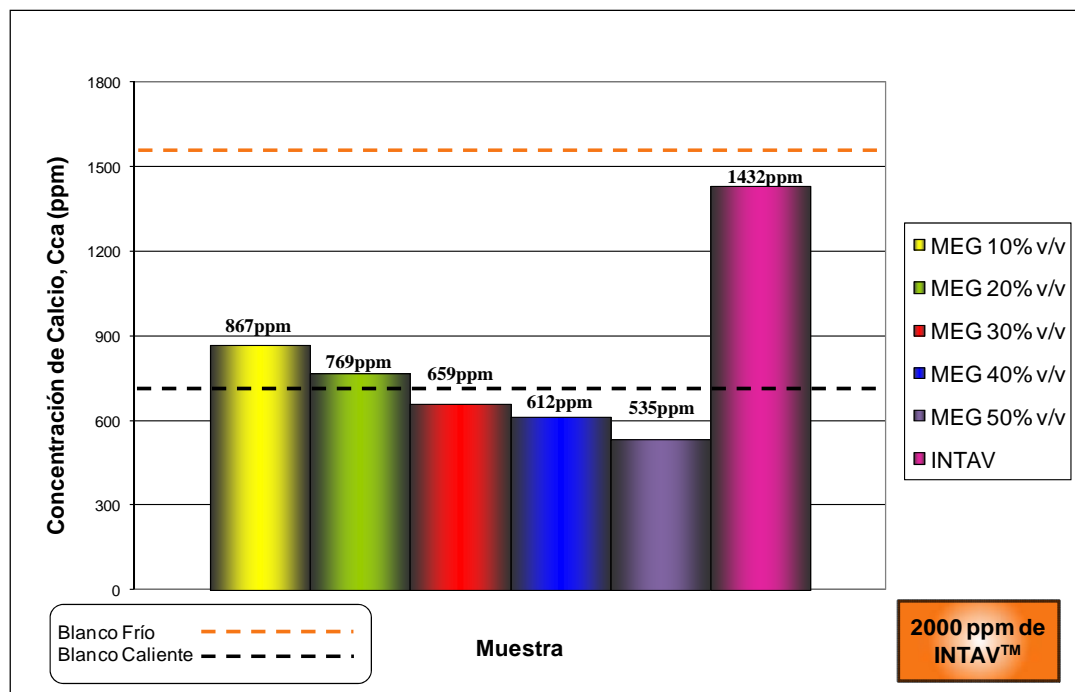


Figura 30. INTAV™ en presencia de Monoetilenglicol

En la Figura 30, se observa la concentración de calcio presente en cada una de las muestras evaluadas. Una vez más, el umbral de eficiencia estará definido por las concentraciones del blanco frío y el blanco caliente, representados por las líneas punteadas naranja y negra respectivamente. Mientras la concentración de calcio presente en la muestra esté más cercana a la concentración del blanco frío, tendrá mayor porcentaje de eficiencia el tratamiento que se está evaluando en ese caso, ya que se encuentra mayor cantidad de calcio en solución.

Al analizar la Figura 30, se puede apreciar que a medida que la concentración de monoetilenglicol aumenta, la cantidad de calcio en solución se hace menor, indicando que el MEG promueve la precipitación del calcio en el sistema, disminuyendo drásticamente la eficiencia del INTAV™. A partir de 20%v/v de MEG, la cantidad de calcio se encuentra por debajo de la concentración de calcio del blanco caliente, disminuyendo considerablemente la eficiencia del inhibidor de incrustación (79%).

En la Figura 31, se muestra a detalle la tendencia de estos resultados, ya que se observa el comportamiento de los mismos a través de la relación de precipitación

(cantidad de calcio en la muestra entre la cantidad de calcio en el blanco caliente) en función de la variación del pH y la concentración de MEG en la muestra.

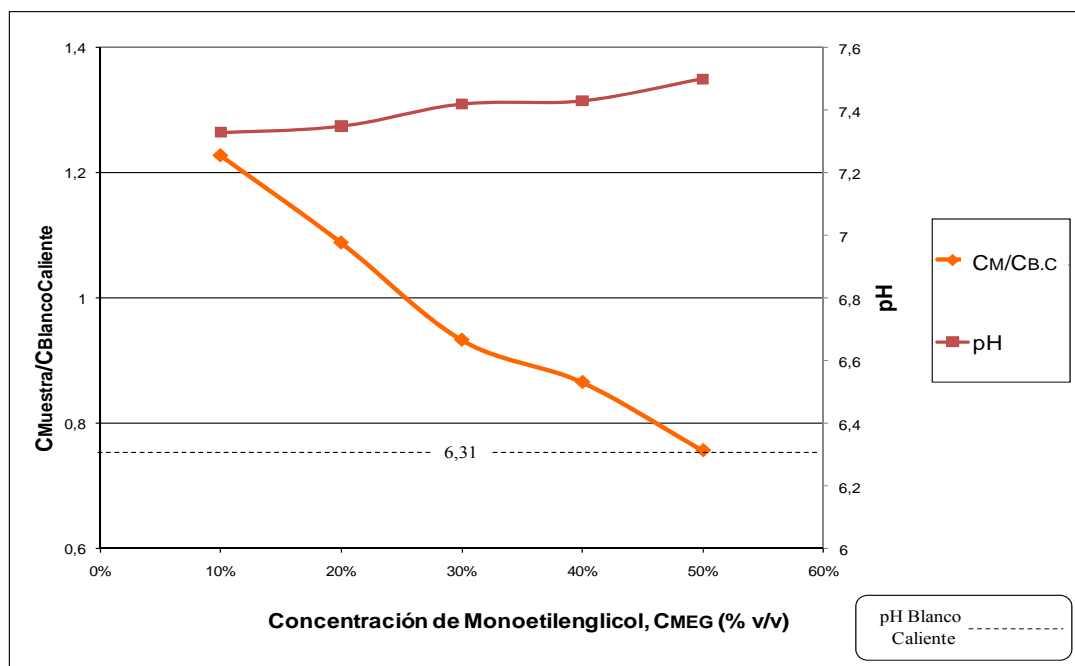


Figura 31. Relación de precipitación ($C_M/C_{B,C}$) en función de la variación de pH y la concentración monoetilenglicol

La relación $C_M/C_{B,C}$, representa la cantidad de calcio del sistema en presencia de 2000ppm de INTAVTM y distintas concentraciones de MEG, que van desde 10% hasta 50%, entre la concentración de calcio en el blanco caliente, siendo esta última un valor constante igual a 720ppm. En este sentido, cuando la relación $C_M/C_{B,C}$ es mayor a 1, indica que el sistema presentó una cierta inhibición de la precipitación del CaCO_3 , la eficiencia obtenida dependerá de que tan alta sea la cantidad de calcio en la muestra. Por su parte, si esta relación es menor a 1, significa que la concentración de MEG promovió la formación de incrustaciones, debido a que es la única variable en cuestión. Y por último, si $C_M/C_{B,C}$ es igual a 1, significa que el sistema evaluado no presentó ninguna variación con respecto al blanco caliente, por lo que el tratamiento no se considerará ni inhibidor ni promotor de la formación de precipitados de CaCO_3 .

Seguidamente, se observa (Figura 31) que la relación $C_M/C_{B,C}$ muestra una tendencia decreciente a medida que aumenta la concentración de MEG en el sistema, este

comportamiento indica que la presencia de este inhibidor disminuyó la eficiencia del INTAVTM, provocando aumentos en la cantidad de precipitaciones, lo cual se debe a los cambios en el pH de las muestras, cuyos valores están alrededor de 7,4 y se ven desplazados en una unidad con respecto al pH del blanco caliente (6,31) como consecuencia de la presencia de MEG, cuyo pH es igual a 8.

Finalmente, se evidenció que la solubilidad del CaCO₃ se ve afectada por el cambio de pH, lo cual coincide con estudios realizados anteriormente, donde se encontró que por cada aumento de unidad de pH la solubilidad del CaCO₃ se reducirá en 2 órdenes de magnitud (*Sandengen, 2007*).

En base a los resultados obtenidos, se evidencia que a pesar de que cada inhibidor es eficiente en su desempeño, cuando se evaluó su compatibilidad, se observó que no existe sinergia entre ellos, ya que el monoetilenglicol afectó considerablemente el desempeño del INTAVTM como anti-incrustante.

Este trabajo tiene por finalidad formular un tratamiento químico multifuncional que esté orientado a las nuevas tendencias de tratamientos químicos verdes, es decir, no contaminantes. Como consecuencia de la incompatibilidad entre el INTAVTM y el MEG, y basándose en la biotecnología, fue necesario mantener al INTAVTM como inhibidor de incrustaciones y emplear un nuevo inhibidor de hidratos, buscando así su compatibilidad con el INTAVTM. Es por ello, que se evaluó un producto natural como inhibidor de formación de hidratos, el cual será denominado Inhibidor A.

4.6 Inhibidor A con supresor de la formación de hidratos

Como aporte de este trabajo de investigación y con la finalidad de buscar una solución a la problemática en las instalaciones costa afuera, se evaluará un compuesto natural, biodegradable, el cual será denominado Inhibidor A.

Para la realización de estos ensayos se evaluaron concentraciones de 10, 15 y 20% en volumen del inhibidor A.

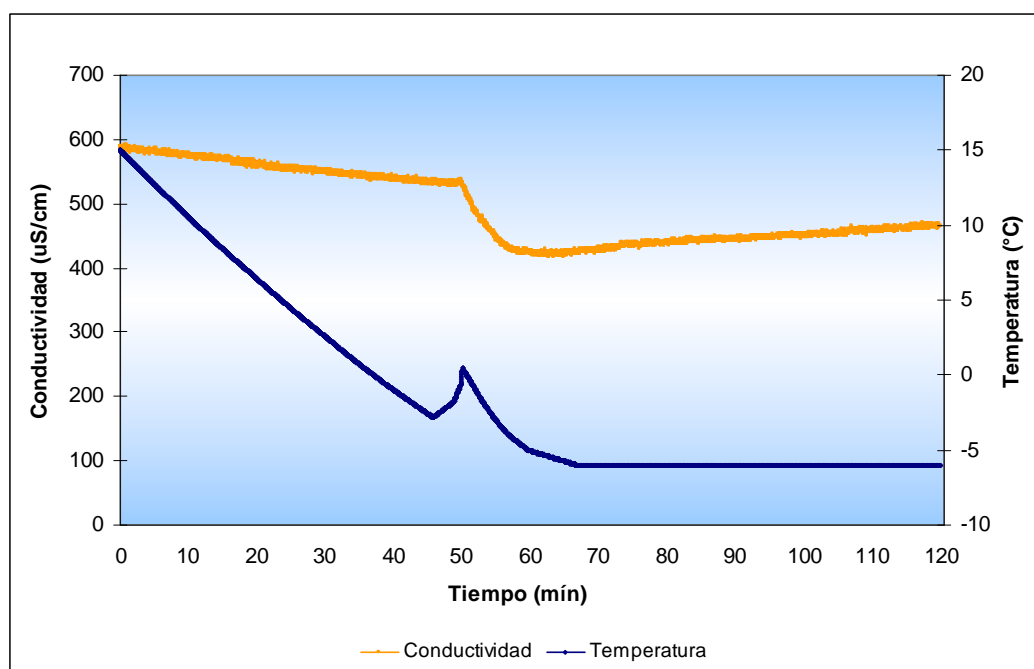


Figura 32. Eficiencia de 10% en volumen de Inhibidor A

Se puede apreciar, en la Figura 32, que al igual que en el blanco (Figura 26), con 10% v/v de Inhibidor A, hubo formación de hidratos, ya que la curva de temperatura presentó un aumento repentino y al mismo tiempo la conductividad cayó drásticamente, dichos comportamientos evidencian la presencia de sólidos en el sistema. En base a estos resultados se puede decir que el Inhibidor A, a esa concentración, no presenta ninguna eficiencia como supresor de hidratos. Por esta razón se procedió a evaluar una concentración mayor, para estudiar su comportamiento.

A continuación se presenta la evaluación del Inhibidor A, a mayores concentraciones (Figura 33).

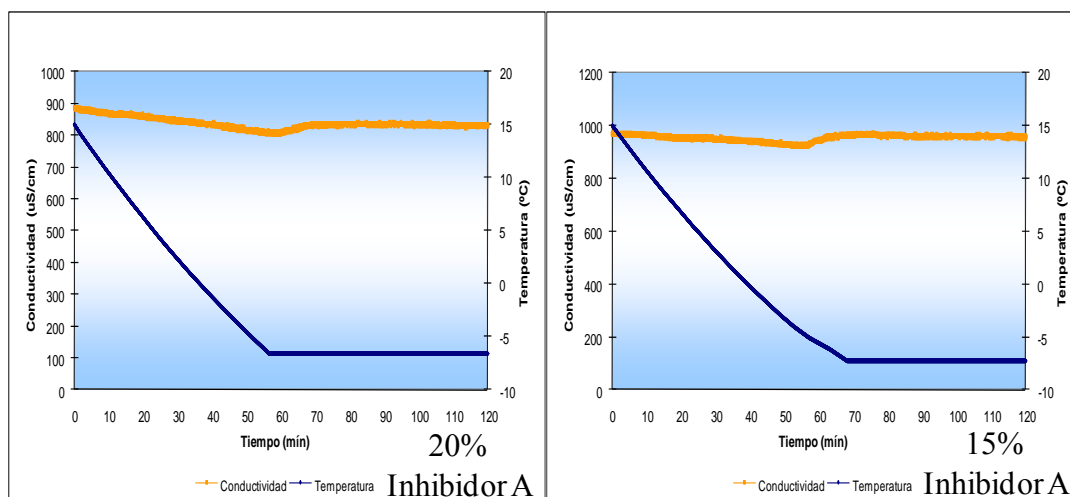


Figura 33. Eficiencia de 20 y 15% en volumen de Acibar

En el lado izquierdo de la Figura 33, se muestra el comportamiento de 20%v/v del Inhibidor A, observando la alta eficiencia que presenta este producto a esa concentración para la inhibición de formación de hidratos. Durante la realización de este ensayo, no se observó una disminución en la conductividad, el cual, es un comportamiento característico de la formación de sólidos en el sistema. De igual forma la temperatura fue disminuyendo gradualmente hasta alcanzar la estabilidad, y en ningún momento existió un aumento en la misma.

El Inhibidor A, a la concentración de 10% v/v, no presentó ninguna eficiencia (Figura 26), mientras que a la concentración de 20% mostró una alta efectividad al suprimir la formación de hidratos, es por ello que en busca de optimizar la concentración a emplear, se evaluó una concentración intermedia, la cual fue de 15%v/v y los resultados obtenidos en este ensayo se observan en el lado derecho de la Figura 33. Nuevamente, el Inhibidor A presentó una gran eficiencia al no permitir la formación de dichos sólidos en el sistema a la concentración de 15%v/v, mostrando el mismo comportamiento obtenido con la concentración de 20%v/v.

Comparando el comportamiento del sistema empleando el Inhibidor A (Figura 33), como supresor de hidratos y el obtenido en presencia de MEG (Figura 27), se evidencia la gran similitud existente entre ellos, lo que permite clasificar a este nuevo producto como un inhibidor termodinámico.

Una vez certificadas las bondades que presenta el Inhibidor A como supresor de la formación de hidratos, se llevó a cabo la evaluación de distintas concentraciones de este producto en presencia de INTAVTM en ambos escenarios, para así determinar si existe sinergia entre ellos, y a su vez, conocer si a través de dicha formulación, se puede mitigar la formación de hidratos y de incrustaciones.

A continuación en la Tabla 7, se muestran los ensayos propuestos para determinar la compatibilidad y la eficiencia de diferentes formulaciones de Inhibidor A en presencia de INTAVTM en ambos escenarios, basados en la concentración de 15% en volumen, la cual es la óptima para suprimir la formación de hidratos.

Tabla 7. Ensayos para determinar la formulación óptima Inhibidor A - INTAVTM

| Ensayo | | 7,5% Inhibidor A + 7,5% INTAV TM | 10% Inhibidor A + 5% INTAV TM | 5% Inhibidor A + 10% INTAV TM |
|-----------------------|---------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| Hidratos | Inhibidor A | 3,75 mL | 5 mL | 2,5 mL |
| | INTAV TM | 3,75 mL | 2,5 mL | 5 mL |
| Incrustaciones | Inhibidor A | 30 mL | 40 mL | 20 mL |
| | INTAV TM | 30 mL | 20 mL | 40 mL |

Una vez definidos los ensayos a realizar, se exponen los resultados obtenidos en las experiencias de formación de hidratos.

4.7 Eficiencia del Inhibidor A en presencia de INTAVTM en ensayos de formación de hidratos

En la Figura 34 se muestran los comportamientos del sistema, obtenidos ante la presencia de distintas formulaciones de Inhibidor A e INTAVTM.

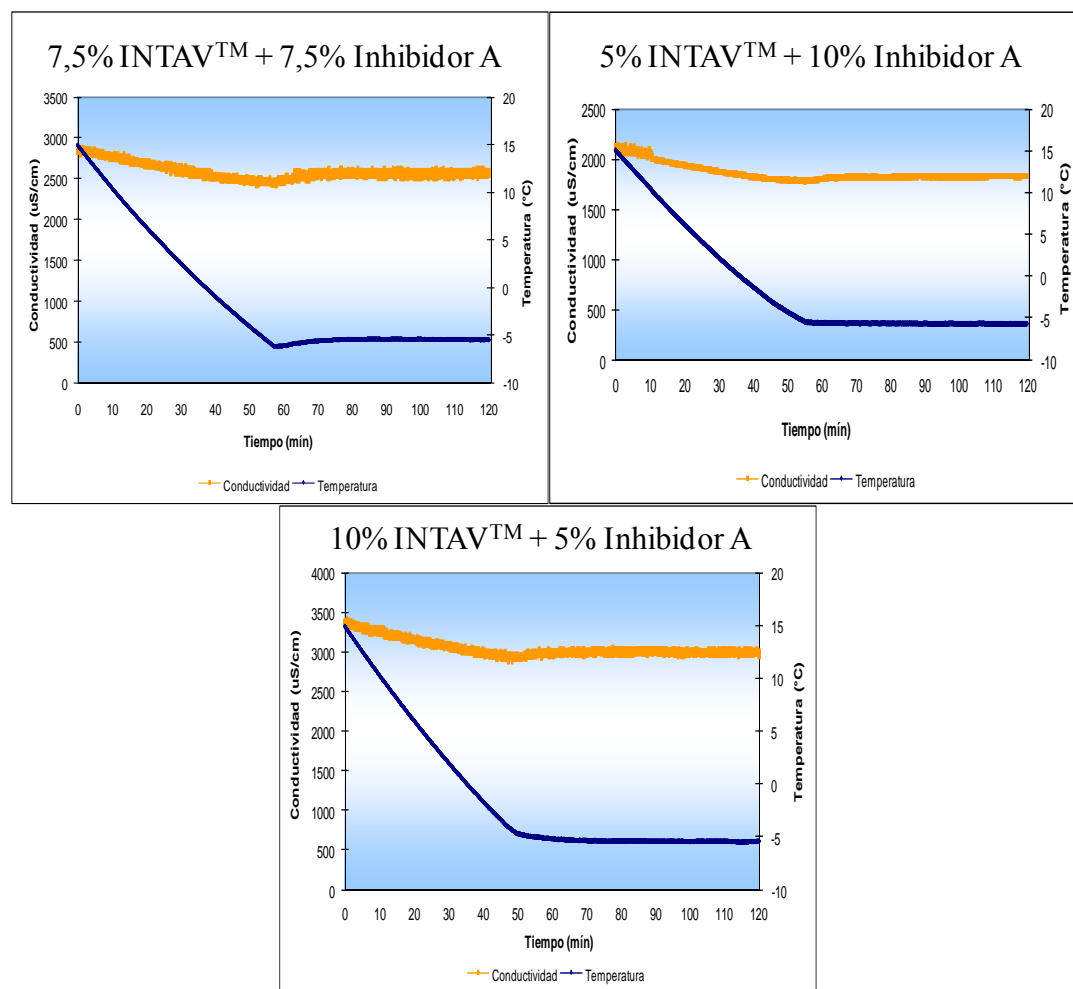


Figura 34. Eficiencia de formulaciones del inhibidor A y el INTAV™ como supresores de hidratos

En la Figura 34 se muestran los resultados obtenidos en las distintas formulaciones, evidenciándose el mismo comportamiento en cada uno de los casos, ya que la temperatura disminuyó gradualmente hasta estabilizarse en valores cercanos a los -6°C , mientras que la conductividad cayó levemente (esto como consecuencia de la pérdida de movilidad de los iones debido a la disminución de la temperatura), para finalmente estabilizarse. En todos los casos se evidencia claramente la ausencia de formación de hidratos de tetrahydrofurano, debido a que no se observó un descenso brusco en la conductividad, ni un aumento en la temperatura del sistema.

Una vez más la temperatura y la conductividad presentan el mismo comportamiento obtenido en presencia de MEG, lo cual indicó, que dichas formulaciones actuaron como inhibidores termodinámicos.

En este caso, al estudiarse el comportamiento del sistema en presencia de las diferentes formulaciones propuestas en la Tabla 11, se procedió a evaluarlas en ensayos de incrustaciones.

4.8 Eficiencia del INTAV™ en presencia del Inhibidor A en ensayos de incrustaciones

A continuación, en la Figura 35 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de incrustación, para las formulaciones 7,5% INTAV™ más 7,5% Inhibidor A, 5% INTAV™ más 10% Inhibidor A y 10% INTAV™ más 5% Inhibidor A; y los cálculos realizados se encuentran en el Apéndice A.

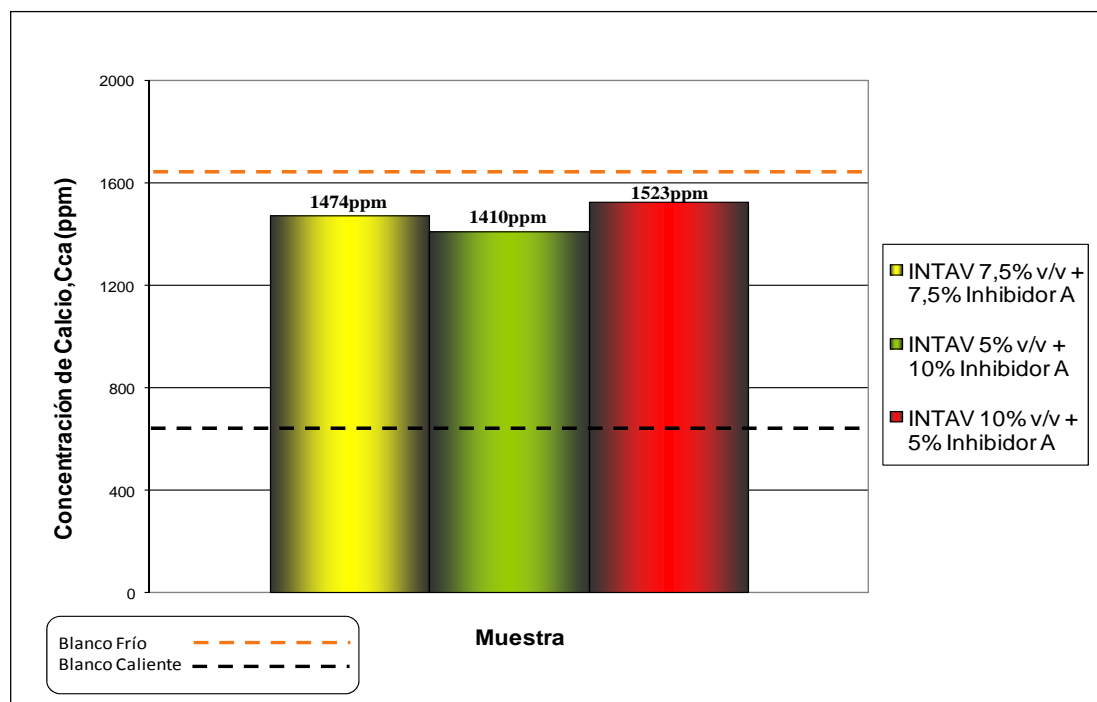


Figura 35. Eficiencia de formulaciones del inhibidor A y el INTAV™ como anti-incrustantes

En la Figura 35 se observa que todas las barras están muy cercanas al blanco frío, por lo tanto se puede inferir que se obtuvieron altas eficiencias con estas formulaciones.

Por su parte, el ensayo donde se evaluó 10% INTAV™ más 5% Inhibidor A, representado por la barra del color rojo, obtuvo el mayor valor de calcio en solución (1523ppm), por lo tanto es la formulación más eficiente, lo cual es el comportamiento esperado, debido a que es el ensayo que posee más cantidad de INTAV™ (inhibidor de incrustaciones); mientras que el ensayo donde se evaluó 5% INTAV™ más 10% Inhibidor A, representado por la barra de color verde, obtuvo la menor cantidad de calcio en solución (1410ppm), ya que en este ensayo se empleó la menor cantidad de INTAV™; por otro lado, el ensayo donde se evaluó 7,5% INTAV™ más 7,5% Inhibidor A, representado por la barra de color amarillo, obtuvo un valor intermedio (1474ppm), comprobándose así, que a mayor concentración de INTAV™, mayor es la cantidad de calcio presente en la solución y por ende mayor es la eficiencia obtenida por dicha formulación.

A través de la Ecuación 7, se calcularon las eficiencias obtenidas en cada caso, y se muestran a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8. Eficiencia de las formulaciones Inhibidor A - INTAV™ en los ensayos de incrustación

| Ensayo | 10% Inhibidor A + 5% INTAV™ | 7,5% Inhibidor A + 7,5% INTAV™ | 5% Inhibidor A + 10% INTAV™ | 2000ppm INTAV™ |
|-------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------|
| Eficiencia (%) | 80 | 86 | 92 | 79 |

En la Tabla 8, se muestran las eficiencias de las diferentes formulaciones como inhibidores de incrustación, evidenciándose que la mayor eficiencia la obtuvo la formulación con más cantidad de INTAV™. Resultó relevante que todas las eficiencias estuvieron por encima de 79%, que es la eficiencia del INTAV™ a la concentración sugerida (2000ppm); esto se debe a la gran cantidad de INTAV™ presente en los ensayos.

4.9 Optimización de la concentración del Inhibidor A en presencia de INTAV™ en ensayos de formación de hidratos

Con estos ensayos se pretendió optimizar las cantidades empleadas de cada inhibidor, basados nuevamente en la concentración crítica para inhibir la formación de hidratos la cual es de 15% en volumen; es por ello que se evaluó el Inhibidor A, a esta concentración más 2000ppm de INTAV™ (concentración óptima para incrustaciones).

Con estas experiencias también se buscó evaluar al INTAV™ como inhibidor de hidratos, ya que este producto jamás afectó la eficiencia de los tratamientos químicos evaluados en presencia del mismo.

Para optimizar las concentraciones empleadas de INTAV™ y el Inhibidor A, se establecieron los siguientes ensayos, mostrados en la Tabla 9.

Tabla 9. Ensayos de optimización para Inhibidor A e INTAV™

| Ensayo | 15% de Inhibidor A + 2000 ppm de INTAV™ | 15 % de INTAV™ |
|---------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|
| Hidratos | 7,5 mL / 2000 ppm | 7,5 mL |
| Incrustación | 60 mL / 2000 ppm | 60 mL |

A continuación, en la Figura 36 se muestran los resultados obtenidos en la evaluación de estas formulaciones, en ensayos de formación de hidratos.

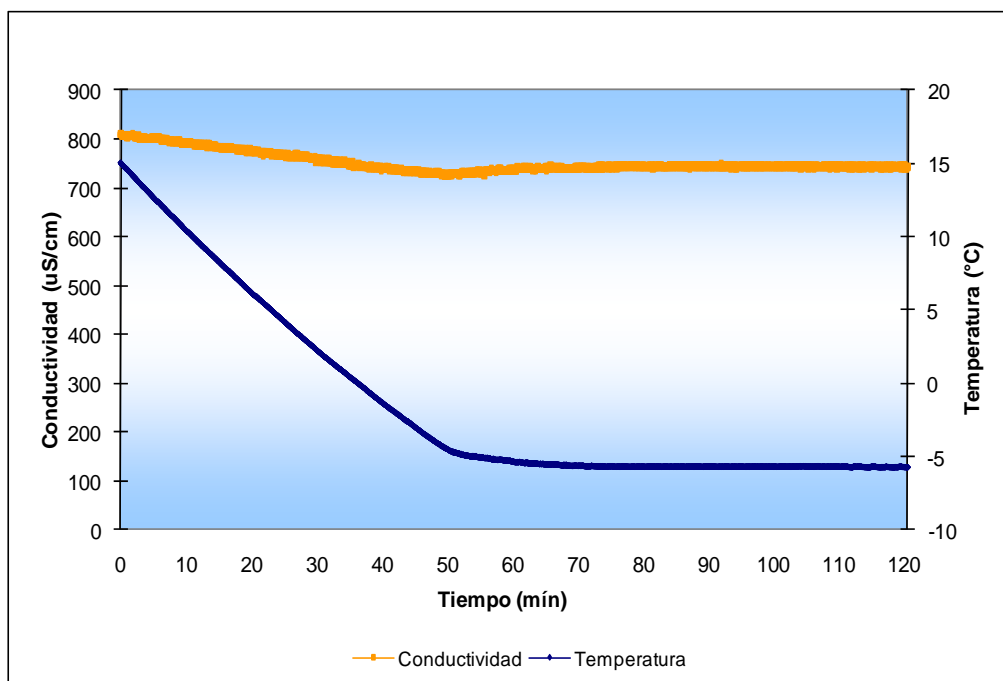


Figura 36. Eficiencia de 15% de Inhibidor A en presencia de 2000ppm de INTAV™

En la Figura 36, se muestran los resultados obtenidos con la formulación de 15% v/v de Inhibidor A más 2000ppm de INTAV™. Como se puede observar no existió ninguna formación de hidratos de tetrahidrofurano, ya que la temperatura disminuye gradualmente hasta estabilizarse a los -6°C, mientras que la conductividad se mantiene prácticamente constante a lo largo de las 2 horas de ensayo, notándose la ausencia de cambios en los comportamientos de dichas variables. Por estas razones y comparando el comportamiento con el observado en la Figura 33, se puede concluir nuevamente, que el INTAV™ no modificó la eficiencia del Inhibidor A.

A continuación se muestra en la Figura 37 el segundo ensayo propuesto en esta sección, el cual tiene como finalidad evaluar al INTAV™ como inhibidor de hidratos, a la concentración crítica de 15% en volumen.

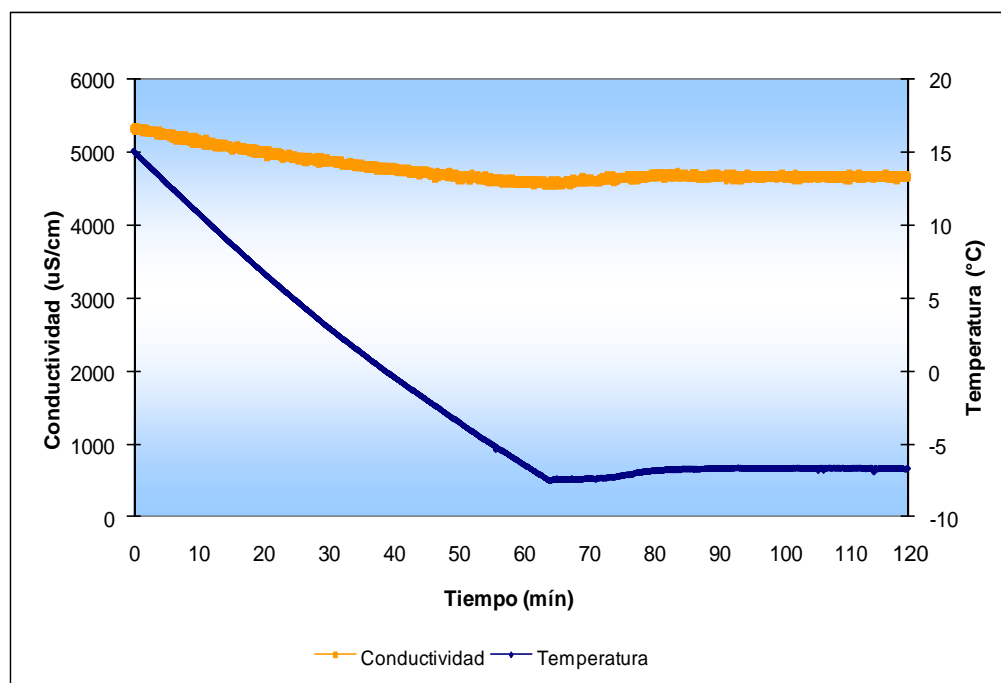


Figura 37. Eficiencia de 15% de INTAV™ como inhibidor de hidratos

En la Figura 37 se observa el comportamiento del sistema en presencia de 15%v/v de INTAV™, notándose al igual que en el ensayo anterior, la ausencia de formación de hidratos, ya que la temperatura y la conductividad presentan los mismos comportamientos, sin ningún cambio brusco.

El INTAV™, que inicialmente fue propuesto para esta investigación como inhibidor de incrustaciones, resultó ser un buen supresor de la formación de hidratos, actuando como inhibidor termodinámico, lo cual se puede corroborar comparando los comportamientos obtenidos de temperatura y conductividad, con los reportados en los ensayos en presencia de Monoetilenglicol (Figura 27).

4.10 Comportamiento de las moléculas de INTAV™ en presencia de agua

Se sabe que el INTAV™ proviene del *Aloe vera* que es un organismo xerófilo, capaz de sobrevivir en condiciones extremas de desecación, por ello se asume que este refleja un mecanismo molecular de adaptación a ambientes bajo condiciones similares. A continuación se muestra un diagrama con el comportamiento de las moléculas de INTAV™ en presencia de agua.

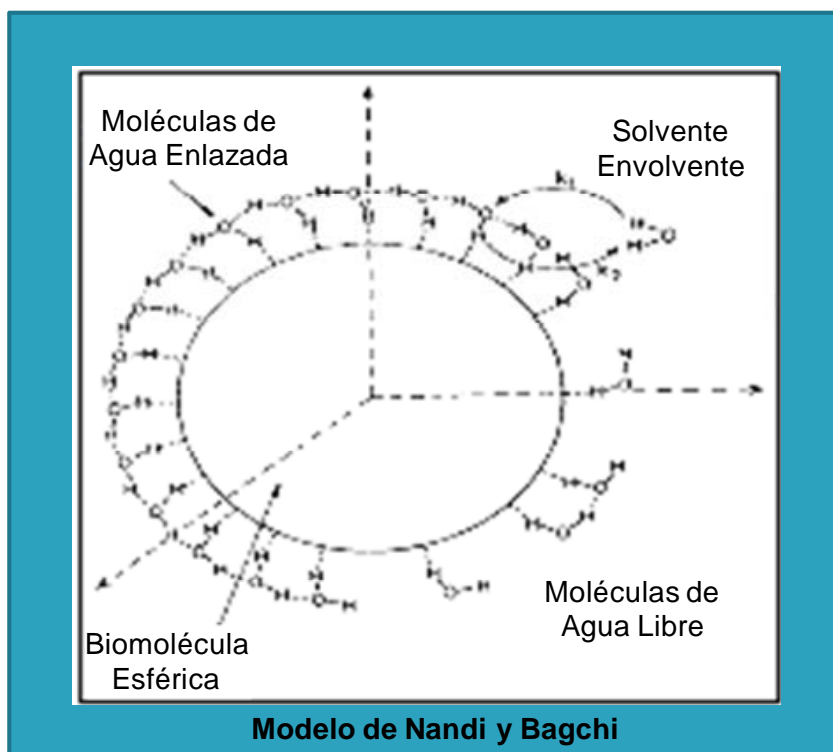


Figura 38. Comportamiento del INTAVTM en presencia de agua

Referencia: Castillo, 2005

Las moléculas de agua desempeñan un papel muy importante en la estructura, estabilidad, dinámica y función de las biomoléculas, en este caso las moléculas de INTAVTM. Las fuerzas de hidratación son responsables del embalaje y de la estabilización de la estructura de las biomoléculas, ya que estas presentan una envoltente de hidratación que las rodea, formada por las moléculas de agua que se unen por un fuerte puente de hidrógeno (Castillo, 2005). Este fenómeno que ocurre entre las moléculas de INTAVTM y las moléculas de agua, es de gran ayuda a la hora de justificar porque el INTAVTM es un excelente inhibidor de hidratos, siendo una posible explicación que cuando las moléculas de INTAVTM buscan su estabilidad, toman agua del sistema para formar su envoltente de hidratación, por lo que ya no se tendría la relación de agua y tetrahydrofurano mínima necesaria para formar los hidratos.

4.11 Eficiencia del Inhibidor A en presencia de INTAV™ en ensayos de incrustaciones

Para cerrar el ciclo de estos ensayos, se muestra la Figura 38, con los resultados obtenidos de estas formulaciones como anti-incrustantes, mientras que los cálculos realizados se encuentran en el Apéndice A.

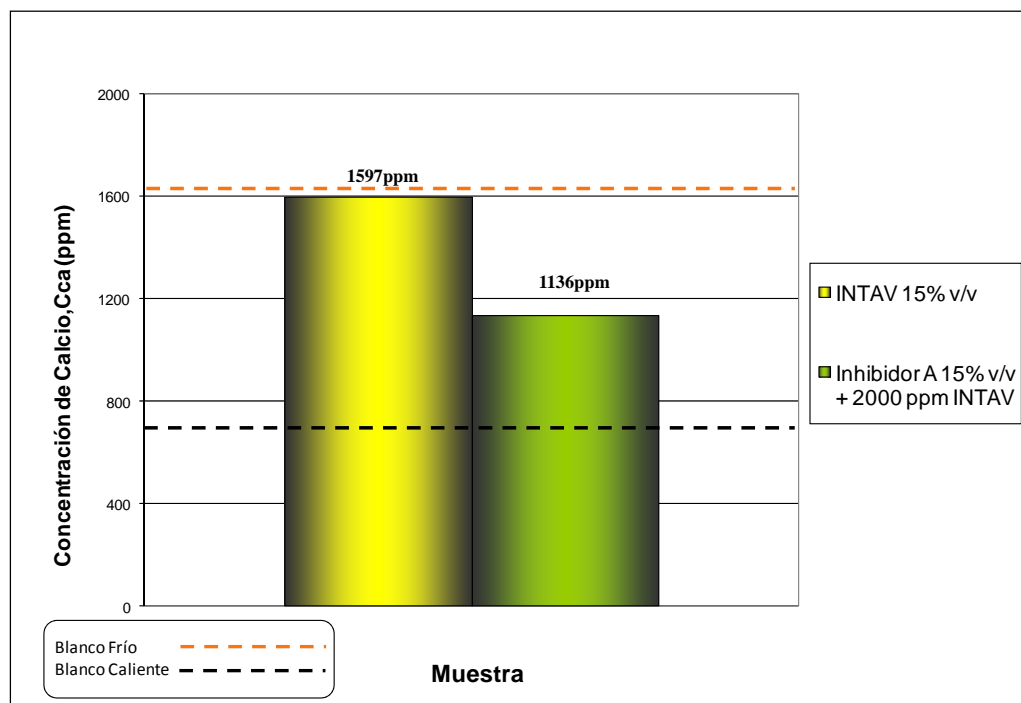


Figura 39. Formulaciones de Inhibidor A e INTAV™ como inhibidores de incrustación

En la Figura 39, se observan las distintas formulaciones evaluadas anteriormente en ensayos de hidratos, en este caso, como inhibidores de incrustación, las cuales son 15%v/v de INTAV™ y 15%v/v de Inhibidor A en presencia de 2000ppm de INTAV™. Nuevamente las eficiencias estarán descritas por el umbral definido entre el blanco frío y el blanco caliente. La concentración de calcio que está más cercana al blanco frío (cantidad de calcio que se le suministra al sistema inicialmente) es la que corresponde al ensayo con más cantidad de INTAV™, en este caso la formulación compuesta por 15% en volumen (60 mL) de este producto, por lo cual resultó ser la más eficiente, mientras que la barra que corresponde al 15% de Inhibidor A más

2000ppm de INTAV™ presenta la menor cantidad de calcio en solución, siendo la menos eficiente, esto se puede verificar en la Tabla 10.

Tabla 10. Eficiencias de las nuevas formulaciones Inhibidor A e INTAV™ como anti-incrustantes

| Ensayo | 15% de INTAV™ | 15% Inhibidor A + 2000 ppm de INTAV™ | 2000 ppm de INTAV™ |
|----------------|----------------------|---------------------------------------------|---------------------------|
| Eficiencia (%) | 94 | 45 | 79 |

En la Tabla 10 se muestran las eficiencias obtenidas a través de la Ecuación 7 para cada caso evaluado, una vez más la mayor eficiencia corresponde al ensayo con mas cantidad de INTAV™ (15% v/v), la cual es de 94%. Sin embargo, en el ensayo donde se evaluó al INTAV™ a la concentración sugerida (2000ppm) en presencia de 15% en volumen de Inhibidor A, se obtuvo la menor eficiencia, por lo tanto se concluye que este producto disminuye el desempeño del INTAV™, llevando su eficiencia de 79% a 45%, como consecuencia de la presencia de gran concentración de Inhibidor A.

4.12 Formulación óptima

A continuación se muestra un diagrama donde se pueden observar las eficiencias de las formulaciones de Inhibidor A e INTAV™, como anti-incrustantes y supresores de la formación de hidratos, dicho diagrama permitió seleccionar la formulación que alcanzó mayores eficiencias en ambos escenarios (formulación óptima).

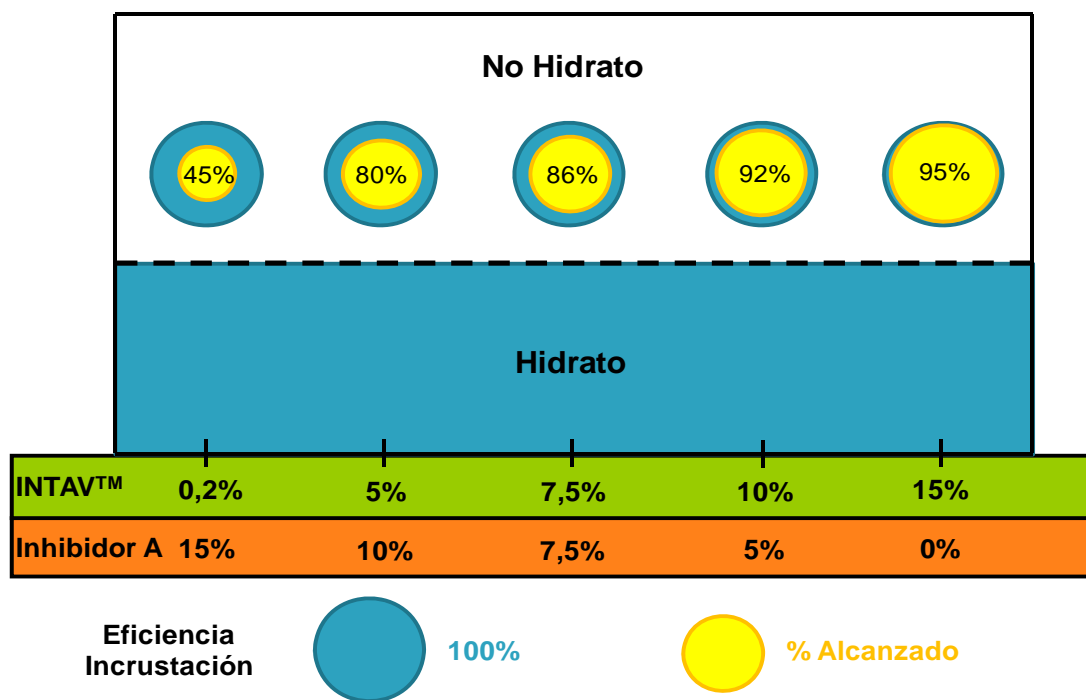


Figura 40. Diagrama de selección del Inhibidor A y el INTAV™ como inhibidores de hidratos e incrustaciones

En la Figura 40, se muestra un diagrama de selección, el cual presenta distintas formulaciones entre el Inhibidor A y el INTAV™, evaluadas en ensayos de hidratos e incrustaciones, las cuales van en un rango de 0,2 a 15% v/v para el INTAV™ y de 0 al 15% v/v para el Inhibidor A. En los extremos se observan las eficiencias de cada inhibidor prácticamente puros, y en el medio, distintas formulaciones que van del 5 al 10% v/v de cada inhibidor.

El diagrama consta de dos zonas, una zona de Hidratos que representa el área donde se origina la formación del sólido, es decir, donde la formulación utilizada no mostró ninguna eficiencia, y una zona de No Hidratos, que representa el área donde estos tratamientos fueron eficientes; si el punto se encuentra en la zona de hidratos indica que la formulación no funciona como inhibidor de este fenómeno, mientras que si el punto se encuentra en la zona de No Hidratos, quiere decir que dicha formulación inhibió efectivamente la formación de estos sólidos.

Por otro lado, los círculos permiten ver la eficiencia obtenida por las formulaciones como inhibidores de incrustaciones. El círculo de color azul representa la eficiencia máxima, es decir, 100%, mientras que los círculos de color amarillo representan la eficiencia que permitió alcanzar cada una de las formulaciones evaluadas, es por ello que a medida que el círculo amarillo se encuentre más cercano al azul, el tratamiento será más eficiente a la hora de inhibir la formación de incrustaciones.

En la Figura 40, se puede observar que todos los tratamientos evaluados en ese rango de concentraciones, que para el caso del INTAVTM va desde 0,2% a 15% v/v y para el Inhibidor A, va desde 0% a 15% v/v, suprimen la formación de hidratos, por lo que se clasifican como buenos inhibidores de este fenómeno. Mientras que, para el caso de las incrustaciones, se puede observar que las formulaciones son más eficientes en este escenario cuando contienen mayores cantidades de INTAVTM, que es el agente anti-incrustante, debido a que el sistema es capaz de retener mayores cantidades de iones calcio en solución.

Evidentemente, la mejor formulación es aquella que contiene en su totalidad 15% v/v de INTAVTM, ya que es la que alcanza una mayor eficiencia en el caso de las incrustaciones, que es el escenario determinante, debido a que todas las formulaciones resultaron ser buenos inhibidores de hidratos.

De igual manera, el resto de las formulaciones exceptuando la que contiene 15% de Inhibidor A y 0,2% de INTAVTM, alcanzaron grandes eficiencias, que van desde 80% a 95%. Es necesario recordar que estos tratamientos fueron evaluados a condiciones experimentales bastante críticas, con la finalidad de garantizar el buen funcionamiento de estos productos cuando sean aplicados en las instalaciones de la industria gasífera. Cabe acotar que los inhibidores de incrustación comerciales poseen una eficiencia alrededor de 70% y a su vez los inhibidores de hidratos termodinámicos se aplican en un rango de 10% a 60% en volumen, observándose que las formulaciones mostradas en este diagrama son más eficientes que los inhibidores comerciales de incrustación y se aplican a concentraciones más bajas que los inhibidores comerciales de hidratos.

Como se debe evaluar el potencial corrosivo de la formulación más eficiente, de acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que el INTAV™ es la mejor opción como tratamiento químico para inhibir los fenómenos de Hidratos e Incrustaciones, a una concentración de 15% v/v.

4.13 Potencial corrosivo del INTAV™

Se evaluó la velocidad de corrosión de 15%v/v de INTAV™ (la cual representa 150mL del volumen total del autoclave) en cupones de acero API 5L X65, material con el cual comúnmente se construyen los gasoductos en las instalaciones costa afuera, así como también se estudió la velocidad de corrosión de un sistema en ausencia de tratamiento químico (blanco), para establecer comparaciones.

En este caso, el sistema corrosivo empleado es una solución de NaCl al 3.5% p/p con una presión de 15psig de CO₂ y una temperatura de 60°C, estas condiciones simulan la corrosividad del gas en costa afuera, específicamente en los pozos Dragón y Patao, donde la acción corrosiva está asociada a la presencia del CO₂. En este caso se obtuvieron los siguientes resultados, los cuales se muestran en la Figura 41, mientras que los cálculos realizados se encuentran en el Apéndice A.

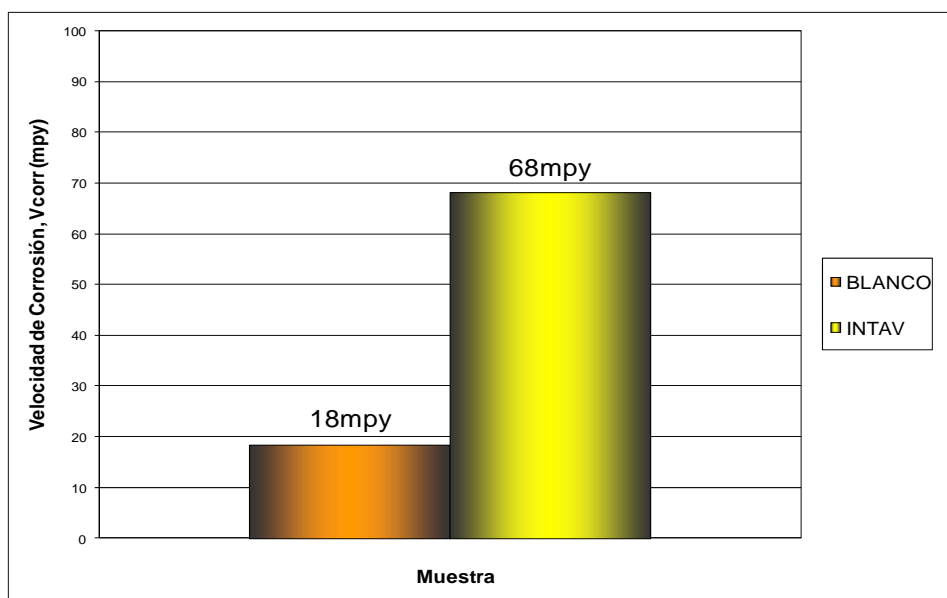


Figura 41. Potencial Corrosivo del INTAV™

En la Figura 41 se muestra la velocidad de corrosión en milipulgadas al año (mpy) del INTAVTM y el blanco (1000mL de NaCl al 3,5%). Se puede observar que la velocidad de corrosión del INTAVTM es 3 veces mayor a la del blanco, por lo tanto incrementa la velocidad de corrosión del sistema. El valor registrado en presencia del INTAVTM fue de 68 mpy, mientras que en el blanco fue de 18 mpy, estas velocidades están directamente relacionadas con la pérdida de peso del cupón y son calculadas a través de la Ecuación 11 mostrada en el Capítulo III.

El potencial corrosivo del INTAVTM, se debe al pH ligeramente ácido que posee (pH = 3,9), ya que la velocidad de corrosión incrementa cuando aumenta la cantidad de protones (H^+) en el medio, es decir, cuando el pH es bajo. Es por ello que existen inhibidores neutralizantes, los cuales se encargan de disminuir la corrosividad del medio ambiente por un descenso en la concentración de iones hidrógeno (H^+), reduciendo la concentración del reactante corrosivo.

El tipo de corrosión ocurrida en estos cupones, se puede observar y analizar, mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva, a continuación se presenta la caracterización física y química de las probetas en estudio.

4.14 Caracterización física y química de los cupones utilizados en la evaluación del potencial corrosivo del INTAVTM

Para realizar la caracterización química y física de los cupones de acero API 5L X65, fue necesario evaluar el estado inicial de las probetas. A continuación se muestra la Figura 42, donde se observan las características iniciales de dichos cupones.



Figura 42. Estado inicial de las probetas de acero API 5L X65

En la parte superior de la Figura 42 se observa el estado inicial de los cupones, el cual se logró a través del desbastado de las superficies utilizando papel abrasivo de 280, 320, 400 y 600 Grit, para así alcanzar una superficie tipo espejo, mientras que en la parte inferior, se aprecian 2 microfotografías obtenidas a través de MEB, a 100X y 500X. En ambas imágenes se observa una especie de canalización horizontal, como consecuencia de los granos que posee el papel abrasivo y la dirección en la que fueron desbastadas las superficies, ya que el último papel utilizado en la preparación de dichos cupones, fue de 600 Grit.

La preparación de las probetas se realizó con la finalidad de obtener un patrón de comparación con el cual evaluar las superficies de los cupones luego de ser sometidos al medio corrosivo, ya que a través del ensayo de pérdida de peso del metal, no sólo se busca evaluar la pérdida de peso del cupón, sino también el tipo de daño ocurrido

en las superficies, con la finalidad de conocer sobre el mecanismo de acción del medio y de los tratamientos evaluados.

Una vez realizada la caracterización física inicial, se muestra en Tabla 11 la composición química del acero API 5L X65.

Tabla 11 Composición química nominal del API 5L grado X65

| %Fe | %Mn | %C | %P | %S |
|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 98,57 | 1,20 | 0,21 | 0,014 | 0,009 |

Referencia: Vargas et al., 2007

En la Tabla 11, se puede observar la composición química del acero API 5L X65, el cual está constituido casi en su totalidad por hierro (Fe), con un valor de 98,57%, el segundo elemento con mayor concentración es el Manganeseo (Mn), el cual posee 1,20%, seguido del carbono (C) con un 0,20%. También se evidencia la presencia de fósforo (P) y azufre (S) pero en menores concentraciones. Esta composición permitió realizar el análisis de los elementos presentes en los cupones, luego de ser sometidos a los ensayos.

Una vez caracterizada la superficie de los cupones en su estado inicial, se realizó el mismo análisis a las probetas que fueron sometidos a los distintos medios corrosivos.

En la Figura 43, se muestra el estado de los cupones luego de sometidos al blanco, que representa el medio corrosivo sin ningún tipo de tratamiento químico (1000mL de NaCl al 3,5% - Blanco), antes y después de decapar.



Figura 43. Estado de las probetas evaluadas en el blanco, antes y después de decapar

Las probetas identificadas con los números 1, 2, 3 y 4, fueron sometidas al blanco (Figura 43). En el lado izquierdo, se observan los cupones sin decapar, es decir, con todos los productos de corrosión y restos de las soluciones que se evaluaron, adheridos a las superficies; así mismo, en el lado derecho se encuentran los cupones luego de sometidos al proceso de decapado con la solución Clarke.

Antes de realizar el proceso de decapado, los cupones contenían productos adheridos a las superficies, es por ello la tonalidad que presentan dichas probetas (lado izquierdo de la Figura 43), que luego de ser decapadas recuperaron el color grisáceo característico de los metales (lado derecho), aunque sin el brillo con el que fueron sometidos (Figura 42). Es evidente que los cupones sufrieron daños, debido a que existen una serie de irregularidades sus superficies decapadas, así mismo, se encontraron pequeños agujeros en varias zonas de los cupones, los cuales dan indicios de que hubo una corrosión localizada. Estos análisis son corroborados a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido.

A continuación, en la Figura 44 se observan las superficies de los cupones a 100X y 500X.

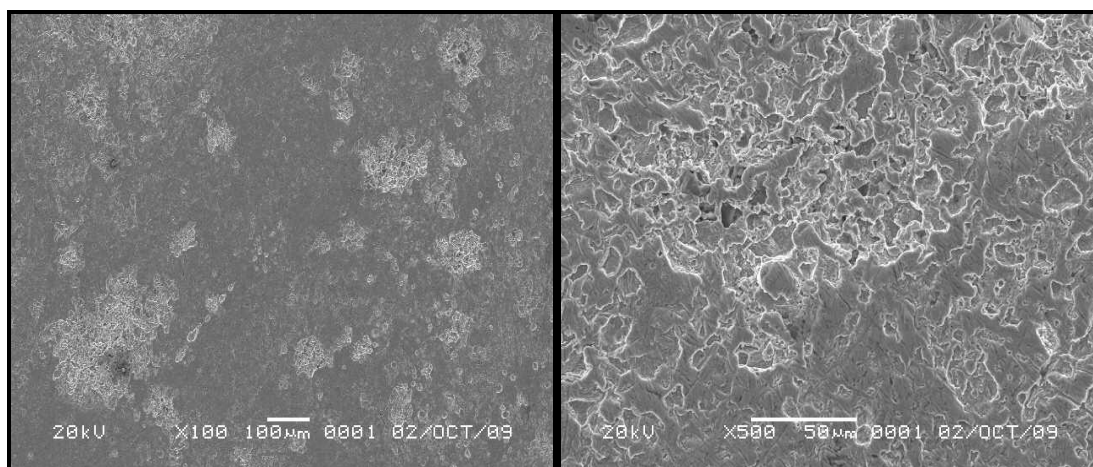


Figura 44. Microfotografías tomadas a las probetas decapadas que fueron sometidas al blanco

En la Figura 44 se muestra del lado izquierdo una microfotografía tomada con una amplitud de 100X, mientras que del lado derecho se encuentra a 500X. En ambas imágenes se evidencia la ausencia de las canalizaciones iniciales, encontradas en los cupones mostrados en la Figura 42. Sin embargo, se observan una serie de picaduras a lo largo de la superficie (100X), la cual fue constante en todas las caras expuestas del cupón, por ello la corrosión tendió a ser generalizada. La imagen con un aumento de 500X, da una idea de la profundidad que poseen estas picaduras.

Una vez analizadas las superficies de los cupones sometidos al blanco, se procede a mostrar el espectro obtenido a través de la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), la cual permite hacer un análisis elemental sobre los productos adheridos a las superficies de las probetas.

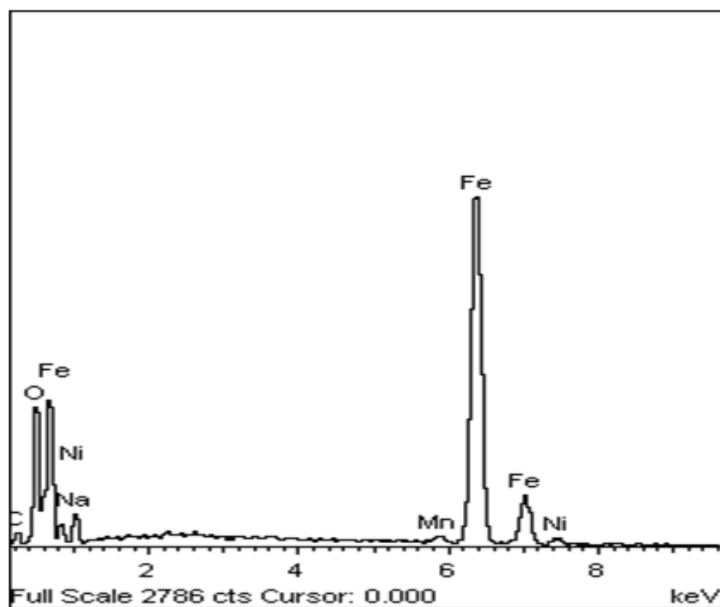


Figura 45. Espectro obtenido mediante EDS, realizado a las probetas sometidas al blanco

En la Figura 45 se muestra el espectro obtenido mediante la técnica EDS, el cual fue realizado a la probeta 1, sometida al blanco. En el mismo se observa la presencia de hierro, el cual es propio del acero con el cual están fabricados dichos cupones, igualmente, se le atribuye al metal la presencia de manganeso (Mn) y carbono (C). Por otro lado, se evidencia la presencia de sodio (Na), como consecuencia de restos de la solución de NaCl a la que fueron sometidos, mientras que el oxígeno (O) se debe a la atmósfera de CO₂. La presencia de níquel (Ni), se tiene como consecuencia de una contaminación por parte del recipiente, el cual está fabricado con Hastelloy C, que es una super aleación que contiene alrededor de 60% de este elemento (Ni), ya que el níquel es un metal bastante resistente a la corrosión. En trabajos similares ha ocurrido contaminación de las muestras con níquel proveniente de los recipientes (*Hangx y Spiers, 2008*).

Seguidamente, en la Figura 46 se muestra el estado de las probetas que fueron sometidas a 850mL de NaCl al 3,5% y 150mL de INTAVTM, antes y después de decapar.



Figura 46. Estado de las probetas sometidas a INTAVTM, antes y después de decapar

En la Figura 46 se muestran las probetas identificadas con los números 5, 6, 7 y 8, sometidas a la formulación óptima, es decir, 15% de INTAVTM. Al igual que en la Figura 43, en el lado izquierdo se observan los cupones sin decapar, mientras que a la derecha se encuentran los cupones luego de ser sometidos al proceso de decapado con la solución Clarke.

Es evidente que las superficies de los cupones sufrieron daños, ya que se observan grietas diagonales en toda el área, obteniéndose un mayor desgaste en comparación con los cupones sometidos al blanco (Figura 43); ya que estos cupones sufrieron una mayor pérdida de peso (Figura 46), arrojando una velocidad de corrosión de 68mpy, mientras que en los sometidos al blanco fue de 18 mpy.

A continuación, se muestra en la Figura 47 las imágenes obtenidas a través de MEB, a 100X y 500X.

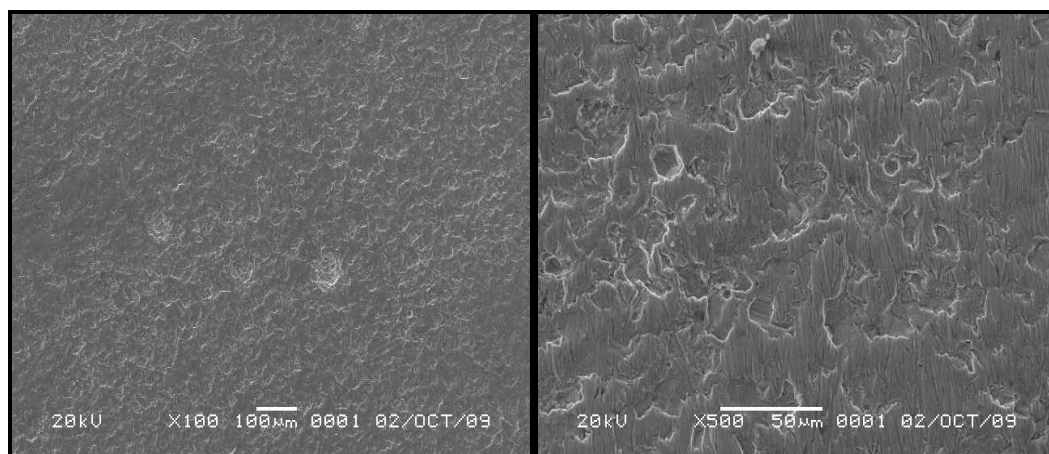


Figura 47. Microfotografías tomadas a las probetas decapadas que fueron sometidas a INTAV™

En la Figura 47 se observa del lado izquierdo una microfotografía tomada con una amplitud de 100X, mientras que del lado derecho se encuentra la tomada a 500X, en ambas imágenes, se evidencia la ausencia de las canalizaciones que poseían las probetas antes de ser sometidas al ensayo (Figura 43). La presencia de INTAV™ causó una corrosión uniforme a lo largo de las probetas, lo cual evidencia la pérdida de peso obtenida en este ensayo. También se pueden observar del lado derecho de la Figura 47, pequeñas picaduras, que no poseen gran profundidad, es por ello que la corrosión fue del tipo uniforme.

Por otro lado, a los cupones sin decapar (lado izquierdo de la Figura 46) se les realizó un análisis elemental, mediante la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), y los resultados se muestran a continuación en la Figura 48.

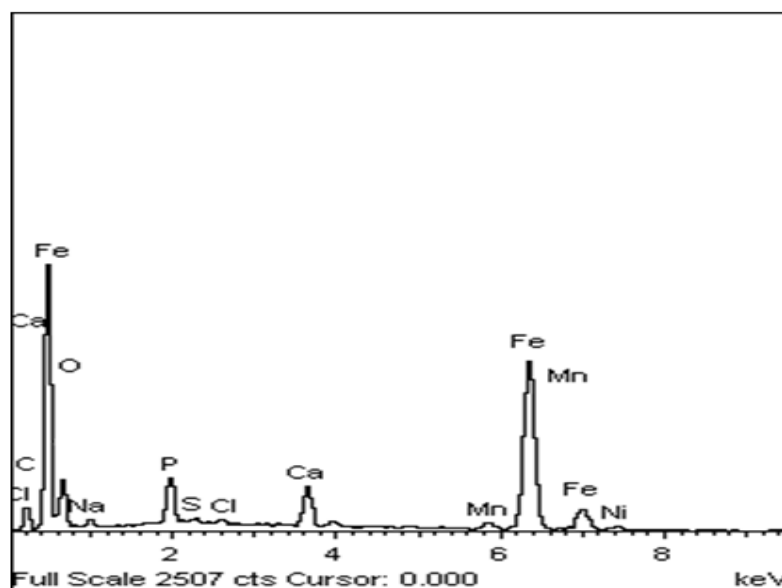


Figura 48. Espectro obtenido mediante EDS, realizado a las probetas sometidas a INTAV™

En la Figura 48 se muestra el espectro obtenido mediante la técnica EDS, el cual fue realizado a la probeta 5, sometida a 150mL de INTAV™ más 850 mL de NaCl al 3,5%. Una vez más, se evidencia la presencia de los elementos Hierro (Fe), Manganeseo (Mn) y Carbono (C), propios del acero que se está evaluando; así como también la contaminación con Níquel (Ni). De igual forma, se observa la presencia de sodio (Na) y cloro (Cl) provenientes de la solución de cloruro de sodio (NaCl), así como también oxígeno (O) proveniente del CO₂. Sin embargo, es resaltante la presencia de nuevos elementos, con respecto al espectro mostrado en la Figura 45, los cuales son fósforo (P), calcio (Ca) y azufre (S). En la Tabla 11, se muestra la composición del acero API 5L X65, el cual contiene pequeños porcentajes de fósforo (P) y azufre (S), evidenciándose de este modo la presencia de estos elementos en el espectro mostrado en la Figura 48.

La presencia de calcio en el sistema puede ser explicada a través de la composición del INTAV™, la cual se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Composición elemental del INTAV™

| Elementos | Rango (%) |
|------------------|------------------|
| C | 29,0 – 32,0 |
| H | 4,2 - 6,5 |
| O | 44,0 – 55,0 |
| N | 0,4 - 0,8 |
| S | 0,3 - 1,6 |
| Ca | 2,3 - 5,2 |
| Mg | 0,8 - 1,0 |
| P | 0,3 - 0,4 |

Referencia: Castillo, 2005

En la Tabla 12 se muestran todos los elementos presentes en el INTAV™, siendo el más resaltante para el análisis el calcio, debido a que era el único elemento que faltaba por justificar. Así mismo se observa cierto contenido de carbón, oxígeno, azufre y finalmente fósforo, por lo que una vez mas evidencia la presencia de estos elementos en el espectro mostrado en la Figura 48.

Una vez realizados los análisis correspondientes a los ensayos donde se evaluó un sistema corrosivo en ausencia de tratamiento químico (blanco) y un sistema corrosivo en presencia de INTAV™ (formulación optima), se puede concluir que el INTAV™ aumenta el potencial corrosivo del sistema, ya que triplica la velocidad de corrosión del blanco, además de que aumenta los daños producidos en las superficies del metal.

Los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación permiten concluir que el INTAV™, a pesar de ser muy corrosivo, es excelente inhibidor de incrustaciones, además se determinó la gran capacidad que posee para suprimir la formación de hidratos. Estos resultados permitieron alcanzar el objetivo general de este trabajo especial de grado, el cual estaba basado en formular un tratamiento químico

multifuncional que permitiera mitigar los fenómenos de formación de hidratos e incrustación que ocurren en las instalaciones costa afuera.

Motivado a esta causa, surgió la necesidad de incorporar un inhibidor de corrosión a la formulación óptima, es decir, al INTAV™, para así tratar de disminuir su potencial corrosivo. Es por ello, que se decidió evaluar la Dodecilamina como inhibidor de corrosión, ya que posee bondades anticorrosivas, actuando como un inhibidor del tipo filmico, debido a que se adhiere a las superficies de los metales, formando una película que lo protege del medio (López y Simison, 2003), además permite obtener, a las condiciones evaluadas, velocidades de corrosión menores o iguales a 5mpy (Viloria y Vera, 1994).

4.15 Potencial corrosivo del INTAV™ en presencia de dodecilamina

A continuación en la Figura 49, se muestran los resultados obtenidos en el ensayo donde se evaluó el potencial corrosivo de la formulación óptima (INTAV™) en presencia de 50 y 150 ppm de dodecilamina. Los cálculos realizados se encuentran en el Apéndice A.

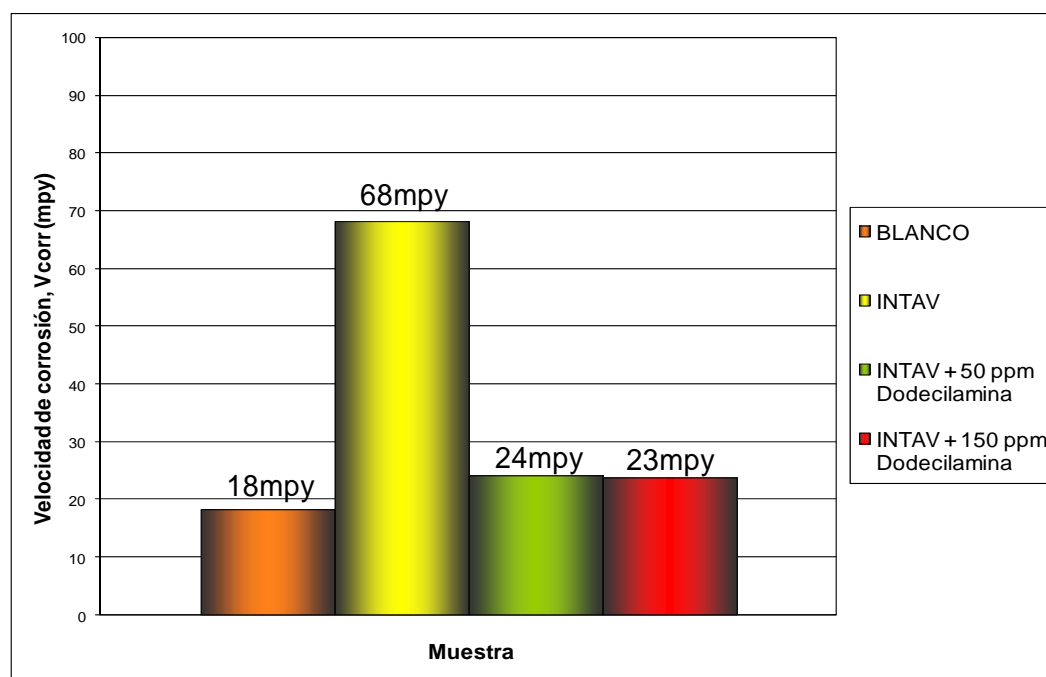


Figura 49. Velocidad de corrosión del INTAV™ en presencia de dodecilamina

En la Figura 49 se puede observar la velocidad de corrosión del Blanco y del INTAV™ obtenidas en el ensayo anterior (18mpy y 68 mpy), adicionalmente se encuentran las velocidades de corrosión obtenidas por el INTAV™ en presencia de 50 y 150ppm de dodecilamina, las cuales fueron de 24mpy y 23mpy respectivamente. Es evidente, que la dodecilamina disminuye drásticamente la velocidad de corrosión del INTAV™, por lo tanto se verifica su eficiencia como inhibidor de este fenómeno. Sin embargo, esta amina no fue capaz de disminuir la corrosión hasta niveles más bajos que los obtenidos en el blanco (18mpy), por lo tanto su acción no fue suficiente, debido a que el sistema sigue siendo bastante corrosivo. Cabe acotar, que el límite máximo de velocidad de corrosión permitido en las instalaciones de la industria petrolera y gasífera debe ser 5 mpy, por lo cual se clasifican todas las formulaciones evaluadas como muy corrosivas (*NACE Engineers*, 1979).

A continuación, en la Tabla 13 se muestran las velocidades de corrosión obtenidas en todos los ensayos de corrosión realizados.

Tabla 13. Velocidades de corrosión de todos los sistemas evaluados

| Ensayo | Blanco | 15% de INTAV™ | 15% de INTAV™ + 50 ppm de Dodecilamina | 15% de INTAV™ + 150 ppm de Dodecilamina |
|-------------------------------------------------|---------------|----------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Velocidad de corrosión, V _{corr} (mpy) | 18,34 | 68,25 | 24,16 | 23,74 |

En la Tabla 13 se observa que todas las velocidades de corrosión superan los 5mpy, evidenciando que el trabajo realizado por la amina no fue suficiente para inhibir el potencial corrosivo del medio a los límites establecidos. Por otro lado, es notable que no existe gran diferencia entre las velocidades de corrosión obtenidas en presencia de la dodecilamina, sin embargo, a mayor cantidad de ésta en el medio, la velocidad de corrosión fue menor, por lo cual sería conveniente evaluar en estudios posteriores,

mayores concentraciones de este inhibidor, y así determinar si se puede disminuir aún más el potencial corrosivo del INTAV™.

Debido a estos resultados se concluye que un inhibidor filmico a esas concentraciones no es la solución, por lo que sería conveniente experimentar empleando mayores dosis o evaluar otro tipo de inhibidor.

Como las incrustaciones se ven favorecidas a pH básicos, inhibidores como los neutralizantes, podrían no ser una buena opción, ya que estos se encargan de aumentar el pH del medio, es por esta razón que no podrían ser empleados para lograr un tratamiento multifuncional. Una posible solución sería emplear inhibidores secuestrantes, ya que estos reaccionen con el dióxido de carbono, y disminuyen así la concentración del agente corrosivo en el medio. Este tipo de inhibidor también sería útil para mitigar las incrustaciones, ya que de esta manera existiría menos cantidad de CO₂ que reaccione con el agua y que forme los iones carbonatos (CO₃) y bicarbonatos (HCO₃⁻), los cuales son causantes de la formación de precipitados de carbonato de calcio (CaCO₃) y también del carbonato de hierro (FeCO₃) para el caso de la corrosión.

4.16 Caracterización física y química de los cupones utilizados en la evaluación del potencial corrosivo del INTAV™ en presencia de dodecilamina

Inicialmente, en la Figura 50 se muestra el estado de las probetas sometidas a 15% de INTAV™ y 50ppm de dodecilamina, antes y después de decapar.



Figura 50. Estado de las probetas sometidas a INTAV™ más 50ppm de dodecilamina, antes y después de decapar

En la Figura 50 se pueden observar las probetas identificadas con los números 9, 10, 11 y 12, sometidas a 15% de INTAV™ (150mL), 50ppm de dodecilamina y 850mL de NaCl al 3,5%. De igual forma, a la izquierda se observan los cupones sin decapar; mientras que a la derecha se encuentran los cupones luego de sometidos al proceso de decapado.

En ambas imágenes se pueden observar unas manchas sobre las superficies de los cupones, así como también es evidente la ausencia de gran cantidad de productos adheridos, hechos que no se habían presentado en los cupones anteriores (Figura 43 y 46). Esto se debe a la presencia de la amina en el sistema, ya que por ser un inhibidor filmico, tiende adherirse sobre la superficie de los metales, impidiendo así que se lleve a cabo el proceso de corrosión y por ende la deposición de productos en las superficies del metal. Sin embargo, debido a las velocidades de corrosión obtenidas en estos casos, es notorio que la dodecilamina no fue lo suficientemente eficiente, hecho que se corrobora a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (Figura 51).

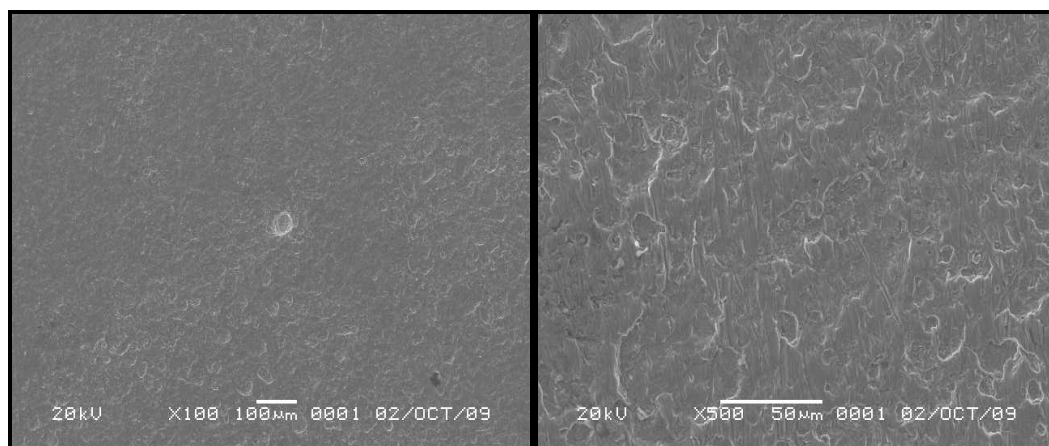


Figura 51. Microfotografías tomadas a las probetas decapadas que fueron sometidas a INTAV™ más 50ppm de dodecilamina

En la Figura 51, del lado izquierdo se muestra una microfotografía con una amplitud de 100X, mientras que del lado derecho se encuentra a 500X, en ambas imágenes se puede observar la ausencia de las canalizaciones que poseían las probetas antes de ser sometidas al ensayo (Figura 42). Una vez más la corrosión tiende a ser generalizada, observándose escasas picaduras con poca profundidad.

Culminada la caracterización física se procedió a realizar un análisis elemental a las superficies de los cupones a través de la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva (Figura 52).

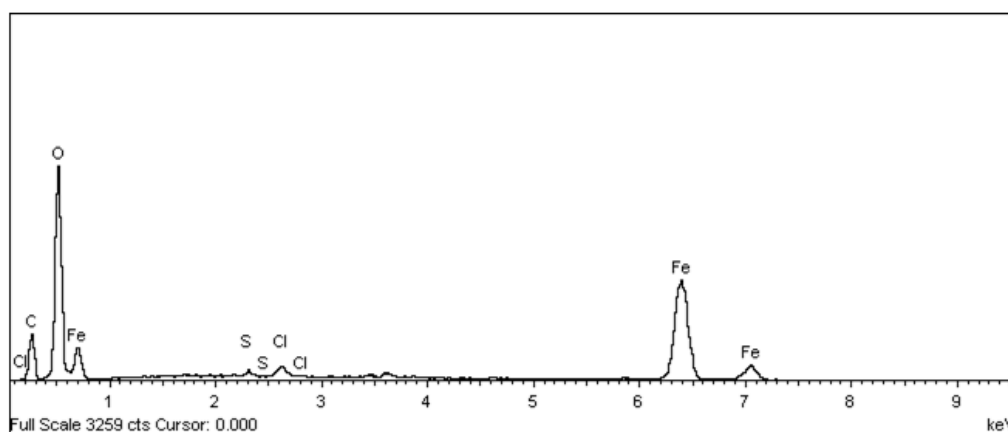


Figura 52. Espectro obtenido mediante EDS, realizado a las probetas sometidas a INTAV™ más 50ppm de dodecilamina

En el espectro mostrado en la Figura 52, realizado a la probeta 9, se observa la presencia de hierro, carbono, oxígeno, azufre y cloro. La disposición con la que se encuentran los picos de C, O y Fe del lado izquierdo, indican la presencia de carbonato de hierro, debido a que los picos de carbono y hierro son simétricos respecto al oxígeno. Por otro lado, es evidente la ausencia del resto de los elementos que se encontraban en espectros anteriores (Figuras 45 y 48), hallándose azufre y cloro, provenientes del INTAV™ y de la solución de NaCl respectivamente. A continuación, en la Figura 53 se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los cupones sometidos a INTAV™ y 150ppm de dodecilamina.



Figura 53. Estado de las probetas sometidas a INTAV™ más 150ppm de dodecilamina, antes y después de decapar

En la Figura 53 se pueden observar las probetas identificadas con los números 13, 14, 15 y 16, las cuales fueron sometidas a 15% de INTAV™ (150mL), 150ppm de dodecilamina y 850mL de NaCl al 3,5%. Del lado izquierdo se observan los cupones sin decapar; mientras que del derecho se encuentran los cupones luego de sometidos al proceso de decapado. Una vez más, se puede observar la presencia de manchas sobre las superficies al igual que ocurrió en el ensayo con 50ppm de dodecilamina (Figura 50). Las superficies de las probetas decapadas se observan bastante homogéneas, por lo que se puede inferir que ocurrió una corrosión general, hecho que a continuación se corrobora a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (Figura 54).

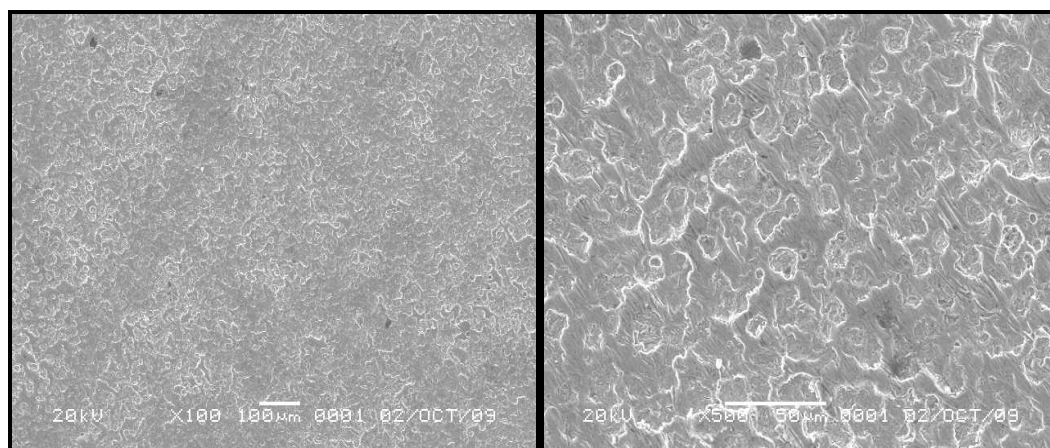


Figura 54. Microfotografías tomadas a las probetas decapadas que fueron sometidas a INTAV™ más 150ppm de dodecilamina

En la Figura 54 se muestra del lado izquierdo una microfotografía tomada con una amplitud de 100X, mientras que del lado derecho se encuentra a 500X. Una vez más se observa la ausencia de las canalizaciones, propias del desbastado, y así como también, se evidencia una corrosión bastante homogénea a lo largo de la superficie. Asimismo se observa que no existen picaduras, por lo tanto se infiere que este fenómeno ha ido disminuyendo con aumentos en la concentración de dodecilamina en el medio.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el análisis elemental mediante la técnica de EDS (Figura 55).

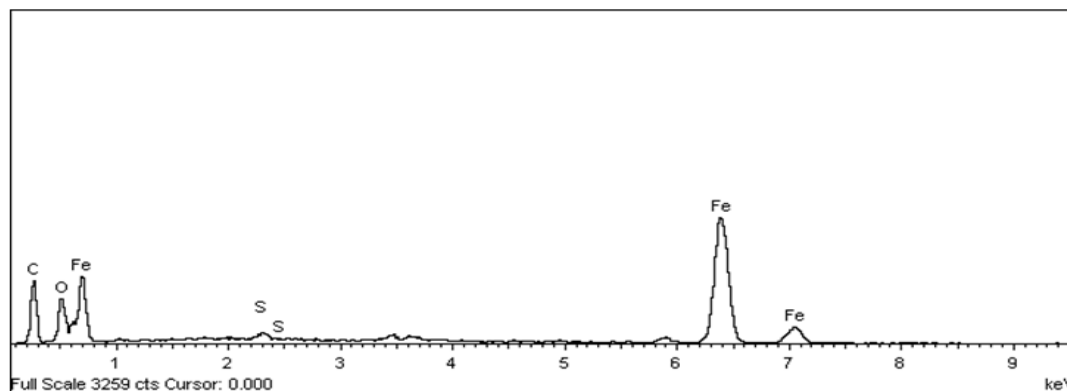


Figura 55. Espectro obtenido mediante EDS, realizado a las probetas sometidas a INTAV™ más 150ppm de dodecilamina

En la Figura 55 se observa el espectro realizado a la probeta 13, donde es evidente la presencia de los mismos elementos obtenidos en el espectro anterior (Figura 52), por lo cual se confirma el comportamiento de la dodecilamina en el medio, verificándose nuevamente la presencia de carbonato de hierro, por la conformación de los picos de estos 3 elementos del lado izquierdo del espectro. También es notable la presencia de azufre, el cual puede provenir del INTAVTM o estar presente en el material del cupón.

Todos los resultados obtenidos indican que el INTAVTM es un excelente inhibidor de incrustaciones y de formación de hidratos, a pesar de aumentar el potencial corrosivo del sistema. También se encontró que las formulaciones estudiadas de Inhibidor A e INTAVTM obtuvieron buenas eficiencias en ambos escenarios, por lo que sería conveniente, en otros estudios, evaluar sus potenciales corrosivos.

CONCLUSIONES

Luego de obtenidos y analizados los resultados del presente Trabajo Especial de Grado, se tuvieron las siguientes conclusiones:

- La formación de hidratos de THF puede ser evaluada, realizando un seguimiento de los parámetros termodinámicos del sistema, ya que en el punto de formación de estos sólidos, se presenta una caída en la conductividad y al mismo tiempo un aumento en la temperatura.
- La presencia de INTAV™ no altera la eficiencia del monoetilenglicol como inhibidor de formación de hidratos.
- El monoetilenglicol disminuye la eficiencia del INTAV™ como inhibidor de incrustaciones, debido a que favorece la precipitación del CaCO_3 por su pH básico, ya que a mayor cantidad de MEG en el sistema, mayores serán las precipitaciones.
- A través de formulaciones entre el monoetilenglicol y el INTAV™, no se puede lograr un tratamiento multifuncional, debido a que no existe sinergia entre ellos para mitigar las incrustaciones.
- El Inhibidor A, resultó ser un excelente supresor de hidratos, actuando como inhibidor termodinámico.
- Formulaciones logradas a través del Inhibidor A y el INTAV™ (15% v/v) son excelentes supresoras de la formación de hidratos, actuando como inhibidores termodinámicos.
- El INTAV™ no afecta la eficiencia del Inhibidor A, a la hora de suprimir la formación de hidratos.
- Mezclas de Inhibidor A e INTAV™ (15% v/v) son buenos anti-incrustantes, obteniendo mayores eficiencias en las formulaciones con mas cantidad de INTAV™, siendo la mayor de 95%, correspondiente a 15% v/v de INTAV™.

- El INTAVTM resultó ser excelente inhibidor de hidratos, actuando al igual que el monoetilenglicol como un inhibidor del tipo termodinámico, ya que no se observó la formación de estos sólidos.
- El INTAVTM aplicado a 15% v/v es excelente inhibidor de incrustaciones y además es excelente inhibidor de hidratos, es por ello que fue seleccionado como la formulación óptima.
- El INTAVTM incrementa el potencial corrosivo del sistema, aumentando la velocidad de corrosión de 18 mpy a 68 mpy.
- Se observó una corrosión tipo localizada, tendiendo a ser homogénea, sobre la superficie de los cupones de acero API 5L X65 en ausencia de tratamientos químicos (blanco).
- Se observó una corrosión tipo general, con presencia de pocas picaduras, sobre la superficie de los cupones de acero API 5L X65 en presencia de INTAVTM.
- La dodecilamina disminuye considerablemente el potencial corrosivo del INTAVTM, pero no se logran alcanzar los valores mínimos establecidos (5mpy), ya que la velocidad pasó de 68 mpy a 23 mpy.
- Se observó una corrosión tipo general sobre la superficie de los cupones de acero API 5L X65 en presencia de INTAVTM y dodecilamina.
- En la mayoría de los casos ocurrió una corrosión del tipo homogénea, lo cual se revela en las imágenes obtenidas mediante MEB.
- El INTAVTM es un excelente inhibidor de incrustaciones y de formación de hidratos, pero incrementa el potencial corrosivo del sistema, siendo necesario emplear un anti-corrosivo que logre disminuir la velocidad de corrosión a valores menores o iguales a 5mpy.

RECOMENDACIONES

En esta sección se presentan una serie de recomendaciones, propuestas con la finalidad de mejorar y profundizar esta investigación, con trabajos posteriores.

- Realizar pruebas en sistemas dinámicos que permitan evaluar la eficiencia del INTAV™ como inhibidor de hidratos.
- Profundizar en los estudios cinéticos de la formación de los hidratos de tetrahidrofurano, para obtener una mejor visualización de la inhibición de estos sólidos por parte del Inhibidor A y del INTAV™.
- Evaluar dosis mas bajas de INTAV™ como por ejemplo 10% y 5%v/v, en los ensayos de formación de hidratos, con la finalidad de optimizar la concentración de dicho inhibidor.
- Aumentar la dosificación del inhibidor de corrosión (dodecilamina) en los sistemas de 15%v/v de INTAV™, para verificar si la velocidad de corrosión disminuye aun más.
- Incorporar inhibidores que sean capaces de disminuir el potencial corrosivo del INTAV™ a velocidades menores de 5mpy, la cual es la velocidad límite permitida por la NACE, y posteriormente evaluar la consecuencia de la incorporación de este nuevo inhibidor al tratamiento multifuncional mediante ensayos de incrustación y de formación de hidratos.
- Evaluar el potencial corrosivo del INTAV™ mediante ensayos electroquímicos, para establecer comparaciones con los resultados obtenidos a través de la técnica de pérdida de peso del metal.
- Evaluar el potencial corrosivo de las formulaciones de Inhibidor A e INTAV™ que arrojaron las mayores eficiencias en los ensayos de incrustaciones, para determinar si con estas formulaciones se puede lograr un tratamiento químico

multifuncional que mitigue la formación de incrustaciones, de hidratos y además la corrosión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Sofi, M., Salman, K., y Al-Omran A. (1989). "Practical Experience in Scale Control". *Desalination* 73, pp. 313-325.

ASTM G1 (2003). "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens".

Asociación venezolana de procesadores de gas (AVPG). *Industria del Gas Natural en Venezuela, "Perspectiva de desarrollo"* (2005). Obtenido el 03 de julio de 2009, de: <http://www.venezuelagas.net>

Becker, J. B. (1998). *Corrosion and Scale Handbook*, Penn Well Publishing Company, Tulsa, Oklahoma.

Berry, W. (1982). "Effect of CO₂ on corrosion of pipeline". AGA Transmission Conference.

Cámara de Sanidad Agropecuaria y fertilizantes (Casafe). *Biotecnología*. Obtenido el julio 26 2009, de: <http://www.casafe.org>

Castillo, L. (2005). "Estudio de la factibilidad técnica de aplicación de biopolímeros y efecto de las nanopartículas en el tratamiento de incrustaciones y corrosión en la industria del gas". Tesis de Grado, Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Colotto, M.E. y Masamau J. (2005). "La fiabilidad humana en la gestión integrada del proceso operativo de plataformas offshore". Departamento de Proyectos de Ingeniería. Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Corrosion Control in Petroleum Production (1979). TPC Publication 5, NACE Engineers, pp. 6-10.

Crabtree, M., Eslinge, D., Fletcher, P., Miller, M., Johnon, A., y King, G. “Lucha contra las incrustaciones. Remoción y Prevención”. Revista Oilfield Review, Otoño 1999. pp. 30-49.

Danhof, I. (2004). “The history of *Aloe vera* total process”. Obtenido el 29 de mayo del 2009, de: www.aloejaumave.com.

Ente Nacional del Gas (ENAGAS). Página principal. Obtenido el 27 de Junio de 2009, de: <http://www.enagas.gob.ve>

Ecopetrol. Página principal. Obtenido el 01 de Agosto de 2009, de: <http://www.ecopetrol.com.co>

Edmonds B., Moorwood R.A.S. y Szczepanski R. (1998). Hydrate Update, GPA Spring Meeting, Darlington.

González, G. (2003). “Estudio de secuestrantes líquidos de H₂S al norte del estado Monagas”. Tesis de grado. Universidad Simón Bolívar. Sartanejas.

Hangx, S. y Spiers, C. (2008). “Reaction of plagioclase feldspars with CO₂ under hydrothermal conditions”. Faculty of Geosciences, Utrecht University. Netherlands.

Hirata, A. y Mori, Y.H. (1998). “How liquids it clathrate hydrates; some macroscopic observations”. Chemical Engineering Science. Volumen 53, N° 14, pp 2641-2643.

Iain C. M. Dea (1989). “Industrial polysaccharides”. Pure &App/. Chern., Vol. 61, No. 7, pp. 1315-1322 .

IONIS. Página principal. Obtenido el 05 de agosto del 2009, de: <http://www.ionis.com.ar>

ISO (2007). “Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)”. International Standard 11885. Segunda Edición.

Jastrzebski, Z (1979). “Naturaleza y propiedades de los materiales para ingeniería”. México D.F: Interamericana.

Kelland M.A., Svartaas T.M. y Dybvik L. (1995). “A New Generation of Gas Hydrate Inhibitors”. SPE Annual Technical Conference & Exhibition. Texas. pp. 529-537, SPE 30695

Kelland M.A., Svartaas T.M. y Dybvik L. (1995). “Studies on New Gas Hydrate Inhibitors”. SPE Offshore Europe Conference, Aberdeen. pp 531-539, SPE 30420.

Kojo, E. y Qian, H. (2004). “*Aloe vera*: A Valuable Ingredient for the Food, Pharmaceutical and Cosmetic Industries- A Review” Critical Reviews in Food Science and Nutrition.

Larionova, M., Merendez, R., Valiente, O. y Fuste, V. (2004). “Estudio químico de los polisacáridos presentes en *Aloe vera* L y *Aloe arborescens* Miller, cultivadas en Cuba”. Plant Med.

Lu, H., Kan, A.T, y Tomson, M.B. (2009). “Effects of Monoethylene Glycol on Carbonate Equilibrium and Calcite Solubility in Gas/Monoethylene Glycol/Water/Salt Mixed Systems”. Paper SPE 121562. Texas.

Mackay E. J., y Sorbie, K. S. (1999). “An evaluation of Simulation Techniques for Modelling Squeeze treatment”. Paper SPE 56775. Houston, Texas.

Makogon, Y.F. (1997). “Hydrates of Hydrocarbons”. PennWell Publishing Co., Tulsa, Oklahoma.

Mata, C. (2007). “Polisacáridos naturales como agentes anti-incrustantes”. Tesis de grado, Licenciatura Química. Universidad Simón Bolívar. Sartanejas.

Méndez, M. (2001). “Efecto de la velocidad del fluido sobre las propiedades protectoras de crudos ante la corrosión por CO₂ mediante la técnica de electrodo de Cilindro Rotatorio”. Tesis de grado, Licenciatura Química. Universidad Simón Bolívar. Sartanejas.

Mohammed, M.A. (2006). “Surface Phenomena in Gas Hydrate Systems”. Norwegian University of Science and Technology (NTNU). Trondheim.

NACE Engineers (1979). Corrosion Control in Petroleum Production. TPC Publication 5, p.p. 6 - 10.

NACE International (2001). Standard Test Method: Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems). NACE Standard TM0374-2001. Item N° 21208.

NACE Standard RP-0775 (2005). “Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations”.

Nalco. (2004) “Trends and Advances in Scale Control”. Bulletin B-346.

Neville, A., y Morizot, A. (2000). “A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO₃”. Chemical Engineering Science 55, pp. 4737-4743.

Oddo, J. E. y Tomson, M. B. (1989). “A discussion of Calcium Carbonate Scaling Problems and Solutions With Respect to Produced Brines”. Paper SPE 19763.

Oftroff A.G. (1979). “Introduction to oilfield water technology”. National Association of Corrosion Engineers.

Patton C. (1995). "Incrustations and Solubility". Applied Water Technology, 2nd Edition, USA.

Pérez, R. (2005). "Predicción de Incrustaciones de CaCO₃ en Líneas de Producción de Crudo". PDVSA-Maracaibo.

Perozo E., y Rodríguez, V. (1995). "Inhibición de precipitación de asfáltenos, parafinas y escamas". INT-TETM-0111,95.

Pickering, P.P., Edmonds, B., Moorwood, R.A.S., Szczepanski, R. y Watson, M.J. (2001). "Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil & gas production".

Pino M., Fernando (2007). Apuntes de Gasotecnia, Curso Unidad I. Escuela de Ingeniería de Petróleo. Universidad de Oriente, Maturín.

Ripmeester J.A. y J.S. Tse, C.I. "A new Clathrate Hydrate Structure". Ratcliffe & B.M. Powell 1987, Nature, pp 135-325.

Rojey, A. (1997). "El Gas Natural, Producción, Tratamiento y Transporte". Editorial Technip. Paris 1997.

Ruiz, J.M. "Embarcaciones para tendido de tuberías costa afuera". Obtenido el 18 de mayo del 2009, de: <http://www.petroleo.com>

Rodríguez, L.M., Llongueras, J.G., Uruchurtu, J. y Hernández, L.S. "Corrosividad Atmosférica". Obtenido el 15 de junio del 2009, de: <http://books.google.co.ve/books>

Sandengen, K. (2006). "Prediction of mineral scale formation in wet gas condensate pipelines and in MEG (mono ethylene glycol) regeneration plants". University of Science and Technology (NTNU). Trondheim.

Sloan E.D. (1998). "Clathrate Hydrates of Natural Gases". Segunda Edición, Marcel Dekker Inc, New York.

Trethwey, K. y Chamberlain, J. (1970). "Corrosion for Students and Engineering". Longman Scientific & Technical, New York, p.p 67-107.

Valberg, T. (2006). "Efficiency of thermodynamic inhibitors for melting gas hydrates". University of Science and Technology (NTNU). Trondheim.

Varsavsky, A.I. "Química verde y prevención de la contaminación". Obtenido el 26 de julio de 2009, de: <http://www.aqa.org>

Viloria A. y otros (1986). Informe técnico INT-01675,86. PDVSA – Intevep. Venezuela.

Viloria, A., y Vera, J. (1994). "Inhibidores de Corrosión". CYTED, Río de Janeiro.

Waard, C. y Lotz, U. (1993). "Prediction of CO₂ corrosion of carbon steel". CORROSION, Paper N° 69.

Wade, N.M. (1979). "A review of Scale Methods, Desalination". Vol. 31, N°1-3, pp. 309-320.

GLOSARIO

Adsorción: es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material.

Aleaciones: sustancia compuesta por dos o más metales.

Biodegradable: Sustancia que puede ser descompuesta con cierta rapidez por organismos vivos, los más importantes de los cuales son bacterias aerobias.

Conductividad: es la capacidad de conducir. Por ejemplo, la conductividad eléctrica, es la capacidad de un cuerpo de permitir el paso de la corriente eléctrica a través de sí. También es definida como la propiedad natural característica de cada cuerpo que representa la facilidad con la que los electrones (y huecos en el caso de los semiconductores) pueden pasar por él. Varía con la temperatura. Es una de las características más importantes de los materiales.

Conductímetro: es un dispositivo diseñado para medir la conductividad.

Contaminación ambiental: Se denomina así, a la presencia en el ambiente de cualquier agente (físico, químico o biológico) o bien de una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean o puedan ser nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población; o que puedan ser perjudiciales para la vida vegetal o animal; o impidan el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y el goce de los mismos.

Decapado: es un proceso mediante el cual se limpian las superficies de un elemento.

Difracción de rayos X (DRX): es una técnica que permite la caracterización de fases y compuestos cristalinos, además de elementos químicos presentes en aleaciones metálicas y cerámicas estructurales de ingeniería.

Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS): es una herramienta analítica que permite realizar un análisis elemental, así como también determinar las características de la superficie de un material, la composición inorgánica de las aleaciones, la forma de las partículas y las dimensiones físicas de muestras.

Inhibidor: Que inhibe o suspende alguna función, formación o reacción.

Metaestabilidad: es la propiedad que un sistema, con varios estados de equilibrio, tiene de exhibir durante un considerable espacio de tiempo un estado de equilibrio débilmente estable. Sin embargo, bajo la acción de perturbaciones externas (a veces no fácilmente detectables) dichos sistemas exhiben una evolución temporal hacia un estado de equilibrio fuertemente estable. Normalmente la metaestabilidad es debida a transformaciones de estado lentas.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): La técnica de MEB se utiliza para la observación y análisis de superficies suministrando información de relieve, textura, tamaño y forma de grano, y composición química (EDS) de muestras biológicas y minerales.

Monoetilenglicol: El Monoetilenglicol es un líquido transparente, higroscópico y prácticamente inodoro. Se utiliza en la fabricación de fibra poliéster, PET y resina poliéster, así como líquido anticongelante.

Morfología: Estudio de la forma o estructura de alguna cosa.

Nucleación: es el comienzo de un cambio de estado en una región pequeña pero estable. El cambio de estado puede ser la formación de gas o cristal a partir de un líquido.

Polarización: es el proceso por el cual en un conjunto originariamente indiferenciado se establecen características o rasgos distintivos que determinan la aparición en él de dos o más zonas mutuamente excluyentes, llamadas polos.

Quimisorción: ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma.

Resistencia Mecánica: es la capacidad de los cuerpos para resistir las fuerzas aplicadas sin romperse. La resistencia mecánica de un cuerpo depende de su material y de su geometría.

Saturación: Estado de una disolución que ya no admite mas cantidad de la sustancia que se disuelve.

Sedimentación: es el proceso por el cual el material sólido, transportado por una corriente se deposita. Toda corriente tiene una capacidad de transportar material sólido en suspensión.

Tensoactivos: son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (por ejemplo dos líquidos insolubles uno en otro). Los tensoactivos se componen de una parte hidrofóbica y una hidrofílica.

Termocupla: es un transductor de temperaturas, es decir un dispositivo que convierte una magnitud física en una señal eléctrica. Está constituida por dos alambres metálicos diferentes que unidos, desarrollan una diferencia de potencial eléctrica entre sus extremos libres que es aproximadamente proporcional a la diferencia de temperaturas entre estas puntas y la unión. Se suelen fabricar con metales puros o aleaciones.

Tetrahidrofurano (THF): Es un compuesto orgánico líquido heterocíclico, transparente y de baja viscosidad. Se usa como solvente de polaridad intermedia en reacciones químicas, ya que es capaz de aceptar protones. El THF es el análogo completamente hidrogenado del compuesto aromático furano.

APÉNDICES

APÉNDICE A: Cálculos tipo

- **ENSAYOS DE INCRUSTACIÓN**

Cálculo de la eficiencia de los inhibidores de incrustación

El cálculo de la eficiencia de los inhibidores de incrustación, específicamente del INTAV™, se realizó a través de la Ecuación 7.

$$\%Efic.Inhibidor = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} \cdot 100$$

Donde:

%Efic.Inhibidor: Porcentaje de eficiencia del inhibidor.

C_a : Concentración de iones Ca^{++} en la muestra con tratamiento químico después de la precipitación.

C_b : Concentración de iones Ca^{++} en el blanco después de la precipitación.

C_c : Concentración de iones Ca^{++} en la solución original.

Sustituyendo los valores obtenidos se tiene:

$$\%Efic..INTAV^{TM} = \frac{1420\text{ ppm} - 720\text{ ppm}}{1610\text{ ppm} - 720\text{ ppm}} \cdot 100 = 79\%$$

A continuación se muestra la Tabla 14, con los resultados obtenidos en todos los ensayos de incrustación realizados, mostrando tanto la cantidad de calcio presente en las muestras así como también la eficiencia alcanzada.

Tabla 14. Concentración de Calcio en la muestra y eficiencias alcanzadas por cada uno de los ensayos realizados de incrustación.

| Ensayo | Concentración Ca⁺⁺(ppm) | Eficiencia (%) |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|
| Blanco 1 | 706,35 | - |
| 2000ppm INTAV TM + 10% MEG | 867,25 | 18 |
| 2000ppm INTAV TM + 20% MEG | 768,90 | 7 |
| 2000ppm INTAV TM + 30% MEG | 659,24 | - |
| 2000ppm INTAV TM + 40% MEG | 611,50 | - |
| 2000ppm INTAV TM + 50% MEG | 534,55 | - |
| Blanco 2 | 647,15 | - |
| 7,5% INTAV TM + 7,5% Inhibidor A | 1474,11 | 86 |
| 5% INTAV TM + 10% Inhibidor A | 1410,36 | 80 |
| 10% INTAV TM + 5% Inhibidor A | 1523,23 | 92 |
| Blanco 3 | 702,12 | - |
| 15% INTAV TM | 1597,14 | 94 |
| 15% Inhibidor A + 2000ppm INTAV TM | 1136,56 | 46 |

- **ENSAYOS DE CORROSIÓN**

Cálculo de la velocidad de Corrosión

Para hallar la velocidad de corrosión de las probetas sometidas al blanco, se calculó inicialmente el área expuesta a través de la Ecuación 13.

$$Area = \frac{2 * (A_1 + A_2 + A_3) - 4 * (A_C)}{100} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde A_1 , A_2 , A_3 y A_C , representan las áreas de las caras del cupón y los agujeros, tal y como se muestra en la Figura 56:

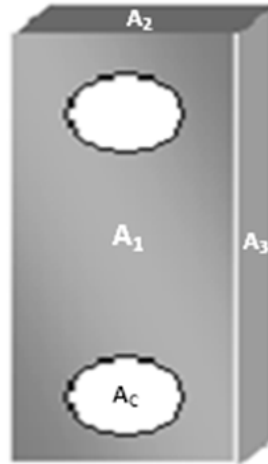


Figura 56. Áreas de las caras expuestas de los cupones

Por lo tanto el área sería:

$$Area = \frac{2 * (740,53mm^2 + 43,28mm^2 + 144,38mm^2) - 4 * (51,91mm^2)}{100} = 16,4874cm^2$$

Seguidamente, para el cálculo de la velocidad de corrosión se utiliza la Ecuación 11.

$$V_{corr} = \frac{3,45 \times 10^6 (M_i - M_f)}{A * \rho * t}$$

Donde:

V_{corr} : Velocidad de corrosión (mpy)

$M_i - M_f$: Masa perdida (g)

A : Área expuesta (cm²)

t : Tiempo de exposición (horas)

ρ : Densidad del material (g/cm³)

Sustituyendo se tiene:

$$V_{corr} = \frac{3,45 \times 10^6 (0,0987g)}{16,4874cm^2 * 7,7964g/cm^3 * 168h} = 15,7682mpy$$

Esta es la velocidad de corrosión correspondiente a la probeta 2, para el resto de los cupones utilizados en este ensayo, se realizaron los mismos cálculos y los resultados fueron los siguientes:

Tabla 15. Resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso del metal (blanco)

| Probeta | Pérdida de peso (g) | Área Expuesta (cm²) | Velocidad de Corrosión (mpy) | Velocidad de Corrosión promedio (mpy) |
|----------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|
| 2 | 0,0987 | 16,4874 | 15,7682 | 18,3391 |
| 3 | 0,1219 | 16,5586 | 19,3908 | |
| 4 | 0,1240 | 16,4474 | 19,8582 | |

Siendo 18,3391 mpy, la velocidad de todo el ensayo, en este caso del blanco (sin inhibidores), para el resto de los ensayos se realizaron los mismos cálculos y los resultados son mostrados en la Tabla 16.

Tabla 16. Resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso del metal

| Ensayo | Probeta | Pérdida de peso (g) | Área Expuesta (cm ²) | Vcorr (mpy) | Vcorr promedio (mpy) |
|---------------------------------------------|---------|---------------------|----------------------------------|-------------|----------------------|
| Blanco | 2 | 0,0987 | 16,4874 | 15,7682 | 18,3391 |
| | 3 | 0,1219 | 16,5586 | 19,3908 | |
| | 4 | 0,1240 | 16,4474 | 19,8582 | |
| INTAV™ | 6 | 0,4278 | 15,8451 | 71,1148 | 68,2534 |
| | 7 | 0,3242 | 16,6529 | 51,2790 | |
| | 8 | 0,5211 | 16,6643 | 82,3664 | |
| INTAV™ + 50ppm Dodecilamina | 10 | 0,1561 | 16,6089 | 24,7558 | 24,1578 |
| | 11 | 0,1269 | 16,2892 | 20,5201 | |
| | 12 | 0,1702 | 16,4833 | 27,1976 | |
| INTAV™ + 150ppm Dodecilamina | 14 | 0,1546 | 16,5743 | 24,5691 | 23,7367 |
| | 15 | 0,1450 | 16,7469 | 22,8060 | |
| | 16 | 0,1492 | 16,4880 | 23,8351 | |

APÉNDICE B: Análisis de los precipitados obtenidos en los ensayos de incrustación

A los precipitados obtenidos se les realizó una Difracción de Rayos X y una Microscopía Electrónica de Barrido, y se encontró que los sólidos en su gran mayoría eran Calcita, que es la morfología más estable, seguida de la Aragonita. Estos resultados indican que los tratamientos que se evaluaron no alteraron la morfología de los sólidos precipitados, ya que la encontrada en los blancos también fue calcita. Sin embargo, dependiendo de los inhibidores evaluados se formaron en mayor o menor cantidad, lo cual fue discutido en el Capítulo IV.

Esto indica que a pesar de la presencia de tratamientos químicos, el efecto de la temperatura prevaleció, llevando las precipitaciones hacia su forma más estable, como se puede apreciar en la Figura 12 del Capítulo II.

En la Tabla 17 se muestra la morfología de los precipitados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados.

Tabla 17. Morfologías de los precipitados obtenidos en cada uno de los ensayos de incrustación realizados.

| Ensayo | Precipitado |
|-----------------------------|---------------------|
| Blanco 1 | Calcita y Aragonita |
| 2000ppm INTAV™ + 10% MEG | Calcita |
| 2000ppm INTAV™ + 20% MEG | Calcita |
| 2000ppm INTAV™ + 30% MEG | Calcita |

| | |
|-------------------------------------|---------------------|
| 2000ppm INTAV™ + 40% MEG | Calcita |
| 2000ppm INTAV™ +50% MEG | Calcita |
| Blanco 2 | Calcita y Aragonita |
| 7,5% INTAV™ + 7,5% Inhibidor A | Calcita |
| 5% INTAV™ + 10% Inhibidor A | Calcita |
| 10% INTAV™ + 5% Inhibidor A | Calcita |
| Blanco 3 | Calcita y Aragonita |
| 15% INTAV™ | Calcita |
| 15% Inhibidor A + 2000ppm INTAV™ | Calcita |

APÉNDICE C: Normas Empleadas

NORMA NACE TM0374

La norma NACE TM0374 fue empleada para realizar los ensayos de incrustaciones, por lo que se muestra a continuación.



NACE Standard TM0374-2007
(formerly TM0374-2001)
Item No. 21208

Standard Test Method

Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems)

This NACE International standard represents a consensus of those individual members who have reviewed this document, its scope, and provisions. Its acceptance does not in any respect preclude anyone, whether he or she has adopted the standard or not, from manufacturing, marketing, purchasing, or using products, processes, or procedures not in conformance with this standard. Nothing contained in this NACE International standard is to be construed as granting any right, by implication or otherwise, to manufacture, sell, or use in connection with any method, apparatus, or product covered by Letters Patent, or as indemnifying or protecting anyone against liability for infringement of Letters Patent. This standard represents minimum requirements and should in no way be interpreted as a restriction on the use of better procedures or materials. Neither is this standard intended to apply in all cases relating to the subject. Unpredictable circumstances may negate the usefulness of this standard in specific instances. NACE International assumes no responsibility for the interpretation or use of this standard by other parties and accepts responsibility for only those official NACE International interpretations issued by NACE International in accordance with its governing procedures and policies which preclude the issuance of interpretations by individual volunteers.

Users of this NACE International standard are responsible for reviewing appropriate health, safety, environmental, and regulatory documents and for determining their applicability in relation to this standard prior to its use. This NACE International standard may not necessarily address all potential health and safety problems or environmental hazards associated with the use of materials, equipment, and/or operations detailed or referred to within this standard. Users of this NACE International standard are also responsible for establishing appropriate health, safety, and environmental protection practices, in consultation with appropriate regulatory authorities if necessary, to achieve compliance with any existing applicable regulatory requirements prior to the use of this standard.

CAUTIONARY NOTICE: NACE International standards are subject to periodic review, and may be revised or withdrawn at any time in accordance with NACE technical committee procedures. NACE International requires that action be taken to reaffirm, revise, or withdraw this standard no later than five years from the date of initial publication. The user is cautioned to obtain the latest edition. Purchasers of NACE International standards may receive current information on all standards and other NACE International publications by contacting the NACE International FirstService Department, 1440 South Creek Drive, Houston, Texas 77084-4906 (telephone +1 (281)228-6200).

Reaffirmed 2007-03-10
Approved November 1974
NACE International
1440 South Creek Drive
Houston, Texas 77084-4906
+1 (281) 228-6200

ISBN 1-57590-124-2
© 2007, NACE International

Foreword

Scale is an adherent deposit of inorganic compounds precipitated from water onto surfaces. Most oilfield waters are brines containing large amounts of calcium salts. When calcium is deposited as calcium sulfate or calcium carbonate scale, a loss of production and increased maintenance expenses can result; therefore, effective scale inhibition is of primary importance to the oil producer.

Scale inhibitors can be used in many circumstances to control scale formation, thereby reducing production difficulties. Scale inhibitors are commercially available and are widely used in oil and gas production systems. The test methods in this standard are designed to provide a relative and quantitative measure of the abilities of scale inhibitors to prevent the precipitation of solids, a necessary and critical stage in the formation of scale. The laboratory screening tests described in this standard cannot and do not allow for the wide variation in water chemistry and system properties seen in field operations. As such they must only be regarded as a starting point in the evaluation of scale inhibitors. The existence and use of these methods allow for a uniform mode of collection of screening test results and facilitate discussion of the results by interested parties.

The test methods in this standard have been selected as a means of comparing, under the specified laboratory conditions, the effectiveness of scale inhibitors in preventing precipitation of calcium sulfate and calcium carbonate from solution. Because the prices of scale inhibitors change with time and may be unknown to the tester, no attempt has been made to dilute the scale inhibitor to a common cost base.

This standard was originally prepared in 1974 by Task Group T-1D-9 and was revised in 1990 by Task Group T-1D-31, a component of Unit Committee T-1D on Corrosion Monitoring and Control of Corrosion Environments in Petroleum Production Operations. It was reviewed and reaffirmed in 1995 by members of T-1D, and in 2001 and 2007 by members of Specific Technology Group (STG) 31 on Oil and Gas Production—Corrosion and Scale Inhibition. It is issued by NACE International under the auspices of STG 31.

In NACE standards, the terms *shall*, *must*, *should*, and *may* are used in accordance with the definitions of these terms in the NACE Publications Style Manual, 4th ed., Paragraph 7.4.1.9. *Shall* and *must* are used to state mandatory requirements. *Should* is used to state something considered good and is recommended but is not mandatory. *May* is used to state something considered optional.

NACE International

TM0374-2007

**NACE International
Standard
Test Method**

**Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale
Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and
Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production
Systems)**

Contents

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---|
| 1. General..... | 1 |
| 2. Calcium Sulfate Precipitation Test..... | 1 |
| 3. Calcium Carbonate Precipitation Test..... | 2 |
| 4. Percent Inhibition Calculation..... | 4 |
| Table 1— Calcium Sulfate Retained in Solution (as Calcium Sulfate, mg/L)..... | 2 |
| Table 2— Calcium Carbonate Retained in Solution (as Calcium Carbonate, mg/L)..... | 4 |
| References..... | 4 |

Section 1: General

1.1 The test methods described in this standard are static laboratory screening tests designed to give a measure of the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of calcium sulfate and calcium carbonate from solution at 71°C (160°F).

1.2 These test methods are recommended only for ranking the performance of different scale inhibitors under laboratory conditions set by these methods. They are not intended to provide actual field treating rates.

1.3 Many factors, such as reaction kinetics, fluid velocity and composition, variable temperatures and pressures, scale adherence, and solids dispersion can significantly affect actual scale deposition under field conditions. Detailed consideration of these parameters is deemed to be outside the scope of this standard. However, field

conditions, field brine composition, and other variables noted above should be considered at some point in scale inhibitor evaluation prior to final scale inhibitor selection for field use.

1.4 Tests should be conducted at various scale inhibitor concentrations in order to obtain a better understanding of performance under laboratory conditions set by these methods. The scale inhibitor concentration required for a field application is likely to be different from that determined under these laboratory conditions.

1.5 This standard lists the necessary apparatus, reagents, and procedures for conducting these laboratory screening tests.

Section 2: Calcium Sulfate Precipitation Test

2.1 This section lists the apparatus, solutions, and procedure for conducting the calcium sulfate precipitation screening test.

2.2 Apparatus and Solutions

2.2.1 Constant-temperature water bath or forced-draft oven with the capability of maintaining the specified temperature within $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{F}$).

2.2.2 Clean and dust-free glass test cells (approximately 125-mL [4-oz] bottles with positive seals).

2.2.3 Synthetic brines prepared with distilled or deionized water, as follows:

2.2.3.1 Calcium-containing brine: 7.50 g/L NaCl (ACS⁽¹⁾ reagent grade); 11.10 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent grade).

2.2.3.2 Sulfate-containing brine: 7.50 g/L NaCl (ACS reagent grade); 10.66 g/L Na_2SO_4 (ACS reagent grade).

2.2.3.3 Note: Very small quantities of insoluble materials may remain after the specified reagents have completely dissolved. For consistency of

results, solutions shall be filtered through a 0.45- μm filter.

2.2.4 Apparatus for reproducibly delivering 50 \pm 0.5 mL (e.g., graduated cylinders or volumetric pipets).

2.2.5 One percent by weight (1 wt%) and 0.1 wt% dilutions of the as-received scale inhibitors to be tested, prepared with deionized water.

2.2.6 Graduated measuring pipets in the following sizes: 0.1, 0.5, and 1.0 mL.

2.2.7 Standard reagents and apparatus for determination of calcium concentration in accordance with ASTM⁽²⁾ D 511,¹ ASTM D 1126,² APHA⁽³⁾ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Part 300),⁴ or another accepted test method.

2.3 Test Procedure

2.3.1 Pipet the desired amount of scale inhibitor into each test cell using the 1 wt% and 0.1 wt% dilutions. The 0.1 wt% dilution shall be used for tests in which scale inhibitor loadings are less than 10 mg/L. Run duplicates of each concentration.

⁽¹⁾ American Chemical Society (ACS), 1155 16th St. NW, Washington, DC 20036.

⁽²⁾ ASTM International (ASTM), 100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428.

⁽³⁾ American Public Health Association (APHA), 800 I St. NW, Washington, DC 20001-3710.

TM0374-2007

2.3.2 Prepare duplicate blanks as follows:

2.3.2.1 Set aside two samples of the calcium-containing brine (50 mL each). Determine the calcium ion concentration of the blanks before precipitation in accordance with Paragraph 2.3.8 and divide each value by 2.

2.3.2.2 Prepare and handle the blanks after precipitation as described in Paragraphs 2.3.3 through 2.3.8, but do not include a scale inhibitor.

2.3.3 Add 50 mL of sulfate-containing brine to the test cell and mix well. Add 50 mL of calcium-containing brine to the test cell.

2.3.4 Cap the test cell immediately and agitate to mix the brines and the scale inhibitor thoroughly.

2.3.5 Place all test cells and blanks in a forced-draft oven or immerse to 75% of their lengths in a water bath at 71 ±1°C (160 ±2°F) for 24 hours.

2.3.6 Remove the test cells after the 24-hour exposure and avoid agitation. Allow the test cells to cool to 25 ±5°C (77 ±9°F) for a time not to exceed two hours.

2.3.7 Pipet 1 mL of the test brine to a suitable vessel, avoiding the transfer of calcium sulfate crystals, and dilute with distilled water, deionized water, or as otherwise specified in the calcium determination method to be used.

2.3.8 Determine the calcium ion concentration by procedures given in ASTM D 511, ASTM D 1126, APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Part 300), or another accepted test method. NOTE: Calcium ion concentration values for duplicate test samples often differ by 2% or more. A 5% difference is considered unacceptable and shall be cause for rerunning the test.

2.3.9 Report the average of the duplicate calcium ion concentration values as mg/L calcium sulfate retained in solution for each inhibitor test concentration and the blank.

2.3.10 Percent inhibition may be calculated in accordance with Paragraph 4.1 and reported.

2.3.11 Representative data from the evaluation of three scale inhibitors are given in Table 1. These data are examples only and do not reflect experimental precision. These data indicate that scale inhibitor A is most effective. Note: Costs of the scale inhibitors have not been considered.

TABLE 1—Calcium Sulfate Retained in Solution (as Calcium Sulfate, mg/L)

| Scale inhibitor | 1 mg/L | 3 mg/L | 5 mg/L | 10 mg/L | 20 mg/L |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|---------|
| A | 5,140 | 5,140 | 5,140 | 5,140 | 5,140 |
| B | 4,080 | 4,352 | 4,896 | 5,068 | 5,140 |
| C | 4,896 | 5,103 | 5,140 | 5,140 | 5,140 |

Blank (after precipitation): 3,808 mg/L
 Blank (before precipitation): 5,140 mg/L

Section 3: Calcium Carbonate Precipitation Test

3.1 This section lists the apparatus, solutions, and procedure for conducting the calcium carbonate precipitation screening test.

3.2 Apparatus and Solutions

3.2.1 A pressure-regulated source of carbon dioxide (CO₂). All recognized grades of CO₂ are suitable for this test.

3.2.2 Constant-temperature water bath or forced-draft oven with the capability of maintaining the specified temperature within ±1°C (±2°F).

3.2.3 Clean and dust-free glass test cells (approximately 125-mL [4-oz] bottles with positive seals). Caution: The amount of vapor space above the test solutions in Paragraph 3.3.5 will affect the test results. To maximize the validity and reproducibility of test results, choose test cells that vary in capacity (volume) when sealed by 5% or less; that is, $V_1 = V_2 \pm 0.025 V$, where V_1 equals the desired range of test cell capacities and V equals the mean test capacity.

3.2.4 Fritted-glass gas dispersion tube(s) (medium or coarse porosity rating).

TM0374-2007

3.2.5 Synthetic brines prepared with distilled or deionized water, as follows:

3.2.5.1 Calcium-containing brine: 12.15 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent grade); 3.68 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent grade); 33.0 g/L NaCl (ACS reagent grade).

3.2.5.2 Bicarbonate-containing brine: 7.36 g/L NaHCO_3 (ACS reagent grade); 33.0 g/L NaCl (ACS reagent grade).

3.2.5.3 Note: Very small quantities of insoluble materials may remain after the specified reagents have completely dissolved. For consistency of results, the solutions shall be filtered through a 0.45- μm filter.

3.2.6 Apparatus for reproducibly delivering 50 ± 0.5 mL (e.g., graduated cylinders or volumetric pipets).

3.2.7 One percent by weight (1 wt%) and 0.1 wt% dilutions of the as-received scale inhibitors to be tested, prepared with deionized water.

3.2.8 Graduated measuring pipets in the following sizes: 0.1, 0.5, and 1.0 mL.

3.2.9 Standard reagents and apparatus for determination of calcium concentration in accordance with ASTM D 511, ASTM D 1126, APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Part 300), or another accepted test method.

3.3 Test Procedure

3.3.1 Pipet the desired amount of inhibitor into each test cell using the 1 wt% and 0.1 wt% dilutions. The 0.1 wt% dilution shall be used for tests in which scale inhibitor loadings are less than 10 mg/L. Run duplicates of each concentration.

3.3.2 Prepare duplicate blanks as follows:

3.3.2.1 Set aside two samples of the calcium-containing brine (50 mL each). Determine the calcium ion concentration of the blanks before precipitation in accordance with Paragraph 3.3.9 and divide each value by 2.

3.3.2.2 Prepare and handle the blanks after precipitation according to Paragraphs 3.3.3 through 3.3.9, but do not include a scale inhibitor.

3.3.3 Saturate both the calcium- and bicarbonate-containing brines with CO_2 immediately before using. Accomplish saturation at room temperature by bubbling CO_2 through a fitted-glass gas dispersion tube immersed to the bottom of the container. A rate of 250

mL/min of CO_2 for 30 minutes will be sufficient to saturate up to 1 L of each brine simultaneously. A tee may be used to split the gas flow for this purpose.

3.3.4 Add 50 mL of bicarbonate-containing brine to the test cell and mix well. Add 50 mL of calcium-containing brine to the test cell.

3.3.5 Cap the test cell immediately and agitate to mix the brines and the scale inhibitor thoroughly. The test cells must be capped tightly to avoid loss of CO_2 . Note: Pressure will build in the test cells as the CO_2 -saturated test brine approaches and reaches the test temperature. Rupture of the test cells has not been reported, yet it is a potential hazard associated with this test procedure. Safety precautions must be used to address this potential hazard. Also, an improperly sealed test cell may lead to pressure release, a resulting test brine compositional change, and an invalid test result.

3.3.6 Place all test cells and blanks in a forced-draft oven or immerse to 75% of their lengths in a water bath at $71 \pm 1^\circ\text{C}$ ($160 \pm 2^\circ\text{F}$) for 24 hours.

3.3.7 Remove the test cells after the 24-hour exposure and avoid agitation. Allow the test cells to cool to $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ($77 \pm 9^\circ\text{F}$) for a time not to exceed two hours.

3.3.8 Pipet 1 mL of the test brine to a suitable vessel, avoiding the transfer of calcium carbonate crystals, and dilute with distilled water, deionized water, or as otherwise specified in the calcium determination method to be used.

3.3.9 Determine the calcium ion concentration by procedures given in ASTM D 511, ASTM D 1126, APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Part 300), or another accepted test method. NOTE: Calcium ion concentration values for duplicate test samples often differ by 2% or more. A 5% difference is considered unacceptable and shall be cause for rerunning the test.

3.3.10 Report the average of the duplicate calcium concentration values as mg/L calcium carbonate retained in solution for each inhibitor test concentration and the blank.

3.3.11 Percent inhibition may be calculated in accordance with Paragraph 4.1 and reported.

3.3.12 Representative data from the evaluation of three scale inhibitors are given in Table 2. These data are examples only and do not reflect experimental precision. These data indicate that scale inhibitor C is most effective. Note: Costs of the scale inhibitors have not been considered.

TM0374-2007

TABLE 2—Calcium Carbonate Retained in Solution (as Calcium Carbonate, mg/L)

| Scale Inhibitor | 1 mg/L | 3 mg/L | 5 mg/L | 10 mg/L | 20 mg/L |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|---------|
| A | 3,000 | 3,400 | 3,800 | 4,000 | 4,140 |
| B | 3,500 | 4,000 | 4,100 | 4,100 | 4,100 |
| C | 3,800 | 4,140 | 4,140 | 4,140 | 4,140 |

Blank (after precipitation): 2,800 mg/L
 Blank (before precipitation): 4,140 mg/L

Section 4: Percent Inhibition Calculation

4.1 Percent inhibition values may be calculated as shown in Equation (1):

$$\% \text{ Inhibition} = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} \times 100 \quad (1)$$

Where:

C_a = Ca^{2+} concentration in the treated sample after precipitation
 C_b = Ca^{2+} concentration in the blank after precipitation
 C_c = Ca^{2+} concentration in the blank before precipitation

4.2 Caution: The percent inhibition calculation is for comparative purposes only. It is not intended to reflect the ability of a particular scale inhibitor to prevent scaling in a field application.

References

1. ASTM D 511 (latest revision), "Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water" (West Conshohocken, PA: ASTM).
2. ASTM D 1126 (latest revision), "Standard Test Method for Hardness in Water" (West Conshohocken, PA: ASTM).
3. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Part 300) (Washington, DC: APHA).

NORMA ASTM G1

La norma ASTM G1 fue empleada para preparar las probetas empleadas en los ensayos de corrosión, por lo que se muestra a continuación.

STD-ASTM G1-ENGL 1990 ■ 0759510 0635554 053 ■



Designation: G 1 – 90 (Reapproved 1999)^{e1}

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19420
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright ASTM

Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens¹

This standard is issued under the fixed designation G 1; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

^{e1} Note—Editorial corrections were made throughout in January 1999.

1. Scope

1.1 This practice covers suggested procedures for preparing bare, solid metal specimens for tests, for removing corrosion products after the test has been completed, and for evaluating the corrosion damage that has occurred. Emphasis is placed on procedures related to the evaluation of corrosion by mass loss and pitting measurements.

NOTE 1—**Caution:** In many cases the corrosion product on the reactive metals titanium and zirconium is a hard and tightly bonded oxide that defies removal by chemical or ordinary mechanical means. In many such cases, corrosion rates are established by mass gain rather than mass loss.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For specific precautionary statements, see Note 1 and Note 6.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- A 262 Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels²
- D 1193 Specification for Reagent Water³
- D 1384 Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware⁴
- D 2776 Test Methods for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Electrical Methods)⁵
- G 15 Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing⁶
- G 16 Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data⁶

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals and is the direct responsibility of Subcommittee G01.05 on Laboratory Corrosion Tests.

Current edition approved March 30, 1990. Published May 1990. Originally published as G 1 – 67. Last previous edition G 1 – 88.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.03.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 15.05.

⁵ Discontinued—Replaced by Guide G96. See 1990 Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02.

G 31 Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals⁶

G 33 Practice for Recording Data from Atmospheric Corrosion Tests of Metallic-Coated Steel Specimens⁶

G 46 Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion⁶

G 50 Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals⁶

G 78 Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron Base and Nickel Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments⁶

3. Terminology

3.1 See Terminology G 15 for terms used in this practice.

4. Significance and Use

4.1 The procedures given are designed to remove corrosion products without significant removal of base metal. This allows an accurate determination of the mass loss of the metal or alloy that occurred during exposure to the corrosive environment.

4.2 These procedures, in some cases, may apply to metal coatings. However, possible effects from the substrate must be considered.

5. Reagents and Materials

5.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society where such specifications are available.⁷ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water as defined by Type IV of Specification D 1193.

⁷ Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Annual Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

STD-ASTM G1-ENGL 1990 ■ 0759510 0635555 T9T ■



G 1

6. Methods for Preparing Specimens for Test

6.1 For laboratory corrosion tests that simulate exposure to service environments, a commercial surface, closely resembling the one that would be used in service, will yield the most meaningful results.

6.2 It is desirable to mark specimens used in corrosion tests with a unique designation during preparation. Several techniques may be used depending on the type of specimen and test.

6.2.1 *Stencil or Stamp*—Most metallic specimens may be marked by stenciling, that is, imprinting the designation code into the metal surface using hardened steel stencil stamps hit with a hammer. The resulting imprint will be visible even after substantial corrosion has occurred. However, this procedure introduces localized strained regions and the possibility of superficial iron contamination in the marked area.

6.2.2 Electric engraving by means of a vibratory marking tool may be used when the extent of corrosion damage is known to be small. However, this approach to marking is much more susceptible to having the marks lost as a result of corrosion damage during testing.

6.2.3 Edge notching is especially applicable when extensive corrosion and accumulation of corrosion products is anticipated. Long term atmospheric tests and sea water immersion tests on steel alloys are examples where this approach is applicable. It is necessary to develop a code system when using edge notches.

6.2.4 Drilled holes may also be used to identify specimens when extensive metal loss, accumulation of corrosion products, or heavy scaling is anticipated. Drilled holes may be simpler and less costly than edge notching. A code system must be developed when using drilled holes. Punched holes should not be used as they introduce residual strain.

6.2.5 When it is undesirable to deform the surface of specimens after preparation procedures, for example, when testing coated surfaces, tags may be used for specimen identification. A metal or plastic wire can be used to attach the tag to the specimen and the specimen identification can be stamped on the tag. It is important to ensure that neither the tag nor the wire will corrode or degrade in the test environment. It is also important to be sure that there are no galvanic interactions between the tag, wire, and specimen.

6.3 For more searching tests of either the metal or the environment, standard surface finishes may be preferred. A suitable procedure might be:

6.3.1 Degrease in an organic solvent or hot alkaline cleaner. (See also Practice G 31.)

NOTE 2—Hot alkalis and chlorinated solvents may attack some metals.

NOTE 3—Ultrasonic cleaning may be beneficial in both pre-test and post-test cleaning procedures.

6.3.2 Pickle in an appropriate solution if oxides or tarnish are present. In some cases the chemical cleaners described in Section 6 will suffice.

NOTE 4—Pickling may cause localized corrosion on some materials.

6.3.3 Abrade with a slurry of an appropriate abrasive or with an abrasive paper (see Practices A 262 and Test Method D 1384). The edges as well as the faces of the specimens

should be abraded to remove burrs.

6.3.4 Rinse thoroughly, hot air dry, and store in desiccator.

6.4 When specimen preparation changes the metallurgical condition of the metal, other methods should be chosen or the metallurgical condition must be corrected by subsequent treatment. For example, shearing a specimen to size will cold work and may possibly fracture the edges. Edges should be machined.

6.5 The clean, dry specimens should be measured and weighed. Dimensions determined to the third significant figure and mass determined to the fifth significant figure are suggested. When more significant figures are available on the measuring instruments, they should be recorded.

7. Methods for Cleaning After Testing

7.1 Corrosion product removal procedures can be divided into three general categories: mechanical, chemical, and electrolytic.

7.1.1 An ideal procedure should remove only corrosion products and not result in removal of any base metal. To determine the mass loss of the base metal when removing corrosion products, replicate uncorroded control specimens should be cleaned by the same procedure being used on the test specimen. By weighing the control specimen before and after cleaning, the extent of metal loss resulting from cleaning can be utilized to correct the corrosion mass loss.

NOTE 5—It is desirable to scrape samples of corrosion products before using any chemical techniques to remove them. These scrapings can then be subjected to various forms of analyses, including perhaps X-ray diffraction to determine crystal forms as well as chemical analyses to look for specific corrodants, such as chlorides. All of the chemical techniques that are discussed in Section 7 tend to destroy the corrosion products and thereby lose the information contained in these corrosion products. Care may be required so that uncorroded metal is not removed with the corrosion products.

7.1.2 The procedure given in 7.1.1 may not be reliable when heavily corroded specimens are to be cleaned. The application of replicate cleaning procedures to specimens with corroded surfaces will often, even in the absence of corrosion products, result in continuing mass losses. This is because a corroded surface, particularly of a multiphase alloy, is often more susceptible than a freshly machined or polished surface to corrosion by the cleaning procedure. In such cases, the following method of determining the mass loss due to the cleaning procedure is preferred.

7.1.2.1 The cleaning procedure should be repeated on specimens several times. The mass loss should be determined after each cleaning by weighing the specimen.

7.1.2.2 The mass loss should be graphed as a function of the number of equal cleaning cycles as shown in Fig. 1. Two lines will be obtained: AB and BC. The latter will correspond to corrosion of the metal after removal of corrosion products. The mass loss due to corrosion will correspond approximately to point B.

7.1.2.3 To minimize uncertainty associated with corrosion of the metal by the cleaning method, a method should be chosen to provide the lowest slope (near to horizontal) of line BC.

7.1.3 Repeated treatment may be required for complete

STD-ASTM G1-ENGL 1990 ■ 0759510 0635556 926 ■

G 1

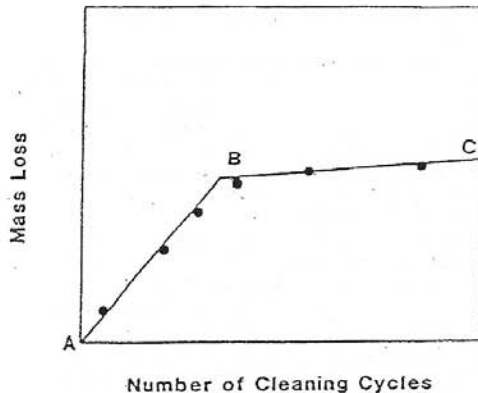


FIG. 1 Mass Loss of Corroded Specimens Resulting from Repetitive Cleaning Cycles

removal of corrosion products. Removal can often be confirmed by examination with a low power microscope (for example, 7× to 30×). This is particularly useful with pitted surfaces when corrosion products may accumulate in pits. This repeated treatment may also be necessary because of the requirements of 7.1.2.1. Following the final treatment, the specimens should be thoroughly rinsed and immediately dried.

7.1.4 All cleaning solutions shall be prepared with water and reagent grade chemicals.

7.2 Chemical procedures involve immersion of the corrosion test specimen in a specific solution that is designed to remove the corrosion products with minimal dissolution of any base metal. Several procedures are listed in Table A1.1. The choice of chemical procedure to be used is partly a matter of trial and error to establish the most effective method for a specific metal and type of corrosion product scale.

NOTE 6—Caution: These methods may be hazardous to personnel.

7.2.1 Chemical cleaning is often preceded by light brushing (non metallic bristle) or ultrasonic cleaning of the test specimen to remove loose, bulky corrosion products.

7.2.2 Intermittent removal of specimens from the cleaning solution for light brushing or ultrasonic cleaning can often facilitate the removal of tightly adherent corrosion products.

7.2.3 Chemical cleaning is often followed by light brushing or ultrasonic cleaning in reagent water to remove loose products.

7.3 Electrolytic cleaning can also be utilized for removal of corrosion products. Several useful methods for corrosion test specimens of iron, cast iron, or steel are given in Table A2.1.

7.3.1 Electrolytic cleaning should be preceded by brushing or ultrasonic cleaning of the test specimen to remove loose, bulky corrosion products. Brushing or ultrasonic cleaning should also follow the electrolytic cleaning to remove any loose slime or deposits. This will help to minimize any redeposition of metal from reducible corrosion products that would reduce the apparent mass loss.

7.4 Mechanical procedures can include scraping, scrubbing, brushing, ultrasonic cleaning, mechanical shocking, and im-

pect blasting (for example, grit blasting, water-jet blasting, and so forth). These methods are often utilized to remove heavily encrusted corrosion products. Scrubbing with a nonmetallic bristle brush and a mild abrasive-distilled water slurry can also be used to remove corrosion products.

7.4.1 Vigorous mechanical cleaning may result in the removal of some base metal; therefore, care should be exercised. These should be used only when other methods fail to provide adequate removal of corrosion products. As with other methods, correction for metal loss due to the cleaning method is recommended. The mechanical forces used in cleaning should be held as nearly constant as possible.

8. Assessment of Corrosion Damage

8.1 The initial total surface area of the specimen (making corrections for the areas associated with mounting holes) and the mass lost during the test are determined. The average corrosion rate may then be obtained as follows:

$$\text{Corrosion Rate} = (K \times W)/(A \times T \times D) \quad (1)$$

where:

- K = a constant (see 8.1.2),
- T = time of exposure in hours,
- A = area in cm^2 ,
- W = mass loss in grams, and
- D = density in g/cm^3 (see Appendix X1).

8.1.1 Corrosion rates are not necessarily constant with time of exposure. See Practice G 31 for further guidance.

8.1.2 Many different units are used to express corrosion rates. Using the units in 7.1 for T , A , W , and D , the corrosion rate can be calculated in a variety of units with the following appropriate value of K :

| Corrosion Rate Units Desired | Constant (K) in Corrosion Rate Equation |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| milts per year (mpy) | 3.45×10^6 |
| inches per year (ipy) | 3.45×10^5 |
| inches per month (ipm) | 2.87×10^5 |
| millimeters per year (mm/y) | 8.76×10^4 |
| micrometers per year (um/y) | 8.76×10^7 |
| picometers per second (pm/s) | 2.78×10^6 |
| grams per square meter per hour ($\text{g/m}^2\text{-h}$) | $1.00 \times 10^4 \times D$ |
| milligrams per square decimeter per day (mdd) | $2.40 \times 10^5 \times D$ |
| micrograms per square meter per second ($\mu\text{g/m}^2\text{-s}$) | $2.78 \times 10^6 \times D$ |

NOTE 7—If desired, these constants may also be used to convert corrosion rates from one set of units to another. To convert a corrosion rate in units X to a rate in units Y , multiply by K_Y/K_X ; for example:

$$15 \text{ mpy} = 15 \times (2.78 \times 10^6)/(3.45 \times 10^6) \text{ pm/s} \quad (2)$$

8.2 Corrosion rates calculated from mass losses can be misleading when deterioration is highly localized, as in pitting or crevice corrosion. If corrosion is in the form of pitting, it may be measured with a depth gage or micrometer calipers with pointed anvils (see Guide G 46). Microscopical methods will determine pit depth by focusing from top to bottom of the pit when it is viewed from above (using a calibrated focusing knob) or by examining a section that has been mounted and metallographically polished. The pitting factor is the ratio of the deepest metal penetration to the average metal penetration (as measured by mass loss).

NOTE 8—See Guide G 46 for guidance in evaluating depths of pitting.

NOTE 9—See Guide G 78 for guidance in evaluating crevice corrosion.

8.3 Other methods of assessing corrosion damage are:

STD. ASTM G1-ENGL 1990 ■ 0759510 0635557 862 ■

G 1

8.3.1 *Appearance*—The degradation of appearance by rusting, tarnishing, or oxidation. (See Practice G 33.)

8.3.2 *Mechanical Properties*—An apparent loss in tensile strength will result if the cross-sectional area of the specimen (measured before exposure to the corrosive environment) is reduced by corrosion. (See Practice G 50.) Loss in tensile strength will result if a compositional change, such as dealloying taking place. Loss in tensile strength and elongation will result from localized attack, such as cracking or intergranular corrosion.

8.3.3 *Electrical Properties*—Loss in electrical conductivity can be measured when metal loss results from uniform corrosion. (See Test Methods D 2776.)

8.3.4 *Microscopical Examination*—Dealloying, exfoliation, cracking, or intergranular attack may be detected by metallographic examination of suitably prepared sections.

9. Report

9.1 The report should include the compositions and sizes of specimens, their metallurgical conditions, surface preparations, and cleaning methods as well as measures of corrosion damage, such as corrosion rates (calculated from mass losses), maximum depths of pitting, or losses in mechanical properties.

10. Precision and Bias

10.1 The factors that can produce errors in mass loss measurement include improper balance calibration and standardization. Generally, modern analytical balances can determine mass values to ± 0.2 mg with ease and balances are available that can obtain mass values to ± 0.02 mg. In general, mass measurements are not the limiting factor. However,

inadequate corrosion product removal or overcleaning will affect precision.

10.2 The determination of specimen area is usually the least precise step in corrosion rate determinations. The precision of calipers and other length measuring devices can vary widely. However, it generally is not necessary to achieve better than ± 1 % for area measurements for corrosion rate purposes.

10.3 The exposure time can usually be controlled to better than ± 1 % in most laboratory procedures. However, in field exposures, corrosive conditions can vary significantly and the estimation of how long corrosive conditions existed can present significant opportunities for error. Furthermore, corrosion processes are not necessarily linear with time, so that rate values may not be predictive of the future deterioration, but only are indications of the past exposure.

10.4 Regression analysis on results, as are shown in Fig. 1, can be used to obtain specific information on precision. See Guide G 16 for more information on statistical analysis.

10.5 Bias can result from inadequate corrosion product removal or metal removal caused by overcleaning. The use of repetitive cleaning steps, as shown in Fig. 1, can minimize both of these errors.

10.5.1 Corrosion penetration estimations based on mass loss can seriously underestimate the corrosion penetration caused by localized processes, such as pitting, cracking, crevice corrosion, and so forth.

11. Keywords

11.1 cleaning; corrosion product removal; evaluation; mass loss; metals; preparation; specimens

ANNEXES

(Mandatory Information)

A1. CHEMICAL CLEANING PROCEDURES

TABLE A1.1 CHEMICAL CLEANING PROCEDURES FOR REMOVAL OF CORROSION PRODUCTS

| Designation | Material | Solution | Time | Temperature | Remarks |
|-------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C.1.1 | Aluminum and Aluminum Alloys | 50 mL phosphoric acid (H ₃ PO ₄ , sp gr 1.69) 20 g chromium trioxide (CrO ₃) Reagent water to make 1000 mL | 5 to 10 min | 90°C to Boiling | If corrosion product films remain, rinse, then follow with nitric acid procedure (C.1.2). |
| C.1.2 | | Nitric acid (HNO ₃ , sp gr 1.42) | 1 to 5 min | 20 to 25°C | Remove extraneous deposits and bulky corrosion products to avoid reactions that may result in excessive removal of base metal. |
| C.2.1 | Copper and Copper Alloys | 500 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) Reagent water to make 1000 mL | 1 to 3 min | 20 to 25°C | Deaeration of solution with purified nitrogen will minimize base metal removal. |
| C.2.2 | | 4.9 g sodium cyanide (NaCN) Reagent water to make 1000 mL | 1 to 3 min | 20 to 25°C | Removes copper sulfide corrosion products that may not be removed by hydrochloric acid treatment (C.2.1). |
| C.2.3 | | 100 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) Reagent water to make 1000 mL | 1 to 3 min | 20 to 25°C | Remove bulky corrosion products before treatment to minimize copper redeposition on specimen surface. |
| C.2.4 | | 120 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) 30 g sodium dichromate (Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O) Reagent water to make 1000 mL | 5 to 10 s | 20 to 25°C | Removes redeposited copper resulting from sulfuric acid treatment. |

STD-ASTM G1-ENGL 1990 0759510 0635558 7T9



TABLE A1.1 Continued

| Designation | Material | Solution | Time | Temperature | Remarks |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C.2.5 | | 54 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) Reagent water to make 1000 mL | 30 to 60 min | 40 to 50°C | Deaerate solution with nitrogen. Brushing of test specimens to remove corrosion products followed by re-immersion for 3 to 4 s is recommended. |
| C.3.1 | Iron and Steel | 1000 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) 20 g antimony trioxide (Sb ₂ O ₃) 50 g stannous chloride (SnCl ₂) 50 g sodium hydroxide (NaOH) | 1 to 25 min | 20 to 25°C | Solution should be vigorously stirred or specimen should be brushed. Longer times may be required in certain instances. |
| C.3.2 | | 200 g granulated zinc or zinc chips Reagent water to make 1000 mL | 30 to 40 min | 80 to 90°C | Caution should be exercised in the use of any zinc dust since spontaneous ignition upon exposure to air can occur. |
| C.3.3 | | 200 g sodium hydroxide (NaOH) 20 g granulated zinc or zinc chips Reagent water to make 1000 mL | 30 to 40 min | 80 to 90°C | Caution should be exercised in the use of any zinc dust since spontaneous ignition upon exposure to air can occur. |
| C.3.4 | | 200 g diammonium citrate (NH ₄) ₂ HC ₆ H ₇ O ₇ | 20 min | 75 to 90°C | Depending upon the composition of the corrosion product, attack of base metal may occur. |
| C.3.5 | | Reagent water to make 1000 mL 900 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) 3.5 g hexamethylene tetramine Reagent water to make 1000 mL | 10 min | 20 to 25°C | Longer times may be required in certain instances. |
| C.3.6 | | Molten caustic soda (NaOH) with 1.5–2.0% sodium hydride (NaH) | 1 to 20 min | 370°C | For details refer to Technical Information Bulletin SP29-370, "DuPont Sodium Hydroxide Descaling Process Operating Instructions." |
| C.4.1 | Lead and Lead Alloys | 10 mL acetic acid (CH ₃ COOH) Reagent water to make 1000 mL | 5 min | Boiling | ... |
| C.4.2 | | 50 g ammonium acetate (CH ₃ COONH ₄) Reagent water to make 1000 mL | 10 min | 60 to 70°C | ... |
| C.4.3 | | 250 g ammonium acetate (CH ₃ COONH ₄) Reagent water to make 1000 mL | 5 min | 60 to 70°C | ... |
| C.5.1 | Magnesium and Magnesium Alloys | 150 g chromium trioxide (Cr ₂ O ₃) 10 g silver chromate (Ag ₂ CrO ₄) Reagent water to make 1000 mL | 1 min | Boiling | The silver salt is present to precipitate chloride. |
| C.5.2 | | 200 g chromium trioxide (Cr ₂ O ₃) 10 g silver nitrate (AgNO ₃) 20 g barium nitrate (Ba(NO ₃) ₂) Reagent water to make 1000 mL | 1 min | 20 to 25°C | The barium salt is present to precipitate sulfate. |
| C.6.1 | Nickel and Nickel Alloys | 150 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) Reagent water to make 1000 mL | 1 to 3 min | 20 to 25°C | ... |
| C.6.2 | | 100 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) Reagent water to make 1000 mL | 1 to 3 min | 20 to 25°C | ... |
| C.7.1 | Stainless Steels | 100 mL nitric acid (HNO ₃ , sp gr 1.42) Reagent water to make 1000 mL | 20 min | 60°C | ... |
| C.7.2 | | 150 g diammonium citrate (NH ₄) ₂ HC ₆ H ₇ O ₇ | 10 to 60 min | 70°C | ... |
| C.7.3 | | Reagent water to make 1000 mL 100 g citric acid (C ₆ H ₈ O ₇) 50 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) 2 g inhibitor (dithiotolyl thiourea or quinoline ethylsulfide or betanaphthol quinoline) | 5 min | 60°C | ... |
| C.7.4 | | Reagent water to make 1000 mL 200 g sodium hydroxide (NaOH) 30 g potassium permanganate (KMnO ₄) Reagent water to make 1000 mL followed by 100 g diammonium citrate (NH ₄) ₂ HC ₆ H ₇ O ₇ | 5 min | Boiling | ... |
| C.7.5 | | Reagent water to make 1000 mL 100 mL nitric acid (HNO ₃ , sp gr 1.42) 20 mL hydrofluoric acid (HF, sp gr 1.198–48%) | 5 to 20 min | 20 to 25°C | ... |
| C.7.6 | | Reagent water to make 1000 mL 200 g sodium hydroxide (NaOH) 50 g zinc powder | 20 min | Boiling | Caution should be exercised in the use of any zinc dust since spontaneous ignition upon exposure to air can occur. |
| C.8.1 | Tin and Tin Alloys | Reagent water to make 1000 mL 150 g trisodium phosphate (Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O) | 10 min | Boiling | ... |
| C.8.2 | | Reagent water to make 1000 mL 50 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) Reagent water to make 1000 mL | 10 min | 20°C | ... |

STD-ASTM G1-ENGL 1990 0759510 0635559 635

G 1

TABLE A1.1 Continued

| Designation | Material | Solution | Time | Temperature | Remarks |
|-------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C.9.1 | Zinc and Zinc Alloys | 150 mL ammonium hydroxide (NH ₄ OH, sp gr 0.90) Reagent water to make 1000 mL. followed by 50 g chromium trioxide (CrO ₃) 10 g silver nitrate (AgNO ₃) Reagent water to make 1000 mL. | 5 min 15 to 20 s | 20 to 25°C Boiling | ... The silver nitrate should be dissolved in water and added to the boiling chromic acid to prevent excessive crystallization of silver chromate. The chromic acid must be sulfate free to avoid attack of the zinc base metal. |
| C.9.2 | | 100 g ammonium chloride (NH ₄ Cl) Reagent water to make 1000 mL. | 2 to 5 min | 70°C | ... |
| C.9.3 | | 200 g chromium trioxide (CrO ₃) Reagent water to make 1000 mL. | 1 min | 80°C | Chloride contamination of the chromic acid from corrosion products formed in salt environments should be avoided to prevent attack of the zinc base metal. |
| C.9.4 | | 85 mL hydroiodic acid (HI, sp gr 1.5) Reagent water to make 1000 mL. | 15 s | 20 to 25°C | Some zinc base metal may be removed. A control specimen (3.1.1) should be employed. |
| C.9.5 | | 100 g ammonium persulfate ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈) Reagent water to make 1000 mL. | 5 min | 20 to 25°C | Particularly recommended for galvanized steel. |
| C.9.6 | | 100 g ammonium acetate (CH ₃ COONH ₄) Reagent water to make 1000 mL. | 2 to 5 min | 70°C | ... |

A2. ELECTROLYTIC CLEANING PROCEDURES

TABLE A2.1 ELECTROLYTIC CLEANING PROCEDURES FOR REMOVAL OF CORROSION PRODUCTS

| Designation | Material | Solution | Time | Temperature | Remarks |
|-------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| E.1.1 | Iron, Cast Iron, Steel | 75 g sodium hydroxide (NaOH) 25 g sodium sulfate (Na ₂ SO ₄) 75 g sodium carbonate (Na ₂ CO ₃) Reagent water to make 1000 mL. | 20 to 40 min | 20 to 25°C | Cathodic treatment with 100 to 200 A/m ² current density. Use carbon, platinum or stainless steel anode. |
| E.1.2 | | 28 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) 0.5 g inhibitor (diorthotolyl thiourea or quinoline ethylenediide or betanaphthol quinoline) Reagent water to make 1000 mL. | 3 min | 75°C | Cathodic treatment with 2000 A/m ² current density. Use carbon, platinum or lead anode. |
| E.1.3 | | 100 g diammonium citrate ((NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇) Reagent water to make 1000 mL. | 5 min | 20 to 25°C | Cathodic treatment with 100 A/m ² current density. Use carbon or platinum anode. |
| E.2.1 | Lead and Lead Alloys | 28 mL sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84) 0.5 g inhibitor (diorthotolyl thiourea or quinoline ethylenediide or betanaphthol quinoline) Reagent water to make 1000 mL. | 3 min | 75°C | Cathodic treatment with 2000 A/m ² current density. Use carbon, platinum or lead anode. |
| E.3.1 | Copper and Copper Alloys | 7.5 g potassium chloride (KCl) Reagent water to make 1000 mL. | 1 to 3 | 20 to 25°C | Cathodic treatment with 100 A/m ² current density. Use carbon or platinum anode. |
| E.4.1 | Zinc and Cadmium | 50 g dibasic sodium phosphate (Na ₂ HPO ₄) Reagent water to make 1000 mL. | 5 min | 70°C | Cathodic treatment with 110 A/m ² current density. Specimen must be energized prior to immersion. Use carbon, platinum or stainless steel anode. |
| E.4.2 | | 100 g sodium hydroxide (NaOH) Reagent water to make 1000 mL. | 1 to 2 min | 20 to 25°C | Cathodic treatment with 100 A/m ² current density. Specimen must be energized prior to immersion. Use carbon, platinum or stainless steel anode. |
| E.5.1 | General (excluding Aluminum, Magnesium and Tin Alloys) | 20 g sodium hydroxide (NaOH) Reagent water to make 1000 mL. | 5 to 10 min | 20 to 25°C | Cathodic treatment with 300 A/m ² current density. A S31600 stainless steel anode may be used. |

STD-ASTM G1-ENGL 1990 0759510 0635560 357



APPENDIX

(Nonmandatory Information)

XI. DENSITIES FOR A VARIETY OF METALS AND ALLOYS

TABLE X1.1 DENSITIES FOR A VARIETY OF METALS AND ALLOYS

NOTE 1—All UNS numbers that include the letter X indicate a series of numbers under one category.

NOTE 2—An asterisk indicates that a UNS number not available.

| Aluminum Alloys | | |
|----------------------|----------------|---------------------------|
| UNS Number | Alloy | Density g/cm ³ |
| A91100 | 1100 | 2.71 |
| A91199 | 1199 | 2.70 |
| A92024 | 2024 | 2.78 |
| A92219 | 2219 | 2.84 |
| A93003 | 3003 | 2.73 |
| A93004 | 3004 | 2.72 |
| A95005 | 5005 | 2.70 |
| A95050 | 5050 | 2.69 |
| A95052 | 5052 | 2.68 |
| A96083 | 5083 | 2.66 |
| A95086 | 5086 | 2.66 |
| A95154 | 5154 | 2.68 |
| A95357 | 5357 | 2.69 |
| A95454 | 5454 | 2.69 |
| A95456 | 5456 | 2.66 |
| A96061 | 6061 | 2.70 |
| * | 6062 | 2.70 |
| A96070 | 6070 | 2.71 |
| A96101 | 6101 | 2.70 |
| A97075 | 7075 | 2.81 |
| A97079 | 7079 | 2.75 |
| A97178 | 7178 | 2.83 |
| Stainless Steels | | |
| S20100 | Type 201 | 7.84 |
| S20200 | Type 202 | 7.84 |
| S30200 | Type 302 | 7.84 |
| S30400 | Type 304 | 7.84 |
| S30403 | Type 304L | 7.84 |
| S30900 | Type 309 | 7.98 |
| S31000 | Type 310 | 7.98 |
| S31100 | Type 311 | 7.98 |
| S31600 | Type 316 | 7.98 |
| S31603 | Type 316L | 7.98 |
| S31700 | Type 317 | 7.98 |
| S32100 | Type 321 | 7.94 |
| S32900 | Type 329 | 7.98 |
| N08330 | Type 330 | 7.98 |
| S34700 | Type 347 | 8.03 |
| S41000 | Type 410 | 7.70 |
| S43000 | Type 430 | 7.72 |
| S44600 | Type 446 | 7.65 |
| S50200 | Type 502 | 7.82 |
| Other Ferrous Metals | | |
| F1XXXX | Gray cast iron | 7.20 |
| GXXXXX-KXXXXX | Carbon steel | 7.86 |

TABLE X1.1 Continued

| Aluminum Alloys | | |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------------|
| UNS Number | Alloy | Density g/cm ³ |
| * | Silicon iron | 7.00 |
| KXXXXX | Low alloy steels | 7.85 |
| Copper Alloys | | |
| C38600 | Copper | 8.94 |
| C23000 | Red brass 230 | 8.75 |
| C26000 | Cartridge brass 260 | 8.52 |
| C28000 | Muntz metal 280 | 8.39 |
| * | Admiralty 442 | 8.52 |
| C44300 | Admiralty 443 | 8.52 |
| C44400 | Admiralty 444 | 8.52 |
| C44500 | Admiralty 445 | 8.52 |
| C68700 | Aluminum brass 687 | 8.33 |
| C22000 | Commercial bronze 220 | 8.80 |
| C60800 | Aluminum bronze, 5 % 608 | 8.16 |
| * | Aluminum bronze, 8 % 612 | 7.78 |
| * | Composition M | 8.45 |
| * | Composition G | 8.77 |
| C51000 | Phosphor bronze, 5 % 510 | 8.86 |
| C52400 | Phosphor bronze, 10 % 524 | 8.77 |
| * | 85-5-5-5 | 8.80 |
| C65500 | Silicon bronze 655 | 8.52 |
| C70600 | Copper nickel 706 | 8.94 |
| C71000 | Copper nickel 710 | 8.94 |
| C71500 | Copper nickel 715 | 8.94 |
| C75200 | Nickel silver 752 | 8.75 |
| Lead | | |
| L53905-53405 | Antimonial | 10.80 |
| L5XXXX | Chemical | 11.33 |
| Nickel Alloys | | |
| N02200 | Nickel 200 | 8.09 |
| N04400 | Nickel copper 400 | 8.84 |
| N06600 | Nickel chromium iron alloy 600 | 8.51 |
| N06625 | Nickel chromium molybdenum alloy 625 | 8.14 |
| N08825 | Iron nickel chromium alloy 825 | 8.14 |
| N08020 | Iron nickel chromium alloy 20 Cb-3 | 8.08 |
| * | Iron nickel chromium cast alloy 20 | 8.02 |
| N10665 | Nickel molybdenum alloy 62 | 9.2 |
| N10276 | Nickel chromium molybdenum alloy | 8.8 |
| C-276 | | |
| N06985 | Nickel chromium molybdenum alloy G-3 | 8.3 |
| Other Metals | | |
| M1XXXX | Magnesium | 1.74 |
| R03600 | Molybdenum | 10.22 |
| P04980 | Platinum | 21.45 |
| P07016 | Silver | 10.49 |
| R05200 | Tantalum | 16.60 |
| L13002 | Tin | 7.30 |
| R50250 | Titanium | 4.54 |
| Z13001 | Zinc | 7.13 |
| R80001 | Zirconium | 6.53 |

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.