


	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	CARTA DE AUTORIZACIÓN						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 2

Neiva, Noviembre 16 de 2016

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El suscrito:

Edgar Sebastian Corral Villamil, con C.C. No. 1.014.242.083, autor de la tesis y/o trabajo de grado titulado Incorporación de los Ácidos Orgánicos en el Modelamiento de la Corrosión Interna en Tuberías de Producción presentado y aprobado en el año 2016 como requisito para optar al título de Ingeniero de Petróleos; autorizo al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:





Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.

- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.





- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores” , los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS					  	
	CARTA DE AUTORIZACIÓN						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 2

Firma: 

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 3

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: Incorporación de los Ácidos Orgánicos en el Modelamiento de la Corrosión Interna en Tuberías de Producción

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Corral Villamil	Edgar Sebastian

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Pinzón Torres	Carmen

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Pinzón Torres	Carmen

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: ingeniero de Petróleos





FACULTAD: Ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: Ingeniería de Petróleos

CIUDAD: Neiva AÑO DE PRESENTACIÓN: 2016 NÚMERO DE PÁGINAS: 71

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 3

Diagramas **X** Fotografías___ Grabaciones en discos___ Ilustraciones en general **X** Grabados___ Láminas___
 Litografías___ Mapas___ Música impresa___ Planos___ Retratos___ Sin ilustraciones___ Tablas o Cuadros **X**

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento: Word y pdf

MATERIAL ANEXO: instalable y ejecutable del software producto CORROSION SUITE 1.1.

PREMIO O DISTINCIÓN *(En caso de ser LAUREADAS o Meritoria)*:

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

Español

1. ÁCIDOS ORGÁNICOS
2. ÁCIDOS NAFTÉNICOS
3. NÚMERO TOTAL DE ÁCIDO
4. MODELAMIENTO DE LA CORROSIÓN
5. CORROSIÓN EN TUBERÍAS DE PRODUCCIÓN
6. CORROSIÓN POR ÁCIDOS ORGÁNICOS





Inglés

1. ORGANIC ACIDS
2. NAPHTHENIC ACIDS
3. TOTAL ACID NUMBER
4. CORROSION MODELING
5. OIL PIPELINE CORROSION
6. ORGANIC ACIDS CORROSION

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

En este trabajo se exponen los diferentes métodos y procesos de formación de los ácidos orgánicos en el crudo; se incorporaron cuatro métodos de predicción de la corrosión por ácidos orgánicos a un software que modela el comportamiento corrosivo del dióxido de carbono en tuberías de producción de crudo; mediante el software desarrollado se analiza el efecto corrosivo del dióxido de carbono y los ácidos orgánicos contenidos en la corriente de petróleo crudo que se transporta por los diferentes ductos de producción en la industria petrolera. Los resultados obtenidos por medio de cada método de predicción modelado fueron validados utilizando los datos contenidos en la literatura.

Como producto del presente trabajo se obtuvo el software "CORROSION SUITE 1.1.", el cual le permite al usuario hacer un análisis de la predicción de la corrosión por dióxido de carbono y ácidos orgánicos en conjunto o para cada una de las sustancias químicas

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	3 de 3

mencionadas, evaluando la corrosión puntual o por nodos a lo largo de una misma tubería, pudiendo elegir con cuál método de predicción realizar el modelamiento de la corrosión, teniendo como base la información teórica contenida en el mismo software.

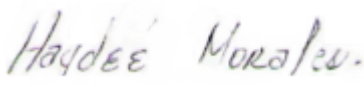
ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

In this work different organic acids formation methods and process were exposed; four corrosion predicting methods by organic acids were incorporated into a software, through which, the corrosive behavior of carbon dioxide in oil pipeline production was modeled; with the developed software in this work, it is analyzed together the corrosive effect of carbon dioxide and organic acids contained in crude oil stream which is shipped by different production pipelines in oil industry. The results obtained by each modeling and prediction method were validated using the data in the literature.


The “CORROSION SUITE 1.1.” software was obtained as a product of this work, which enable the user program to make an analysis of the corrosion prediction by together carbon dioxide and organic acids or to each of the mentioned chemicals, evaluating the punctual corrosion or nodal corrosion along the same pipeline, being able to choose which predicting method perform the corrosion modeling on the basis if the theoretical information in the same software.

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Jurado: Haydee Morales Mondragón

Firma: 

Nombre Jurado: Jaime Rojas Puentes

Firma: 



Universidad Surcolombiana

www.usco.edu.co



Universidad Surcolombiana



UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
Facultad de Ingeniería
Programa de Ingeniería de Petróleos
TRABAJO DE GRADO

GRUPO DE INVESTIGACIÓN COFA: COMPORTAMIENTO DE FASES



INCORPORACIÓN DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS EN EL MODELAMIENTO DE LA CORROSIÓN INTERNA EN TUBERÍAS DE PRODUCCIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA ING. DE PETRÓLEOS
NEIVA-2016



UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
Facultad de Ingeniería
Programa de Ingeniería de Petróleos
TRABAJO DE GRADO

**INCORPORACIÓN DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS EN EL MODELAMIENTO DE LA
CORROSIÓN INTERNA EN TUBERÍAS DE PRODUCCIÓN**

**AUTOR:
EDGAR SEBASTIAN CORRAL VILLAMIL
COD: 2010296123**

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO DE PETRÓLEOS**

**DIRECTOR:
PROFESORA CARMEN PINZÓN TORRES**

**PRESENTADO A:
COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA ING. PETRÓLEOS
NEIVA-2016**



UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
Facultad de Ingeniería
Programa de Ingeniería de Petróleos
TRABAJO DE GRADO

JURADO

JURADO

NEIVA-2016



DEDICATORIA

Este trabajo de grado lo dedico a mi señora madre Aneida Villamil, quien ha procurado entregar lo mejor de su vida y sus esfuerzos para asegurar mi felicidad, inculcándome los mejores valores que han servido para mi crecimiento como persona y como profesional; a mis abuelitos Miguel Villamil y Carmen Angulo en quienes encontré siempre apoyo, felicidad y amor, y aunque el día de hoy falte él, representa y representará siempre mi ejemplo de vida y en ella encuentro siempre mi segunda madre. A mis tíos y tías quienes han dado lo mejor de sí para ayudarme a crecer a través de sus consejos, a mis primos quienes me acogen siempre como un hermano y amigo. A mi novia Guissela López quien se ha apropiado de mis problemas, y me ha ayudado a salir de ellos dejándome excelentes lecciones de vida con su increíble y adorable forma de ser. A mi padrastro el señor José Ma. Córdoba, quien en los últimos años y en este proceso ha sido un guía y un gran apoyo. A mi señora suegra Lucía Rodríguez, quien me ha apoyado y acompañado en este proceso de una manera muy maternal. A mis amigos quienes han compartido lo mejor y lo más difícil de mi carrera conmigo, y siempre, entre todos, nos hemos asegurado de superar todos los retos juntos. Por ésto todos ellos celebran hoy la culminación de una de las más importantes etapas de mi vida, y hoy este triunfo es para ellos también.



AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos van dirigidos inicialmente a Dios por darme la vida y las herramientas necesarias para lograr cumplir esta meta, también por poner en mi camino un sinnúmero de personas que han intervenido activamente en mi construcción como persona y como profesional. Agradezco a la Profesora Carmen Pinzón quien me acompañó en el complejo trabajo de realizar el proyecto de grado y fue una gran profesora en las diferentes materias que tuve el honor de tomar con ella.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	12
ABSTRACT	13
INTRODUCCIÓN	14
1 MARCO CONCEPTUAL.....	15
1.1 ÁCIDOS ORGÁNICOS EN EL CRUDO	15
1.2 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS	24
2 MODELOS PARA LA PREDICCIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS ORGÁNICOS	28
2.1 SVENNINGSSEN, FOSS, NYBORG, FUKAGAWA, & KURNIAWAN (SVENNINGSSEN ET AL, 2013)	28
2.2 GROYSMAN, BRODSKY, PENER, & SHMULEVICH (GROYSMAN ET AL, 2007). 30	30
2.3 PAIVA & COBUCCI (PAIVA Y COBUCCI, 2007)	34
2.4 ISMAIL & TURGOOSE (ISMAIL Y TURGOOSE, 2006)	37
3 MODELAMIENTO DE LA CORROSIÓN POR ACIDOS ORGÁNICOS.....	39
3.1 DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO DEL SOFTWARE.....	39
3.1.1 INSTALACIÓN DEL PROGRAMA.....	45
3.1.2 EJECUCIÓN DEL PROGRAMA.....	47
3.2 VALIDACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS CON EL SOFTWARE	52
3.2.1 MÉTODO DE SVENNINGSSEN.....	53
3.2.2 MÉTODO DE GROYSMAN.....	54
3.2.3 MÉTODO DE PAIVA	57
3.2.4 MÉTODO DE ISMAIL	60
4 CONCLUSIONES.....	64
5 RECOMENDACIONES	66
6 BIBLIOGRAFÍA	67
7 ANEXOS	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las mezclas de ácidos nafténicos “F”, “A” y “M”	23
Tabla 2. Parámetros experimentales para los dos experimentos	29
Tabla 3. Información sobre las fracciones destiladas y medición de la corrosión para las mezclas de ácidos nafténicos “A”, “F” y “M”.	31
Tabla 4. Datos obtenidos a partir de la digitalización de las líneas de tendencia polinómicas propuestas para modelar la corrosión por los tipos de crudo “F”, “A” y “M”.	32
Tabla 5. Correlaciones entre la rata de corrosión, TAN y %S usando la metodología de regresión múltiple.	36
Tabla 6. Recopilación de ecuaciones de predicción de la tasa de corrosión por ácidos orgánicos, propuestas por Paiva & Cobucci.....	37
Tabla 7. Validación de resultados para el método de Svenningsen.....	53
Tabla 8. Validación de resultados para el método de Groysman.....	55
Tabla 9. Validación de resultados para el método de Paiva	58
Tabla 10. Validación de resultados para el método de Ismail	60
Tabla 11. Datos de tasa de corrosión Vs. Temperatura para el método Cassandra (DWM 93)	61
Tabla 12. Propiedades físico-químicas de los ácidos orgánicos principales.....	69
Tabla 13. Propiedades físico-químicas de los ácidos nafténicos.	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplos de estructura molecular de ácidos nafténicos. A: ácido ciclohexano acético. B: ácido ciclopentano acético.....	17
Figura 2. Efecto del ácido acético sobre la solubilidad del hierro Fe^{2+} en el agua producida.	17
Figura 3. Imágenes SEM, vista de partículas de sulfuro de hierro con rayos X sobre la superficie interna de la tubería	19
Figura 4. Relación entre las concentraciones de $FeCO_3$ y FeS y variación del pH con la presencia de ácido acético	20
Figura 5. Solubilidad del hierro en el agua como función del contenido en peso de MEG y la temperatura.	21
Figura 6. Ratas de corrosión a diferentes longitudes. Efecto en la tasa de corrosión, de la ausencia de MEG, presencia de sales (acetato) en solución con el MEG inyectado, y con el MEG reinyectado.....	22
Figura 7. Ratas de corrosión en diferentes fracciones de ácido nafténico en sus puntos de ebullición.	23
Figura 8. a) Relación de la gravedad API en función de la profundidad del yacimiento. b) Relación del número total de ácido (TAN) en función de la profundidad del yacimiento. c) Relación de la gravedad API en función del número total de ácido (TAN)	25
Figura 9. Mediciones y modelamiento obtenidos para la corrosión de las mezclas “F”, “A” y “M”.....	30
Figura 10. Líneas de tendencia polinómicas propuestas para la predicción de la tasa de corrosión por ácidos orgánicos en las mezclas “F”, “A” y “M”	33
Figura 11. Destilación atmosférica. Rata de corrosión (mm/y) del 410 SS ER y características de los componentes (ácidos nafténicos y %S).	35
Figura 12. Destilación atmosférica. Rata de corrosión (mm/y) del 9% Cr ER y mediciones para TAN. CR TL es la línea de tendencia de la rata de corrosión	36
Figura 13. Predicción de la corrosión para pH 5.5.....	38
Figura 14. Variación de la pendiente con el cambio de la temperatura	38
Figura 15. Algoritmo para el programa “CORROSION SUITE 1.0 Y 1.1”	41
Figura 16. Continuación algoritmo para el programa “CORROSION SUITE 1.0 Y 1.1”	42
Figura 17. Continuación algoritmo para el programa “CORROSION SUITE 1.1”	43
Figura 18. Continuación algoritmo para el programa “CORROSION SUITE 1.1”	44
Figura 19. Archivo instalador del programa “CORROSION SUITE 1.1”	45
Figura 20. Comienza la instalación del software “CORROSION SUITE 1.1”	45
Figura 21. Finaliza el proceso de instalación del software “CORROSION SUITE 1.1”	46
Figura 22. Ubicación del acceso directo del software “CORROSION SUITE 1.1” en el escritorio.....	46
Figura 23. Posición del acceso al software “CORROSION SUITE 1.1” en la ventana de inicio del equipo.....	47
Figura 24. Ventana de inicio del software “CORROSION SUITE 1.1”	47
Figura 25. Menú principal del software “CORROSION SUITE 1.1”	48

Figura 26. Formulario para análisis de corrosión puntual del software “CORROSION SUITE 1.1”	49
Figura 27. Formulario para análisis de corrosión nodal del software “CORROSION SUITE 1.1”	50
Figura 28. Graficas de las relaciones entre la presión, la temperatura y la profundidad con la tasa de corrosión correspondientemente, para el análisis de corrosión nodal.	51
Figura 29. Reporte de la corrosión calculada, para el análisis de corrosión nodal	52
Figura 30. Comparación de datos obtenidos para el Método de Svenningsen	54
Figura 31. Comparación de las tasas de corrosión medida y calculada con el software Vs. TAN para la mezcla de hidrocarburos F	56
Figura 32. Comparación de las tasas de corrosión medida y calculada con el software Vs. TAN para la mezcla de hidrocarburos A.....	56
Figura 33. Comparación de las tasas de corrosión medida y calculada con el software Vs. TAN para la mezcla de hidrocarburos M	57
Figura 34. Comparación de datos obtenidos para el método de Paiva	59
Figura 35. Comparación de datos obtenidos para el método de Paiva	59
Figura 36. Comparación de datos experimentales con modelos predictivos a pH 5.5.	61
Figura 37. Comparación tasa de corrosión experimental, calculada con el software, y tendencia sugerida por los autores Vs. Concentración de ácido acético a 22°C	62
Figura 38. Comparación tasa de corrosión experimental, calculada con el software, y tendencia sugerida por los autores Vs. Concentración de ácido acético a 40°C	62
Figura 39. Comparación tasa de corrosión experimental, calculada con el software, y tendencia sugerida por los autores Vs. Concentración de ácido acético a 50°C	63
Figura 40. Comparación tasa de corrosión experimental, calculada con el software, y tendencia sugerida por los autores Vs. Concentración de ácido acético a 70°C	63
Figura 41. Comparación entre datos experimentales y modelos predictivos a diferentes valores de pH	71



LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

ER: Técnica de experimentación con muestras utilizando energía eléctrica.

NA: Naphthenic acids, ácidos nafténicos.

NAC: Naphthenic acids corrosion, corrosión provocada por los ácidos nafténicos.

TAN: Total Acid Number, miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de petróleo crudo.

TLC: Top of Line Corrosion, Corrosión en la parte superior de la tubería.

RESUMEN

En este trabajo se exponen los diferentes métodos y procesos de formación de los ácidos orgánicos en el crudo; se incorporaron cuatro métodos de predicción de la corrosión por ácidos orgánicos a un software que modela el comportamiento corrosivo del dióxido de carbono en tuberías de producción de crudo; mediante el software desarrollado se analiza el efecto corrosivo del dióxido de carbono y los ácidos orgánicos contenidos en la corriente de petróleo crudo que se transporta por los diferentes ductos de producción en la industria petrolera. Los resultados obtenidos por medio de cada método de predicción modelado fueron validados utilizando los datos contenidos en la literatura.

Como producto del presente trabajo se obtuvo el software "CORROSION SUITE 1.1.", el cual le permite al usuario hacer un análisis de la predicción de la corrosión por dióxido de carbono y ácidos orgánicos en conjunto o para cada una de las sustancias químicas mencionadas, evaluando la corrosión puntual o por nodos a lo largo de una misma tubería, pudiendo elegir con cuál método de predicción realizar el modelamiento de la corrosión, teniendo como base la información teórica contenida en el mismo software.

PALABRAS CLAVES: ácidos orgánicos, ácidos nafténicos, número total de ácido, modelamiento de la corrosión, corrosión en tuberías de producción, corrosión por ácidos orgánicos.

ABSTRACT

In this work different organic acids formation methods and process were exposed; four corrosion predicting methods by organic acids were incorporated into a software, through which, the corrosive behavior of carbon dioxide in oil pipeline production was modeled; with the developed software in this work, it is analyzed together the corrosive effect of carbon dioxide and organic acids contained in crude oil stream which is shipped by different production pipelines in oil industry. The results obtained by each modeling and prediction method were validated using the data in the literature.

The “CORROSION SUITE 1.1.” software was obtained as a product of this work, which enable the user program to make an analysis of the corrosion prediction by together carbon dioxide and organic acids or to each of the mentioned chemicals, evaluating the punctual corrosion or nodal corrosion along the same pipeline, being able to choose which predicting method perform the corrosion modeling on the basis if the theoretical information in the same software.

KEYWORDS: organic acids, naphthenic acids, total acid number, corrosion modeling, oil pipeline corrosion, organic acids corrosion.

INTRODUCCIÓN

El petróleo crudo posee dentro de su composición química una gran variedad de sustancias, algunas de las cuales son la causa de daños y fallas de los equipos utilizados en los diferentes procesos que se llevan a cabo con este fluido. Durante el proceso de corrosión, intervienen diversos factores como el tipo de crudo con el que se está trabajando, contenido de sustancias ácidas, azufradas y/o nitrogenadas, temperatura a la que se trabaja, velocidad del flujo, procesos de ebullición y condensación, el tipo de metal del que esté hecho el equipo o tubería que está en contacto con el fluido, y el tiempo que dura dicho contacto (Ismail y Turgoose, 2006; Groysman et al., 2007; Paiva y Cobucci, 2007).

En el presente proyecto se estudiaron el comportamiento y las consecuencias de la presencia de los ácidos orgánicos, los cuales son responsables de gran parte de la corrosión presentada en los equipos utilizados y que constituyen aproximadamente el 4% en peso del petróleo crudo (Speight, 2014). Los ácidos orgánicos no solo son perjudiciales por su acción corrosiva como ácidos, sino que además su presencia puede hacer más difícil la prevención de incrustaciones de carbonato de hierro debido a un efecto de “incrustación indeterminada” (Deyab et al., 2007; Fajardo et al., 2007). Se utiliza una forma de medir el contenido de ácidos de un petróleo por medio de la variable TAN (Total Acid Number), ésta se refiere a la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio, KOH, requerida para neutralizar un gramo de petróleo crudo. Los ácidos que intervienen en esta medición son los ácidos orgánicos y otros tipos de ácidos que se puedan mezclar con el crudo a lo largo del proceso de producción. Petróleos con un TAN igual o mayor a 0.5 mg KOH/g de crudo son clasificados como crudos ácidos. Normalmente los crudos pesados tienen un contenido más alto de ácido mientras que los crudos parafínicos contienen bajo contenido de ácidos (Speight, 2014).

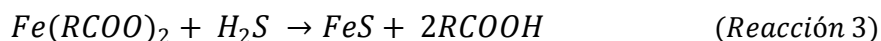
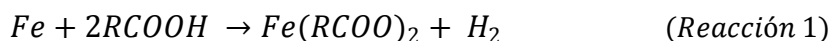
En la producción y refinación del petróleo crudo se llevan a cabo procesos de los cuales se obtiene agua condensada, la cual puede arrastrar partículas de algunos ácidos como el ácido acético que aumenta la solubilidad del hierro (material del que están hechos los equipos utilizados) en el agua condensada, lo que conduce a una mayor corrosión, incluso, así estos componentes no estén presentes en el agua desde un principio, sino que vengan contenidos en la fase de gas, éstos se pueden luego condensar y mezclar con el agua, produciendo el efecto anteriormente mencionado (Svenningsen et al., 2013).

1. MARCO CONCEPTUAL

1.1. ÁCIDOS ORGÁNICOS EN EL CRUDO

El petróleo crudo posee dentro de su composición química una gran variedad de sustancias, algunas de las cuales son la causa de daños y fallas de los equipos utilizados en los diferentes procesos que se llevan a cabo con este fluido. Durante el proceso de corrosión intervienen diversos factores como el tipo de crudo con el que se está trabajando, contenido de sustancias ácidas, azufradas y/o nitrogenadas, temperatura a la que se trabaja, velocidad del flujo, procesos de ebullición y condensación, el tipo de metal del que esté hecho el equipo o tubería que está en contacto con el fluido y el tiempo que dura dicho contacto (Ismail y Turgoose, 2006; Groysman et al, 2007; Paiva y Cobucci, 2007). En el presente proyecto se estudiaron el comportamiento y las consecuencias de la presencia de los ácidos orgánicos, los cuales son responsables de gran parte de la corrosión presentada en los equipos utilizados y que constituyen aproximadamente el 4% en peso del petróleo crudo (Speight, 2014).

Los ácidos orgánicos no solo son perjudiciales por su acción corrosiva como ácidos, sino que además su presencia puede hacer más difícil la prevención de incrustaciones de carbonato de hierro debido a un efecto de “incrustación indeterminada” (Deyab et al, 2007; Fajardo et al, 2007), que se produce debido a la presencia de los naftenatos, que son el producto de la disociación de los ácidos nafténicos (subdivisión de los ácidos orgánicos), al entrar en contacto con iones de metales contenidos en el agua de producción (este proceso debe estar a las condiciones precisas de pH y temperatura), la disociación de los ácidos nafténicos se produce debido a la disminución de la presión y aumento del dióxido de carbono durante el proceso de producción del petróleo, lo que conlleva al aumento del pH (Speight, 2014).



En la Reacción 1 se muestra el producto del ataque corrosivo de los ácidos orgánicos sobre el material del que normalmente están hechos los ductos, equipos y accesorios utilizados en la industria petrolera (hierro al carbón) que da como resultado la formación de naftenato de hierro el cual es bastante soluble en el crudo. En la Reacción 2 se muestra el efecto de la corrosión por el sulfuro de hidrógeno, el cual da como resultado la formación de sulfuro de hierro que tiende a formar una capa protectora sobre el metal.



En la Reacción 3 se muestra la regeneración de ácidos orgánicos y la formación de sulfuro de hierro a partir de naftenato de hierro y sulfuro de hidrógeno. La obtención de sulfuro de hierro a partir de ambas reacciones aumenta la posibilidad de formación de la capa protectora sobre el metal (Laredo et al, 2004). Los naftenatos se pueden precipitar con cationes de metales presentes en la salmuera y formar depósitos principalmente de naftenatos de calcio, los cuales se acumulan en la parte superior de las instalaciones, desalinizadoras y tuberías, de esta manera se producen incrustaciones y posteriores taponamientos entre otra serie de problemas graves durante la refinación del petróleo (Speight, 2014). El efecto corrosivo de los ácidos orgánicos se ve agravado o minimizado, dependiendo de las condiciones de concentración de los mismos y la temperatura a la que se encuentre la solución; cabe entenderse también que la severidad de la acción de los ácidos orgánicos y la dificultad para neutralizarlos depende de la complejidad de su composición química (Deyab et al, 2007; Fajardo et al, 2007), así como también de su estructura molecular, ya que se ha comprobado que por ejemplo, los ácidos con estructura cíclica tienen un mayor efecto corrosivo que aquellos que cuentan con una estructura alicíclica, aunque aún no se ha determinado plenamente la relación entre estos dos aspectos (Groysman et al, 2007).

La acción corrosiva de los ácidos orgánicos se presenta en ciertos rangos de temperatura (Lins y Alvisi, 2011) utilizados en algunos procesos petroleros, por lo cual se debe controlar esta condición para minimizar el efecto de estas sustancias sin incrementar el efecto de otras como los naftenatos. Existen diferentes métodos de neutralización de los ácidos orgánicos, que utilizan temperaturas superiores a aquellas en las que se presenta la acción corrosiva de dichas sustancias, y que ha sido comprobada su efectividad (Lins y Alvisi, 2011) por lo cual éste será un aspecto a tener en cuenta para el tratamiento de crudos con presencia de ácidos. Aunque el agua es ampliamente utilizada para la neutralización de los ácidos, se debe realizar el procedimiento a temperaturas muy altas y así lograr una alta eficiencia, pero debido a la insolubilidad en agua de estos ácidos, está comprobada la existencia de otros métodos más eficientes pero igualmente a altas temperaturas (Mandal et al, 2012).

Se utiliza una forma de medir el contenido de ácidos de un petróleo por medio de la variable TAN (Total Acid Number), ésta se refiere a la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio, KOH, requerida para neutralizar un gramo de petróleo crudo. Los ácidos que intervienen en esta medición son los ácidos orgánicos y otros tipos de ácidos que se puedan mezclar con el crudo a lo largo del proceso de producción. Petróleos con un TAN igual o mayor a 0.5 mg KOH/g de crudo son clasificados como crudos ácidos, aunque no todos los ácidos contenidos en ellos son responsables de los diferentes problemas presentados en las refinerías y tuberías, aun así, las refinerías consideran que un crudo causa menos problemas si tiene un TAN inferior a 0.5 mg KOH/g de crudo. Normalmente los crudos pesados tienen un contenido más alto de ácido mientras que los crudos parafínicos contienen bajo contenido de ácidos (Speight, 2014).



Los ácidos nafténicos son un tipo de ácidos orgánicos (Groysman et al, 2007). Los ácidos orgánicos son definidos con la fórmula general RCOOH donde R es un radical alifático o aromático, y COOH representa el grupo funcional carboxilo (Deyab et al, 2007; Speight, 2014), mientras que los ácidos nafténicos son definidos mediante la fórmula general $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, donde R representa un ciclopentano o ciclohexano y $n \geq 0$ (Groysman et al, 2007), como se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Ejemplos de estructura molecular de ácidos nafténicos. A: ácido ciclohexano acético. B: ácido ciclopentano acético.

Fuente: Laredo G., López C., Álvarez R., Castillo J., & Cano J. Identification of naphthenic acids and other corrosivity-related characteristics in crude oil and vacuum gas oils from a mexican refinery.

Los compuestos polares presentes en el crudo (alcoholes, cetonas, ácidos, y agua) generalmente están involucrados en las interacciones de adsorción y en los mecanismos de deposición que tienen lugar en la interfase aceite/salmuera/roca. Estos componentes pueden contribuir en alteraciones en la mojabilidad de la roca variándola entre más o menos mojable al agua o al aceite (Speight, 2014).

En la producción y refinación del petróleo crudo se llevan a cabo procesos de los cuales se obtiene agua condensada, la cual puede arrastrar partículas de algunos ácidos como el ácido acético que aumenta la solubilidad del hierro Fe^{2+} , (material del que están hechos los equipos utilizados) en el agua condensada, como se evidencia en la Figura 2, lo que conduce a una mayor corrosión (Svenningsen et al, 2013), incluso, así estos componentes no estén presentes en el agua desde un principio, sino que están contenidos en la fase gaseosa, éstos se pueden luego condensar y mezclar con el agua, produciendo el efecto anteriormente mencionado (Svenningsen et al, 2013).

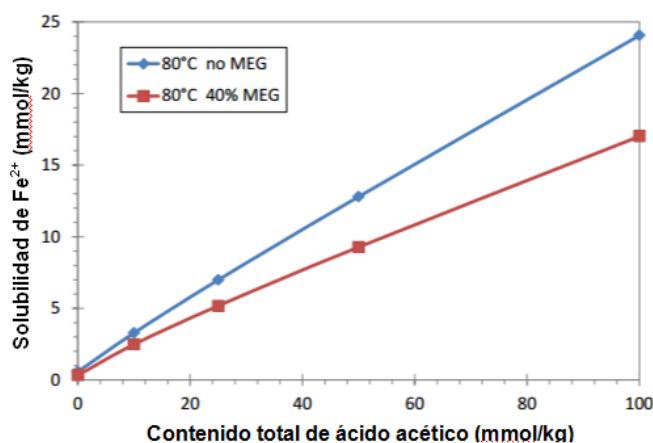
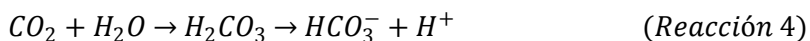


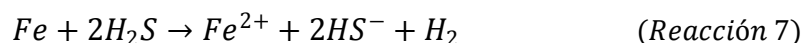
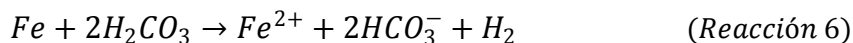
Figura 2. Efecto del ácido acético sobre la solubilidad del hierro Fe^{2+} en el agua producida.

Fuente: Svenningsen G., Nyborg R. Modeling of Top of Line Corrosion with Organic Acid and Glycol.

La presencia de compuestos como el CO_2 y el H_2S en la fase gaseosa del fluido producido, puede generar una disminución en el pH del agua por la formación de diferentes ácidos (Svenningsen et al, 2013).



Al continuar el proceso corrosivo, se siguen liberando componentes que al disolverse en el agua llevan a un aumento en su pH.



Con estas condiciones, el pH y las concentraciones de bicarbonato y bisulfuro comienzan a aumentar hasta lograr la precipitación de FeCO_3 y FeS que al solidificarse forman una incrustación “benéfica” ya que se forma una delgada capa que aísla la tubería y previene la continuidad de su corrosión al mantenerse las propiedades químicas del fluido (Svenningsen et al, 2013) (ver Figura 3). Sin embargo, a medida que la producción continúa, estos compuestos contenidos en el agua condensada son drenados de la tubería, lo que puede generar la disminución total o parcial de su efecto protector contra la corrosión (Svenningsen y Nyborg, 2014).

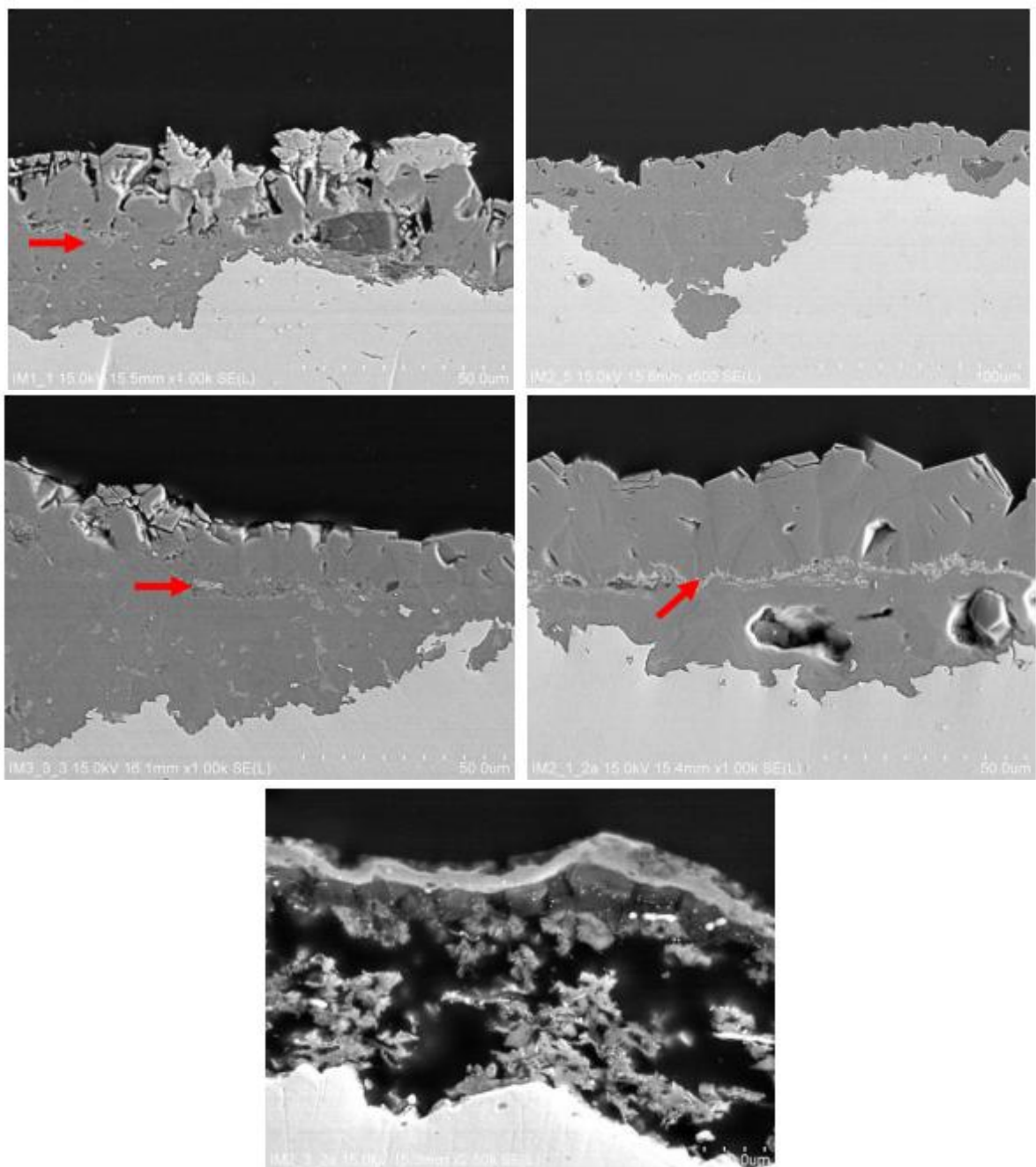


Figura 3. Imágenes SEM, vista de partículas de sulfuro de hierro con rayos X sobre la superficie interna de la tubería

Fuente: Svenningsen G., Foss M., Nyborg R., Fukagawa H., Kurniawan I. Top of Line Corrosion with High CO₂ and Organic Acid.



Como se muestra en la Figura 4, con la presencia de los ácidos orgánicos en la fase gaseosa, se puede generar una condensación de los mismos con el agua, lo que produce una disminución en el pH (acidificación del medio) y por ende una disminución en la cantidad de los productos que se incrustarían para aislar y evitar el aumento en la corrosión.

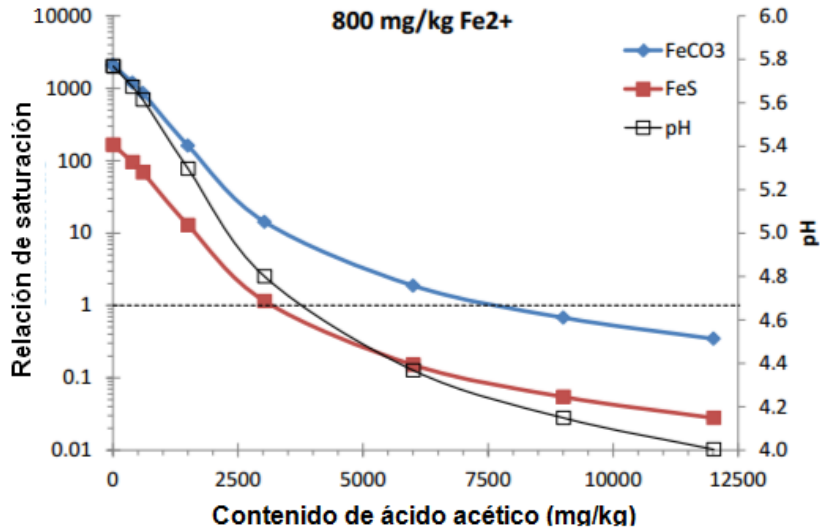


Figura 4. Relación entre las concentraciones de FeCO₃ y FeS y variación del pH con la presencia de ácido acético

Fuente: Svenningsen G., Foss M., Nyborg R., Fukagawa H., Kurniawan I. Top of Line Corrosion with High CO₂ and Organic Acid.

Al seguir el efecto corrosivo producido por el agua con diferentes ácidos en solución, se dan las condiciones de pH necesarias para que el hierro sea cada vez más soluble en dicha agua lo que genera un progreso en la corrosión del material (Svenningsen y Nyborg, 2014).

Durante los procesos de producción del petróleo crudo, este fluido llega a una batería de producción que es una instalación de pretratamiento para asegurar unas condiciones óptimas antes de llegar a refinería, de tal forma que los equipos utilizados en esta última sufran los menores daños posibles. En la batería de producción, luego de separar la fase gaseosa de la fase líquida, el gas obtenido es sometido a varios procesos para retirarle posibles contaminantes como el agua, esto se hace inyectando glicol. Existen varios tipos de glicol utilizados para este fin (retirar el agua de la corriente de gas), pero el más común es el monoetilenglicol (MEG), cuya presencia también afecta las variables relacionadas con la corrosión. El MEG disminuye la presión de vapor del agua por lo que ésta se condensa y se facilita su extracción de la corriente principal; el glicol se puede condensar también, pero queda un porcentaje mezclado con la fase vapor; cerca de un 80% en peso de glicol es inyectado al principio del ciclo, y al final, en la fase acuosa o de condensados, se recibe cerca de un 40% en peso de glicol.



La presencia del glicol ayuda a disminuir la solubilidad del hierro en el agua dependiendo de la temperatura de trabajo como se muestra en la Figura 5, lo que ayudaría a disminuir la tasa de corrosión, sin embargo no se cuenta con estudios suficientes que logren relacionar el contenido de glicol con la tasa de corrosión durante el modelamiento de este problema (Svenningsen y Nyborg, 2014).

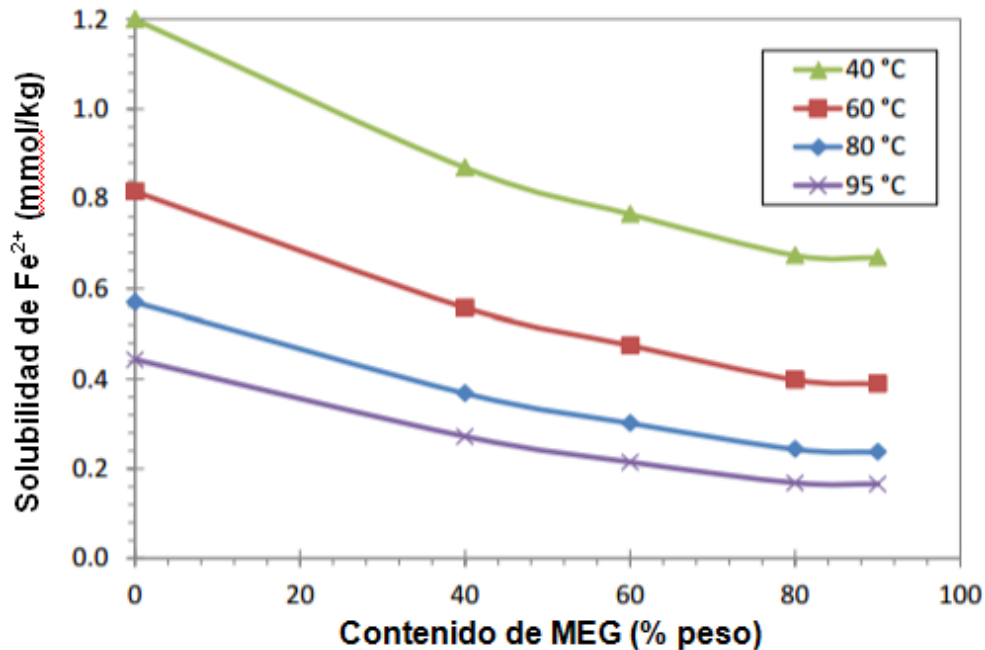


Figura 5. Solubilidad del hierro en el agua como función del contenido en peso de MEG y la temperatura.

Fuente: Svenningsen G., Nyborg R. Modeling of Top of Line Corrosion with Organic Acid and Glycol.

Si los procesos se llevan a una baja temperatura, como es lo adecuado para obtener los resultados esperados (retirar el agua de la corriente de gas), la disminución en la solubilidad del hierro Fe^{2+} en el agua va a ser menor, facilitando la continuidad del proceso corrosivo (Svenningsen y Nyborg, 2014).

Luego de hacer la respectiva extracción del agua de la corriente de gas con el uso del glicol, e incluso en casos especiales, en la corriente de líquidos, se hace una recuperación del glicol para reinjectarlo y continuar con el tratamiento, en ese paso del proceso se corre el riesgo de inyectar también los ácidos que al condensarse con el agua se hayan podido mezclar con el glicol, lo que generaría un aumento en su concentración, un mayor descenso en el valor del pH, una mayor solubilidad del hierro Fe^{2+} en el agua y por lo tanto una mayor corrosión (Svenningsen y Nyborg, 2014). Dentro de los ácidos que se condensan, pueden estar algunos ácidos orgánicos los cuales, al avanzar el proceso de corrosión, son consumidos en el agua, convirtiéndolos en sales disueltas en dicha agua, lo que, dependiendo de la velocidad de consumo de dichos ácidos, repelería un poco la corrosión (Dugstad, 2014).



Existen tres fuentes que aportarían ácidos orgánicos al fluido en producción:

- Ácidos orgánicos libres presentes en el gas o el líquido en el yacimiento.
- Sales de ácidos orgánicos presentes en el agua de formación.
- Sales de ácidos orgánicos (y posiblemente ácidos orgánicos) en el MEG, u otro tipo de glicol, utilizado en el proceso de deshidratación.

Estas tres nuevas fuentes de ácidos a tener en cuenta, aumentarían o disminuirían la tasa de corrosión de los equipos y tuberías, es por ello que deben ser tenidos en cuenta al momento de su modelamiento. Debido a que la inyección se da en un punto o nodo específico, el efecto corrosivo disminuye al incrementar la distancia hasta el punto de inyección del producto químico, por lo que la longitud de la tubería o su sección en estudio debe tenerse en cuenta para el mismo modelamiento (ver Figura 6).

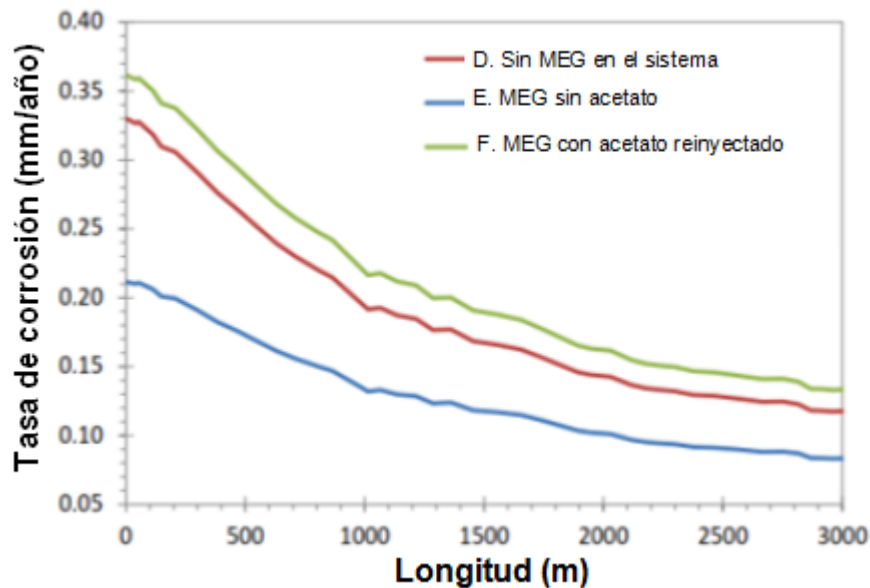


Figura 6. Ratas de corrosión a diferentes longitudes. Efecto en la tasa de corrosión, de la ausencia de MEG, presencia de sales (acetato) en solución con el MEG inyectado, y con el MEG reinyectado.

Fuente: Svenningsen G., Nyborg R. Modeling of Top of Line Corrosion with Organic Acid and Glycol.

La tasa de corrosión debida a los ácidos orgánicos también depende de su peso molecular, por la variación que éste genera en su punto de ebullición como se ejemplifica en la Figura 7 donde se modela el comportamiento de la corrosión respecto al punto de ebullición para tres tipos diferentes de ácido nafténico (Groysman et al, 2007). Ver también Tablas 12 y 13.

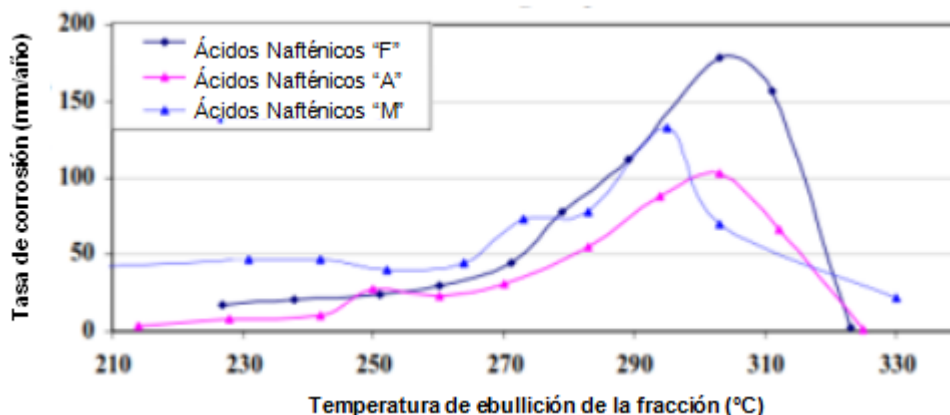


Figura 7. Ratas de corrosión en diferentes fracciones de ácido nafténico en sus puntos de ebullición.

Fuente: Groysman A., Brodsky N., Pener J., & Shmulevich D. Low temperature naphthenic acid corrosion study.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las mezclas de ácidos nafténicos "F", "A" y "M"

PROPIEDAD	"F"	"A"	"M"
DENSIDAD A 20°C (g/mL)	0.961	0.903	0.954
RANGO DEL PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	232 a 328	210 a 325	110 a 308
TAN, mg KOH/g de crudo	228	251	241
AZUFRE (ppm)	497	81	788
TASA DE CORROSIÓN PARA EL ACERO AL CARBONO (mm/año)	85	36	36

Nota: La tasa de corrosión del acero al carbono UNS G10100 fue determinada en las mezclas de ácido nafténico en sus rangos de punto de ebullición durante 70 minutos.

Fuente: Groysman A., Brodsky N., Pener J., & Shmulevich D. Low temperature naphthenic acid corrosion study.

Como se puede observar en la Tabla 1, la mezcla "M" tiene el menor punto de ebullición, sin embargo, presenta una tasa de corrosión igual que la mezcla "A", por lo que se demuestra que un aumento en la temperatura de ebullición no necesariamente va a representar un aumento en el progreso de la corrosión (Groysman et al, 2007) para el caso de las mezclas, pero para ácidos orgánicos puros, parece que si existe una relación directamente proporcional. Ver Tablas 12 y 13.

Otro aspecto que se debe tener en cuenta al momento de realizar el modelamiento del comportamiento corrosivo de los ácidos contenidos en el petróleo crudo, es el material del que están hechas las unidades operacionales que intervienen en los diferentes procesos que se llevan a cabo, pero debido a las diferentes políticas de las empresas petroleras, obtener esta información y por ende comprender mejor el efecto de su variación ha sido muy difícil, ya que la información disponible es muy poca (Paiva y Cobucci, 2007).



Sin embargo algunos estudios y la experiencia de campo de varios autores demuestran que el contenido de cromo (Cr), molibdeno (Mo), y níquel (Ni), en la composición de los equipos de hierro utilizados en los diferentes procesos petroleros, pueden generar una variación sustancial en la corrosión provocada por los ácidos orgánicos, y se asegura que un contenido por debajo de 12% de cromo y por lo menos 1% de molibdeno y níquel cada uno, pueden ser suficientes para mitigar o disminuir el efecto corrosivo de los ácidos orgánicos. Normalmente los equipos utilizados están hechos de un material clasificado como UNS S50200, con una composición de 5% Cr y 0.5% Mo, lo que lo hace poco resistente a la corrosión no solo por ácidos orgánicos sino también por componentes azufrados (Paiva y Cobucci, 2007).

Algunos estudios demuestran que la densidad de los ácidos orgánicos también influye en la tasa de corrosión, ya que se ha observado que en general cuanto mayor es la densidad, mayor es la tasa de corrosión que provocan estas sustancias, mientras que el efecto de peso molecular es inverso, ya que cuando éste aumenta, la corrosión provocada es menor (Groysman et al, 2007; Paiva y Cobucci, 2007). Los ácidos carboxílicos pueden generar un aumento en la porosidad de los yacimientos debido a un aumento en la solubilidad de los materiales que los componen o por un aumento en las tasas de disolución de estos materiales (Knauss, 1997).

1.2. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS

Se tienen tres teorías acerca del origen de la presencia de los ácidos orgánicos en la composición de petróleo crudo: 1) provienen de los componentes ácidos contenidos en la roca fuente, derivados de la materia orgánica que originó el crudo; 2) formados durante la biodegradación de la materia orgánica (las altas concentraciones de ácido durante la biodegradación disminuyen los niveles de los componentes no ácidos); 3) provienen de las mismas bacterias encargadas de la biodegradación (Langrock y Stein, 2003; Paiva y Cobucci, 2007; Hao et al, 2008).

La biodegradación y resultante disminución de la calidad del petróleo crudo es común en yacimientos a temperaturas por debajo de 80°C (176°F). Dicho fenómeno tiende a remover primero los hidrocarburos saturados aumentando el contenido de componentes altamente polares y de asfaltenos en el petróleo residual, que conlleva a una disminución en el API (como se observa en la Figura 8) (Li et al, 2010), aumento del contenido de componentes metálicos y azufrados y disminución del factor de recobro de los yacimientos. Todo lo anterior conduce a la formación de ácidos orgánicos, los cuales aumentan la acidez (TAN) del crudo, disminuyen su valor comercial, generan problemas durante la producción y etapas posteriores como la corrosión y la formación de emulsiones muy estables (Speight, 2014).

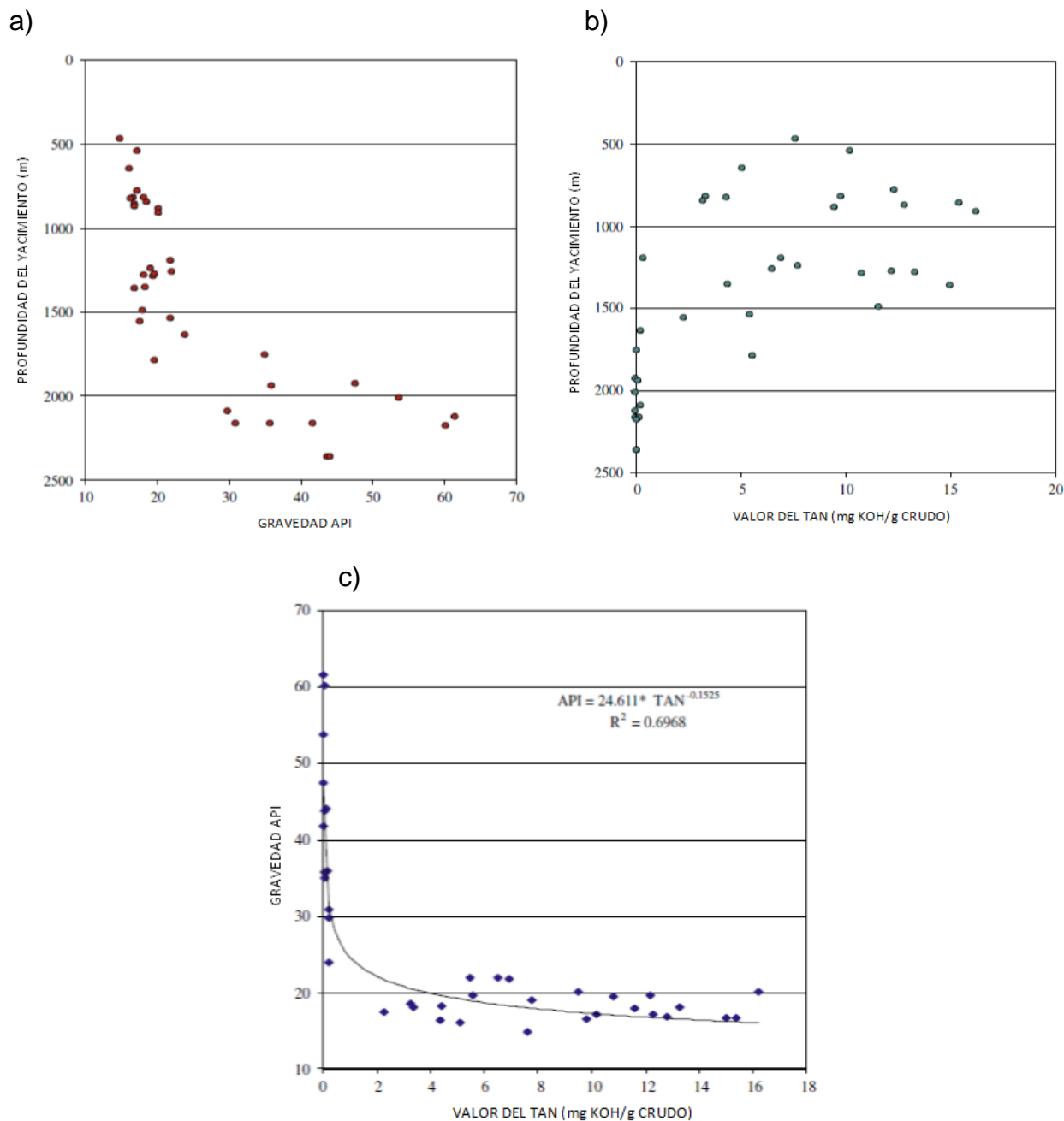


Figura 8. a) Relación de la gravedad API en función de la profundidad del yacimiento. b) Relación del número total de ácido (TAN) en función de la profundidad del yacimiento. c) Relación de la gravedad API en función del número total de ácido (TAN)

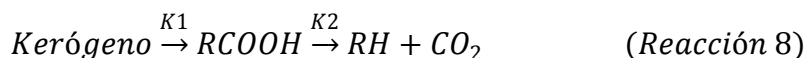
Fuente: Li M., Cheng D., Pan X., Dou L., Hou D., Shi Q., Wen Z., Tang Y., Achal S., Milovic M., & Tremblay L. Characterization of petroleum acids using combined FT-IR, FT-ICR-MS and GC-MS: implications for the origin of high acidity oils in the Muglad Basin, Sudan.



La Figura 8c es el resultado de relacionar la Figura 8a, que muestra el aumento de la gravedad API a medida que se incrementa la profundidad del yacimiento, con la Figura 8b, que muestra la disminución del número total de ácido (TAN) con el aumento de la profundidad del yacimiento. El resultado de dicha comparación (Figura 8c) ejemplifica la tendencia de disminución de la gravedad API por el aumento del número total de ácido (TAN)

Se han llevado a cabo diversos estudios a partir de la realización de procesos de hidropirólisis (procesos de descomposición térmica de la materia orgánica en presencia de agua) y de anhidropirólisis (procesos de descomposición térmica de la materia orgánica sin presencia de agua) (Koopman et al, 1998), con el fin de simular la formación de los hidrocarburos y explicar el origen de los ácidos orgánicos, con base en estudios que demuestran que los ácidos orgánicos provienen de la degradación térmica del kerógeno (resultado de la biodegradación, sedimentación y compactación de materia orgánica, materia prima para la formación del petróleo crudo) (Michels et al, 1995; Knauss et al, 1997; Koopmans et al, 1998; Langrock y Stein, 2003; Li et al, 2010). Se ha logrado determinar que al hacer hidropirólisis con el petróleo crudo, se pueden obtener cadenas cortas de ácidos orgánicos, lo que explicaría su presencia tanto en la composición del crudo como en el agua de formación. Los ácidos orgánicos pueden formarse a partir de la misma roca fuente que dio origen al crudo, ser transportados en solución con la fase del crudo que migró hasta el yacimiento, o formarse a partir de una roca fuente diferente y ser transportados por una fase de agua que migró hasta el yacimiento, o pudieron haberse formado también en el yacimiento a partir de procesos de descomposición termal del crudo (hidropirólisis) que se presentan naturalmente dentro de la roca que lo contiene (Barth y Bjørlykke, 1993; Borgund y Barth, 1993).

La formación de los ácidos orgánicos a partir del kerógeno está representada por la siguiente reacción:



El kerógeno tiene un potencial de generación de ácidos orgánicos a una temperatura dependiente de la velocidad K1, y estos ácidos se degradan a gases hidrocarburos y dióxido de carbono a una temperatura más baja pero igualmente dependiente de la velocidad K2 (Barth y Bjørlykke, 1993). El dióxido de carbono se forma también a partir de la descomposición del kerógeno, por lo que se puede comparar su proceso de formación con el de los ácidos orgánicos, ya que los mecanismos y el kerógeno precursor son probablemente los mismos. La cantidad de átomos de oxígeno con doble enlaces disponibles en el material precursor, es un factor determinante en la cantidad de ácidos orgánicos y dióxido de carbono que puede formarse. Además, si el kerógeno estuvo en contacto con minerales posiblemente oxidantes como Fe^{3+} o SO_4^{2-} se pueden generar los grupos funcionales C=O in situ (Barth y Bjørlykke, 1993).



El ácido acético es soluble en agua y en solventes orgánicos polares, mientras que los ácidos orgánicos más pesados que el ácido acético disminuyen su solubilidad en el agua y se hacen más solubles en solventes orgánicos menos polares, lo que explicaría la fuerte presencia de ácido acético en el agua de formación y presencia de otros ácidos orgánicos en la composición del crudo (Borgund y Barth, 1993; Knauss et al, 1997), sumado a que el ácido acético es el mayor producto del proceso de generación de ácidos orgánicos, y la concentración del ácido disminuye con el aumento de la longitud de su cadena molecular (Barth y Bjørlykke, 1993). Varios autores han demostrado que los ácidos orgánicos provenientes de la maduración de la roca de origen pueden causar disolución de minerales, lo cual explicaría la presencia y contenido de dichos minerales tanto en el agua de formación como en el crudo (Barth y Bjørlykke, 1993).

Se han realizado estudios que demuestran que en los procesos térmicos que simulan la formación de los ácidos orgánicos llevados a cabo en laboratorio, se pueden estar cometiendo grandes errores como ignorar el pH y la composición del agua en cuanto a otras sustancias químicas como Cl^- , F^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , y Mg^{2+} entre otros, así como el hecho de que la simulación a altas temperaturas no representa la evolución geológica de la materia orgánica (Zang, 2008).

2 MODELOS PARA LA PREDICCIÓN DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS ORGÁNICOS

Todos los modelos utilizados para predecir el comportamiento de las sustancias que se utilizan a diario en cualquier industria, son producto de un trabajo de laboratorio que unido a un posterior trabajo de análisis e investigación, dan como resultado una o varias ecuaciones las cuales permiten lograr el objetivo mencionado.

En este trabajo de grado se logró reunir varias y diferentes formas de predecir el comportamiento corrosivo de los ácidos orgánicos contenidos en el petróleo crudo y que causan tantos inconvenientes para la correspondiente industria, para lograr la obtención de un método de predicción más exacto y que permita al usuario tener certeza en cuanto a la predicción de la corrosión en las tuberías de producción.

2.1 SVENNINGSSEN, FOSS, NYBORG, FUKAGAWA, & KURNIAWAN (SVENNINGSSEN ET AL, 2013)

Estos autores realizaron un experimento mediante el cual circularon un gas con varios compuestos en solución, desde un tanque hacia otro tanque, variando las presiones de ambos recipientes; la evaluación de la corrosión de estos componentes se hizo en las tuberías que conectaban dichos tanques. Al tratarse de gases, para lograr una mayor corrosión, los agentes corrosivos debían condensarse, por lo que su acción se vería reflejada en la parte inferior del interior de la tubería, y para facilitar dicha evaluación, pintaron internamente un área correspondiente al 20% del área interna de dicha tubería.

$$TASA DE CORROSIÓN TOTAL = TASA DE CORROSIÓN A + TASA DE CORROSIÓN B$$

Ecuación 1

Donde,

$$TASA DE CORROSIÓN A (mm/y) = Fe^{2+} * \frac{10}{A * \rho_{Fe} * t}$$

Ecuación 2

Fe²⁺: El hierro disuelto durante todo el experimento (g)

A: Área interna de la sección evaluada que no fue pintada (cm²)

ρ_{Fe} : Densidad del hierro (material de la tubería) (g/cm³)

t: tiempo de exposición (años)

10: conversión de cm a mm

mm/y: unidades de medición de la tasa de corrosión milímetros por año (mm/año)

$$TASA DE CORROSIÓN B (mm/y) = (W1 - W2) * \frac{10}{a * \rho_{Fe} * t}$$

Ecuación 3

W1: Masa de la tubería antes de la exposición (g)

W2: Masa de la tubería después de la exposición (g)

a: área afectada por corrosión (cm²)

mm/y: unidades de medición de la tasa de corrosión milímetros por año (mm/año)



El experimento fue realizado a diferentes condiciones y en varias secciones de la tubería, con el fin de obtener varios puntos de referencia, analizarlos mediante gráficas y utilizando un software especializado, generar una relación que permitiera establecer la tasa de corrosión en la parte superior de la tubería TLC (Top of Line Corrosion), que se puede generar en una tubería por la acción conjunta de la presencia de CO₂ y los ácidos orgánicos presentes en el fluido utilizado, sumado a que en este lugar, los inhibidores de corrosión no reaccionan efectivamente (Svenningsen et al, 2013; Svenningsen y Nyborg, 2014).

Tabla 2. Parámetros experimentales para los dos experimentos

PARÁMETRO	EXPERIMENTO 1	EXPERIMENTO 2
Temperatura de la mayoría del gas (°C)	85	85
Presión parcial del CO ₂ (bar)	10	10
Presión parcial del H ₂ S (mbar)	0.1	1
Contenido de ácido acético (mg/kg)	360	3033
Rata de condensación – Sección 1 (g/m ² *s)	0.068	0.062
Rata de condensación – Sección 2 (g/m ² *s)	0.058	0.063
Rata de condensación – Sección 3 (g/m ² *s)	0.092	0.51
Tiempo de exposición (días)	20.9	23.9

Fuente: Svenningsen G., Foss M., Nyborg R., Fukagawa H., Kurniawan I. Top of Line Corrosion with High CO₂ and Organic Acid.

Los autores simularon las ratas de TLC usando un software y generaron una relación que define el máximo de corrosión como proporcional a la rata de condensación del agua, solubilidad del hierro en el agua condensada, y un factor de supersaturación, el cual, a su vez es proporcional a la temperatura a la cual se da el proceso.

$$S = 12.5 - 0.09 * T \quad \text{Ecuación 4}$$

$$CR = k * R_{cond} * C_{Fe} * S + CRb \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde,

T: temperatura a la cual se da el proceso (°C)

S: factor de supersaturación

C_{Fe}: solubilidad del hierro en el agua condensada (mmol/kg)

R_{cond}: rata de condensación del agua (g/m²s)

k: constante (0.223 mm/y*m²s/g*kg/mmol) (Svenningsen, Nyborg, 2011)

CR: tasa de corrosión (mm/año)

CRb: rata de corrosión de otro modelo (mm/año)

La variable CRb es añadida por con el fin de vincular el resultado de la predicción de la corrosión por ácidos orgánicos con el efecto corrosivo de otras sustancias químicas; para este caso, al momento de realizar la programación del software “CORROSION SUITE 1.1”, CRb corresponde al efecto corrosivo del CO₂ calculado mediante el algoritmo de la primera versión del mismo software (Ismail y Turgoose, 2006).

2.2 GROYSMAN, BRODSKY, PENER, & SHMULEVICH (GROYSMAN ET AL, 2007)

Durante su trabajo de investigación que dio como resultado la elaboración del artículo titulado “Low Temperature Naphthenic Acid Corrosion Study”, los autores mencionados, llevaron a cabo la medición por medio de la experimentación de la corrosión producida por diferentes tipos de mezclas de ácidos nafténicos. Ésto lo hicieron con el fin de conocer el comportamiento corrosivo de dichas sustancias, y de esta manera desarrollar inhibidores que pudieran mitigar los efectos de estos ácidos presentes en el crudo.

De este artículo se deduce que la mejor manera de modelar el comportamiento corrosivo de los ácidos orgánicos contenidos en un crudo, es conocer su composición, estructura y propiedades físico-químicas, ya que todos estos factores van a influir en las diferentes mediciones que se hagan; finalmente con estos conocimientos, se puede proceder a la obtención de la ecuación que mejor modele el comportamiento de estos ácidos. Los autores de la investigación, llevaron a cabo las mediciones, pero al momento de modelarlas, no obtuvieron el mejor ajuste por lo que no aseguran haber encontrado una correlación entre el contenido ácido del crudo (TAN) y su efecto corrosivo sobre el material del que están hechos los diferentes equipos utilizados en la industria.

En la Tabla 3 se muestra la información acerca de las fracciones de las mezclas de ácidos nafténicos analizadas por los autores del método, exponiendo sus rangos de temperatura de ebullición, fracción en volumen correspondiente a cada fracción, número total de ácidos (TAN), la tasa de corrosión que se da como producto de su efecto corrosivo en sus puntos de ebullición y la tasa de corrosión a la temperatura de referencia de 195°C, que es la temperatura en la cual se presenta la mayor acidez y corrosión debido a que el kerosene de las fracciones ebulle entre los 190°C y los 210°C (Groysman et al, 2007) .

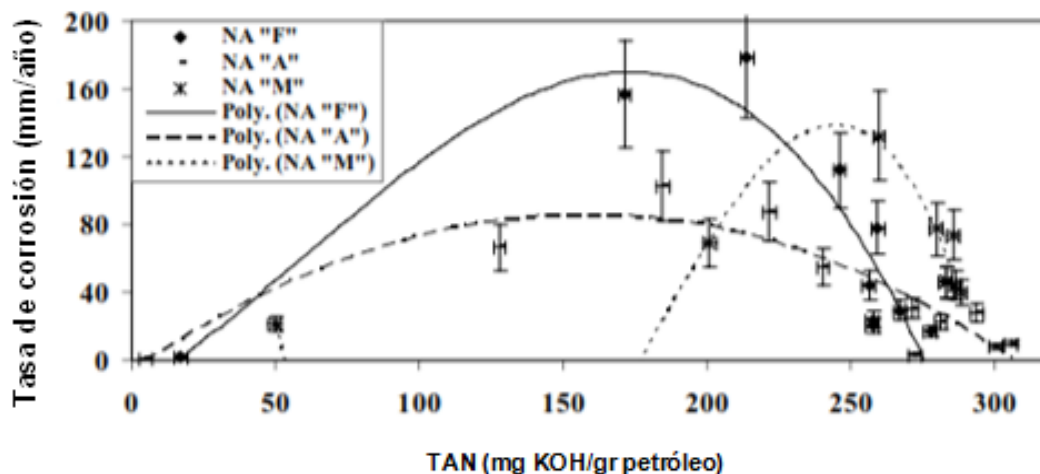


Figura 9. Mediciones y modelamiento obtenidos para la corrosión de las mezclas “F”, “A” y “M”.

Fuente: Groysman A., Brodsky N., Pener J., & Shmulevich D. Low temperature naphthenic acid corrosion study.



Tabla 3. Información sobre las fracciones destiladas y medición de la corrosión para las mezclas de ácidos nafténicos “A”, “F” y “M”.

“A”					
Número de fracción	Rango de temperatura (°C)	Porcentaje volumétrico de los cortes de destilación (%)	TAN (mg KOH/g crudo)	Tasa de corrosión (mm/año)	
				T _b °C	195 °C
Mezcla original	211 - 325	100	251	36	10
1	211 - 232	0.9	272	4
2	232 - 242	2.1	300	8
3	242 - 252	10	306	10	8
4	252 - 262	20.2	294	28	12
5	262 - 272	12.6	281	23	3
6	272 - 282	9.4	271	31	13
7	282 - 292	7.8	240	55	18
8	292 - 302	8.5	222	88	7
9	302 - 312	17.5	184	102	9
10	312 - 325	7.3	128	67	3
11	>325.0	0.940	5	1
“F”					
Número de fracción	Rango de temperatura (°C)	Porcentaje volumétrico de los cortes de destilación (%)	TAN (mg KOH/g crudo)	Tasa de corrosión (mm/año)	
				T _b °C	195 °C
Mezcla original	232 - >328	100	228	85	11
1	232 - 242	2	278	18	14
2	242 - 252	2.1	258	21	16
3	252 - 262	11.3	257	24	16
4	262 - 272	10.7	267	29	10
5	272 - 282	14.3	256	44	9
6	282 - 292	14.8	259	78	9
7	292 - 302	10.7	246	112.0	8
8	302 - 312	10.2	214	178	10
9	312 - 328	18.8	171	156	9
10	> 328.0	6	17	2	1
“M”					
Numero de fracción	Rango de temperatura (°C)	Porcentaje volumétrico de los cortes de destilación (%)	TAN (mg KOH/g crudo)	Tasa de corrosión a T _b °C (mm/año)	
				T _b °C	195 °C
Mezcla original	110 - >308	100	241	36	
1	232<	0.5	8.5	21	
2	232 - 242	0.4	283	50	
3	242 - 252	0.5	283	50	
4	252 - 262	0.5	288	46	
5	262 - 272	0.9	286	44	
6	272 - 282	6.3	286	74	
7	282 - 292	29.6	280	78	
8	292 - 302	27.9	260	132	
9	302 - 308	16.7	201	69	
10	>308	16.8	50	22	

Fuente: Groysman A., Brodsky N., Pener J., & Shmulevich D. Low temperature naphthenic acid corrosion study.

Propiedades fisicoquímicas de las mezclas “F”, “A” y “M” ver Tabla 1.



Para obtener las ecuaciones correspondientes a las líneas de tendencia polinómicas propuestas por los autores del artículo y proponentes del método, se procedió a digitalizar la gráfica correspondiente a la Figura 9, obteniéndose los datos mostrados en la Tabla 4. Con dichos datos se procedió a construir nuevamente la gráfica, mostrada en la Figura 10, la cual tiene impresas las ecuaciones polinómicas para las líneas de tendencia propuestas por los autores.

Tabla 4. Datos obtenidos a partir de la digitalización de las líneas de tendencia polinómicas propuestas para modelar la corrosión por los tipos de crudo “F”, “A” y “M”.

NA "F"			NA "A"			NA "M"		
PUNTO	TAN (mg KOH/g crudo)	TASA DE CORROSIÓN (mm/año)	PUNTO	TAN (mg KOH/g crudo)	TASA DE CORROSIÓN (mm/año)	PUNTO	TAN (mg KOH/g crudo)	TASA DE CORROSIÓN (mm/año)
1	17	3,09E-06	1	5,355639	1,117322	1	178,7448	5,586596
2	44	38	2	27,44769	23,46369	2	187,4477	31,28492
3	79	88	3	44,85355	39,10615	3	197,4895	61,45252
4	96	112	4	69,62342	58,10057	4	204,1841	80,44694
5	115	135	5	96,40166	71,50838	5	211,5481	94,97208
6	136	155	6	120,5021	81,56425	6	218,9121	113,9665
7	157	168	7	141,2552	86,03353	7	227,6151	127,3743
8	165	169	8	161,3389	86,03353	8	234,9791	135,1955
9	172	170	9	178,7448	83,79889	9	243,682	139,6648
10	179	170	10	194,1423	80,44694	10	251,7155	138,5475
11	197	163	11	204,8535	80,44694	11	262,4268	126,257
12	214	149	12	221,59	71,50838	12	272,4686	102,7933
13	226	131	13	236,9874	63,68716	13	277,8242	88,26817
14	239	106	14	251,046	54,74861	14	281,841	69,27375
15	252	77	15	269,7908	39,10615	15	285,8577	55,86593
16	262	47	16	284,5188	26,81565	16	291,2134	33,51956
17	268	30	17	297,9079	11,17319			
18	273	12	18	306,6109	1,117322			
19	275	1						

De la Tabla 4 se puede concluir que las ecuaciones de predicción de la corrosión por ácidos orgánicos mediante este método, tienen un intervalo de validez o aplicabilidad, para la mezcla “F”, el valor de TAN debe estar entre 17 y 275 ($17 < \text{TAN} < 275$); para la mezcla “A”, el TAN debe estar entre 5,4 y 306 ($5,4 < \text{TAN} < 306$); y para la mezcla “M” el TAN debe estar en el rango de 178,75 y 291 ($178,75 < \text{TAN} < 291$).

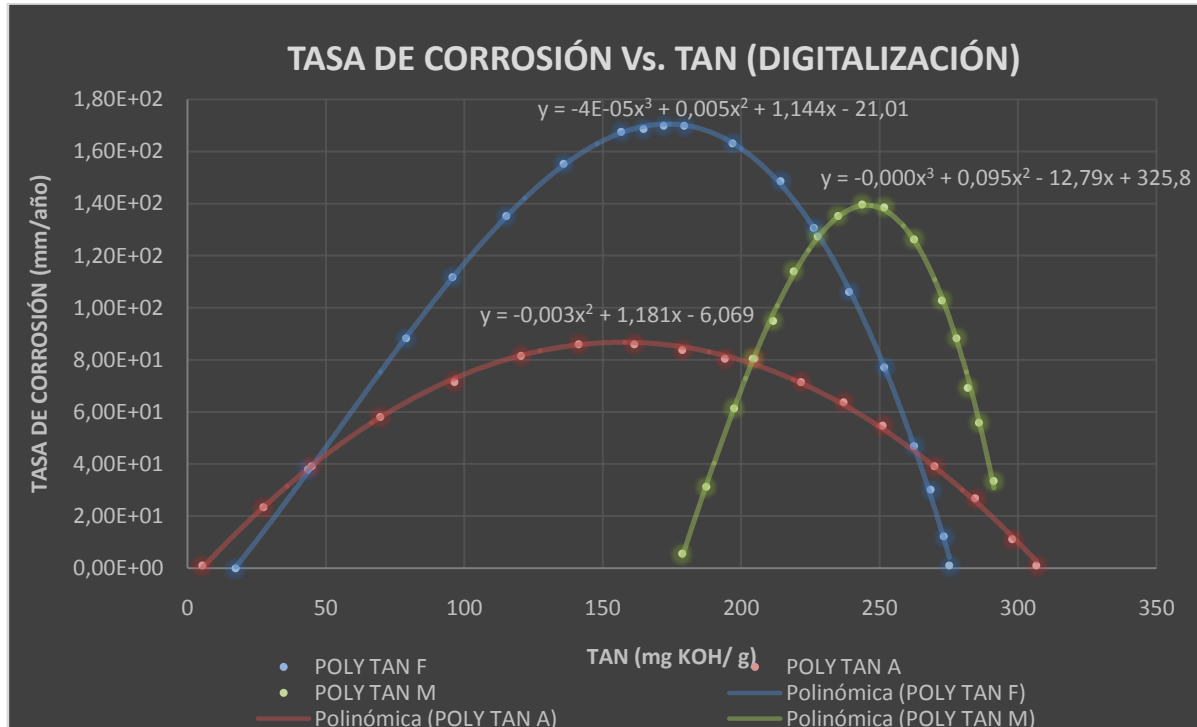


Figura 10. Líneas de tendencia polinómicas propuestas para la predicción de la tasa de corrosión por ácidos orgánicos en las mezclas “F”, “A” y “M”

Las ecuaciones que modelan el comportamiento de las diferentes mezclas son entonces:

Para NA “F”

$$CR = (-4 * 10^{-5} * TAN^3 + 5,9 * 10^{-3} * TAN^2 + 1,1449 * TAN - 21,019) + CRb \quad \text{Ecuación 6}$$

Para NA “A”

$$CR = (-3,8 * 10^{-3} * TAN^2 + 1,1816 * TAN - 6,0695) + CRb \quad \text{Ecuación 7}$$

Para NA “M”

$$CR = (-2 * 10^{-4} * TAN^3 + 0,095 * TAN^2 - 12,794 * TAN + 325,82) + CRb \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde,

TAN = Número Total de Ácido (mg KOH/g crudo)

CR = rata de corrosión total (mm/año)

CRb: rata de corrosión de otro modelo (mm/año)



La variable CRb es añadida por con el fin de vincular el resultado de la predicción de la corrosión por ácidos orgánicos con el efecto corrosivo de otras sustancias químicas; para este caso, al momento de realizar la programación del software “CORROSION SUITE 1.1”, CRb corresponde al efecto corrosivo del CO₂ calculado mediante el algoritmo de la primera versión del mismo software (Ismail y Turgoose, 2006).

Como se puede observar en la Figura 9, los autores no obtuvieron un buen ajuste de la curva de trayectoria con las mediciones que hicieron, ésto se debe posiblemente a que el método de ajuste utilizado no fue el mejor y tal vez se deba tener en cuenta otros aspectos durante el modelamiento como la medida en la que cada variable afecta el comportamiento de la corrosión en cada uno de los casos estudiados.

2.3 PAIVA & COBUCCI (PAIVA Y COBUCCI, 2007)

Estos autores desarrollaron una serie de pruebas de laboratorio simulando condiciones atmosféricas y de vacío, con el fin de determinar la influencia de los ácidos nafténicos y el contenido de azufre en la corrosión de los equipos petroleros, desarrollar un inhibidor para ambos tipos de sustancias y finalmente elaborar un producto que permitiera monitorear estas mediciones en tiempo real desde una locación remota. Para modelar el comportamiento corrosivo de cada sustancia, utilizaron diferentes equipos variando su composición de uno a otro para diferenciar la corrosión debida a cada una de esas sustancias, y obtuvieron una serie de datos a los cuales les aplicaron la metodología de regresión múltiple, y de allí determinar cuál sustancia intervenía en mayor medida durante el proceso de corrosión, y cómo se correlaciona la cantidad de ácidos nafténicos y compuestos azufrados con la velocidad de corrosión.

La regresión múltiple es quizás la mejor manera de trabajar con una gran cantidad de datos provenientes del cambio de diferentes variables y que se presume, intervienen en el comportamiento de alguna propiedad dependiente de dichas variables. Para saber si hay o no correlación entre las variables y la propiedad, y en caso de haberla, qué tanto depende la propiedad respecto a cada variable, se evalúa el resultado para ciertos factores que indican estos cambios. Para saber si existe una correlación entre las variables utilizadas y la propiedad estudiada, se evalúa el Coeficiente de Correlación Múltiple (R), que indica el grado de correlación, siendo 1 el máximo, es decir una correlación perfecta, y 0 el mínimo como un indicativo de una correlación inexistente.

Para saber qué tan bien se ajusta el modelo de predicción a los datos obtenidos, se cuenta con el Coeficiente de Determinación o Varianza (R²), el cual varía desde 0 hasta 1 y en este caso el mínimo indica un mejor ajuste del modelo. Para eliminar posibles errores de cálculo se ajusta este valor y se obtiene R²_a (Coeficiente de Determinación Ajustado).



El coeficiente F indica qué tan válida puede llegar a ser la ecuación de regresión obtenida, qué tanta correlación existe entre las variables, para ello se compara el valor obtenido para este coeficiente con el registrado en la tabla de valores (determinado por los autores estadistas que crearon el método), la cual muestra los valores críticos de ($F_{crítica}$), si $F > F_{crítica}$ entonces, hay una buena correlación entre las variables y la ecuación obtenida es válida.

El factor β , Coeficiente de Regresión Estandarizado, indica la relativa contribución de cada variable en el comportamiento de la propiedad modelada, se pueden comparar los coeficientes β de las variables entre sí, y así determinar cuál afecta en mayor medida el comportamiento de la propiedad modelada. El coeficiente B, Coeficiente Bruto de Regresión, mide el aporte de cada variable pero teniendo en cuenta las unidades y rangos en los que se evaluó la variable a la cual pertenece dicho coeficiente B, por lo cual no se pueden comparar los factores B de las variables entre sí. Finalmente el factor ρ , Nivel de Significancia, se refiere a la máxima probabilidad de error al momento de asumir que sí existe una correlación entre las variables; una correlación es válida cuando ρ no supera el valor de 0.05 ($\rho \leq 0.05$).

Paiva y Cobucci, obtuvieron unas gráficas para observar las mediciones de corrosión por ácidos nafténicos durante el proceso a condiciones atmosféricas con el material 410 SS en la Figura 11, y con el material 9%Cr-1%Mo en la Figura 12, luego aplicaron el método de regresión múltiple para obtener el modelamiento, cuyos resultados están consignados en la Tabla 5.

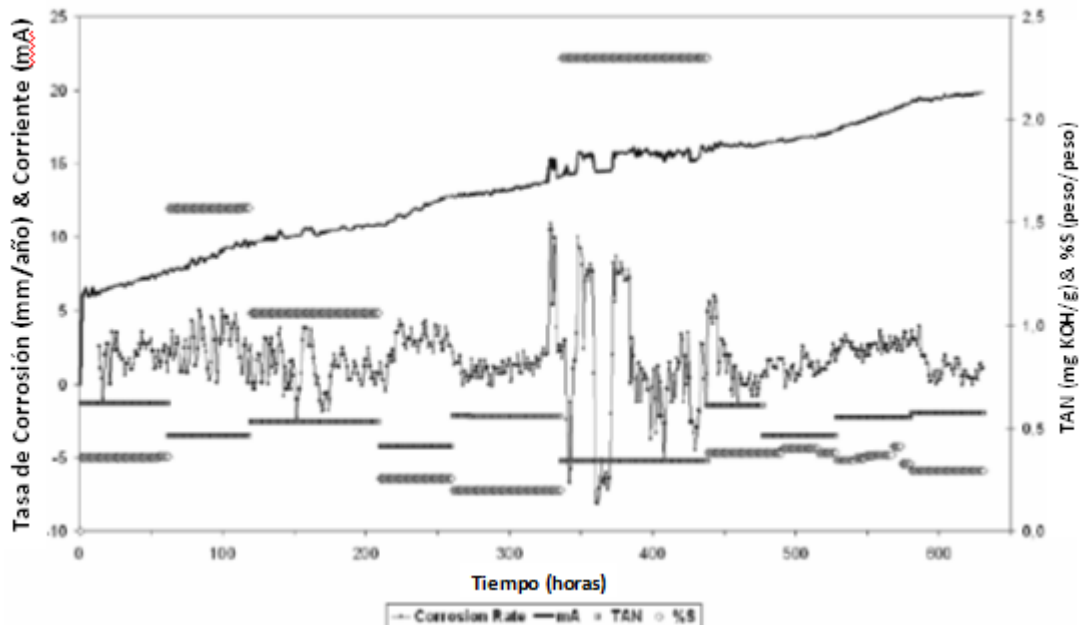


Figura 11. Destilación atmosférica. Rata de corrosión (mm/y) del 410 SS ER y características de los componentes (ácidos nafténicos y %S).

Fuente: Paiva G.J.M., Cobucci J.C.S. Monitoring naphthenic acid corrosion on-line.

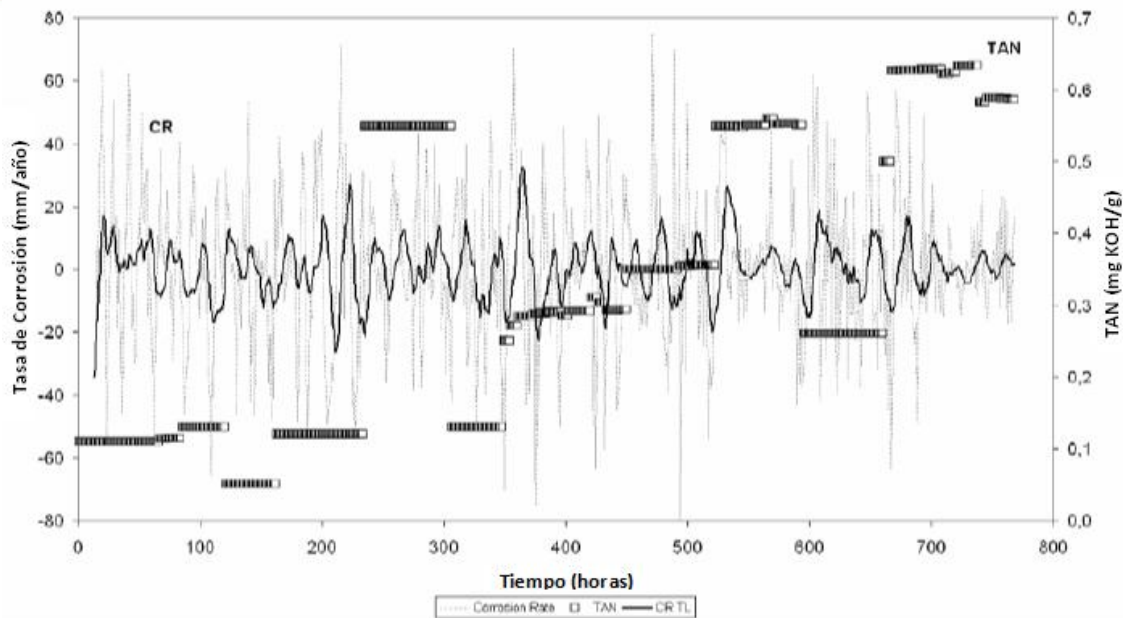


Figura 12. Destilación atmosférica. Rata de corrosión (mm/y) del 9% Cr ER y mediciones para TAN. CR TL es la línea de tendencia de la rata de corrosión
Fuente: Paiva G.J.M., Cobucci J.C.S. Monitoring naphthenic acid corrosion on-line.

Los autores del artículo no incluyeron en su trabajo una gráfica en la cual se pudiera observar el comportamiento de la tasa de corrosión con respecto al contenido de ácido (TAN) y de azufre (%S) a condiciones de vacío.

Tabla 5. Correlaciones entre la rata de corrosión, TAN y %S usando la metodología de regresión múltiple.

TIPO DE DESTILACIÓN	MATERIAL	VARIABLE	R	R ²	R ² _a	F	β	B	ρ(0.05)
DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA	410 SS		0,9878	0,9758	0,9757	12395			
		TAN				F _{CRÍTICA}	0,8374	3,3036	0,0000
		%S				1,1402	0,2115	0,3668	0,0000
	9%Cr-1%Mo		0,2108	0,4443	0,4311	33,707			
		TAN				F _{CRÍTICA}	-0,2629	-0,1075	0,0000
		%S				1,0785	0,3153	0,0687	0,0000
DESTILACIÓN AL VACÍO	410 SS		0,0126	0,0002	0,0001	0,2499			
		TAN				F _{CRÍTICA}	0,0125	0,0122	0,4807
		%S				1,0562	0,0008	0,0000	0,9634
	9%Cr-1%Mo		0,4939	0,2439	0,2435	532,38			
		TAN				F _{CRÍTICA}	-0,3374	-0,2822	0,0000
		%S				1,0587	-0,1940	-0,0736	0,0000

Fuente: Paiva G.J.M., Cobucci J.C.S. Monitoring naphthenic acid corrosion on-line.



Los coeficientes de las diferentes ecuaciones se obtienen de los factores β para cada componente en cada uno de los casos experimentados (ver Tabla 6).

Tabla 6. Recopilación de ecuaciones de predicción de la tasa de corrosión por ácidos orgánicos, propuestas por Paiva & Cobucci.

TIPO DE DESTILACIÓN	MATERIAL	ECUACIÓN
DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA	410 SS	$CR = 0.8374 * TAN + 0.2115 * \%S + CRb$ <i>Ecuación 9</i>
	9%Cr-1%Mo	$CR = -0.2629 * TAN + 0.3153 * \%S + CRb$ <i>Ecuación 10</i>
DESTILACIÓN AL VACÍO	AISI 410	No existe una correlación válida*
	9%Cr-1%Mo	$CR = -0.3374 * TAN - 0.1940 * \%S + CRb$ <i>Ecuación 11</i>

*Los valores p para TAN y %S son muy superiores a 0.05 lo que indica un error muy alto en la predicción y una mala correlación entre las variables estudiadas.

Donde,

TAN = Número Total de Ácido (mg KOH/g crudo)

CR = rata de corrosión total (mm/año)

%S = contenido de sulfuros en porcentaje peso/peso

CRb: rata de corrosión de otro modelo (mm/año)

La variable CRb es añadida por el autor de este proyecto de grado, con el fin de vincular el resultado de la predicción de la corrosión por ácidos orgánicos con el efecto corrosivo de otras sustancias químicas; para este caso, al momento de realizar la programación del software "CORROSION SUITE 1.1", CRb corresponde al efecto corrosivo del CO₂ calculado mediante el algoritmo de la primera versión del mismo software (Ismail y Turgoose, 2006).

2.4 ISMAIL & TURGOOSE (ISMAIL Y TURGOOSE, 2006)

Los autores arriba mencionados, desarrollaron una ecuación para modelar el comportamiento de la corrosión teniendo en cuenta la concentración de ácido acético, mediante la experimentación y análisis de los resultados que obtuvieron. Comprobaron que adicional a la predicción de la corrosión hecha por cualquier otro método, se puede sumar lo correspondiente al efecto del ácido acético, y para obtener esto último tomaron mediciones de la corrosión generada a diferentes concentraciones (CR Vs. [HAc]), a diferentes temperaturas; luego se grafican los valores de las pendientes de estas rectas, respecto a la temperatura, y la ecuación obtenida de la trayectoria de estos valores es la que se incluye en la ecuación para el modelamiento de la corrosión por ácido acético.

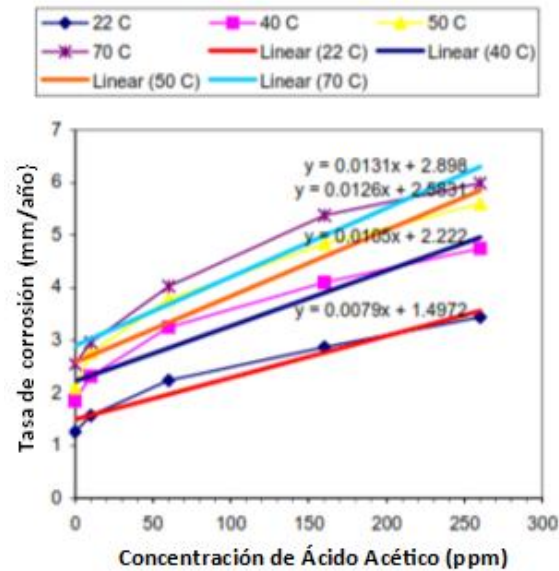


Figura 13. Predicción de la corrosión para pH 5.5.

Fuente: Ismail M.C., Turgoose S. Prediction Equation of CO₂ Corrosion With the Presence of Acetic Acid.

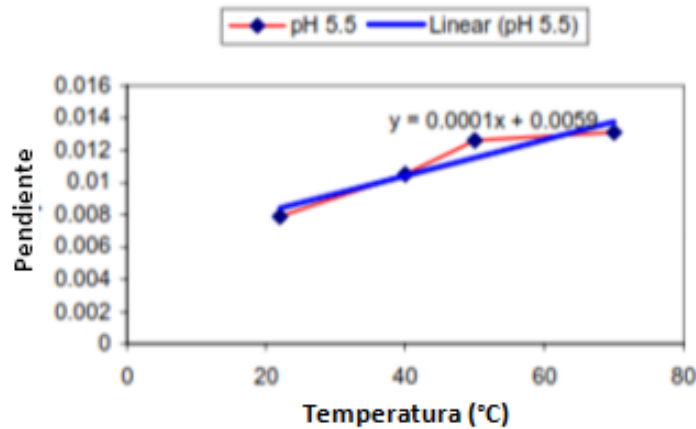


Figura 14. Variación de la pendiente con el cambio de la temperatura

Fuente: Ismail M.C., Turgoose S. Prediction Equation of CO₂ Corrosion With the Presence of Acetic Acid.

Estas mediciones se hicieron a un valor de pH de 5.5 debido a que se observó que a este valor se obtenían mejores predicciones por parte de los métodos que no tienen en cuenta la presencia y efecto de ningún ácido orgánico. (Ver Figura 41)

La ecuación obtenida es:

$$CR = CRb + (0.0001(T) + 0.006) * [HAc] \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde

CR: rata de corrosión (mm/año)

CRb: rata de corrosión de otro modelo (mm/año)

T: temperatura °C

[HAc]: concentración de ácido acético (ppm)

3 MODELAMIENTO DE LA CORROSIÓN POR ACIDOS ORGÁNICOS

Para realizar el modelamiento de la corrosión interna en tuberías de producción de petróleo debida a los ácidos orgánicos mediante el software producto de este trabajo, se utilizaron los cuatro métodos presentados en la sección 2.3. (“Modelos para la predicción de la corrosión por ácidos orgánicos”) del presente documento, los cuales pueden ser usados cumpliendo con las diferentes condiciones de aplicabilidad para cada uno, y suministrando los datos necesarios para el correcto funcionamiento de los mismos.

Las diferentes ecuaciones que componen los métodos a usar fueron introducidas al código de programación, enlazando las diferentes variables utilizadas por las mismas a las casillas donde el usuario debe introducir los valores correspondientes. Las adiciones hechas al código de programación se hicieron conservando el orden que se presentaba en el código del programa original, con el fin de facilitar su eventual edición mediante futuros trabajos. El software se encuentra programado en el lenguaje Visual Basic 6.0, y para su instalación se requiere de un equipo con un sistema operativo posterior a Windows XP® debido a la actualización de algunas librerías de programación. Para su edición y mayor facilidad de aplicación se requiere el uso del software Visual Studio 2015®, esto debido al uso de librerías de programación antiguas y de las cuales no existen actualizaciones.

3.1 DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO DEL SOFTWARE

Al software “CORROSION SUITE 1.0”, que permite la predicción de la corrosión interna en tuberías de producción petrolera por la acción corrosiva del dióxido de carbono presente en la corriente transportada por dicha tubería (Gil y Mantilla, 2013), se le incorporó el modelamiento de la acción corrosiva de los ácidos orgánicos disueltos en la corriente de hidrocarburos transportados por las tuberías de producción petrolera. El software resultante utiliza la predicción de la corrosión por CO₂, y la combina con la predicción correspondiente a los ácidos orgánicos para obtener un modelamiento de la corrosión interna de las tuberías de producción petrolera que contemple el efecto corrosivo de ambos tipos de sustancias químicas. La versión obtenida es la 1.1, por lo que el nombre del software producto de este trabajo de grado es “CORROSION SUITE 1.1”

Para incorporar la predicción de la corrosión interna en tuberías de producción petrolera debida a los ácidos orgánicos disueltos en el petróleo crudo, en el software existente que modela la corrosión debida a la presencia de CO₂, se agregaron las diferentes ecuaciones correspondientes a los métodos de predicción presentados en este trabajo de grado. Se realizaron modificaciones en los espacios destinados para que el usuario del programa introduzca los datos de entrada y que servirán para hacer los respectivos cálculos, con el fin que el usuario también suministre la información requerida para el cálculo de la tasa de corrosión interna debido a los ácidos orgánicos



Universidad Surcolombiana

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
Facultad de Ingeniería
Programa de Ingeniería de Petróleos
TRABAJO DE GRADO

disueltos en el petróleo crudo. También se introdujeron unas ventanas con información teórica por medio de las cuales se ilustra al usuario del programa acerca de los diferentes métodos de predicción que se pueden utilizar, y de cuáles variables se requiere su conocimiento.

No se realizó ningún tipo de modificación en las ecuaciones enunciadas en el código de programación del software para la predicción de la corrosión por presencia de CO_2 , sólo se incorporaron las ecuaciones requeridas por los cuatro métodos utilizados para el cálculo de la corrosión por la presencia de ácidos orgánicos, en todos los casos, se suman las tasas de corrosión por CO_2 y por ácidos orgánicos, ya que esta suma representa la tasa de corrosión total (Ismail y Turgoose, 2006). En las Figuras 15 y 16 se muestra el algoritmo correspondiente al software “CORROSION SUIT 1.0” las cuales están basadas en el trabajo “Modelamiento de corrosión por dióxido de carbono en sistemas de producción (tuberías) de crudo con base en el modelo de Waard y Lotz” de (Gil y Mantilla, 2013), en las Figuras 17 y 18 se muestra el algoritmo correspondiente a la implementación del capítulo del modelamiento de la corrosión por ácidos orgánicos realizada para la construcción del software “CORROSION SUIT 1.1”.

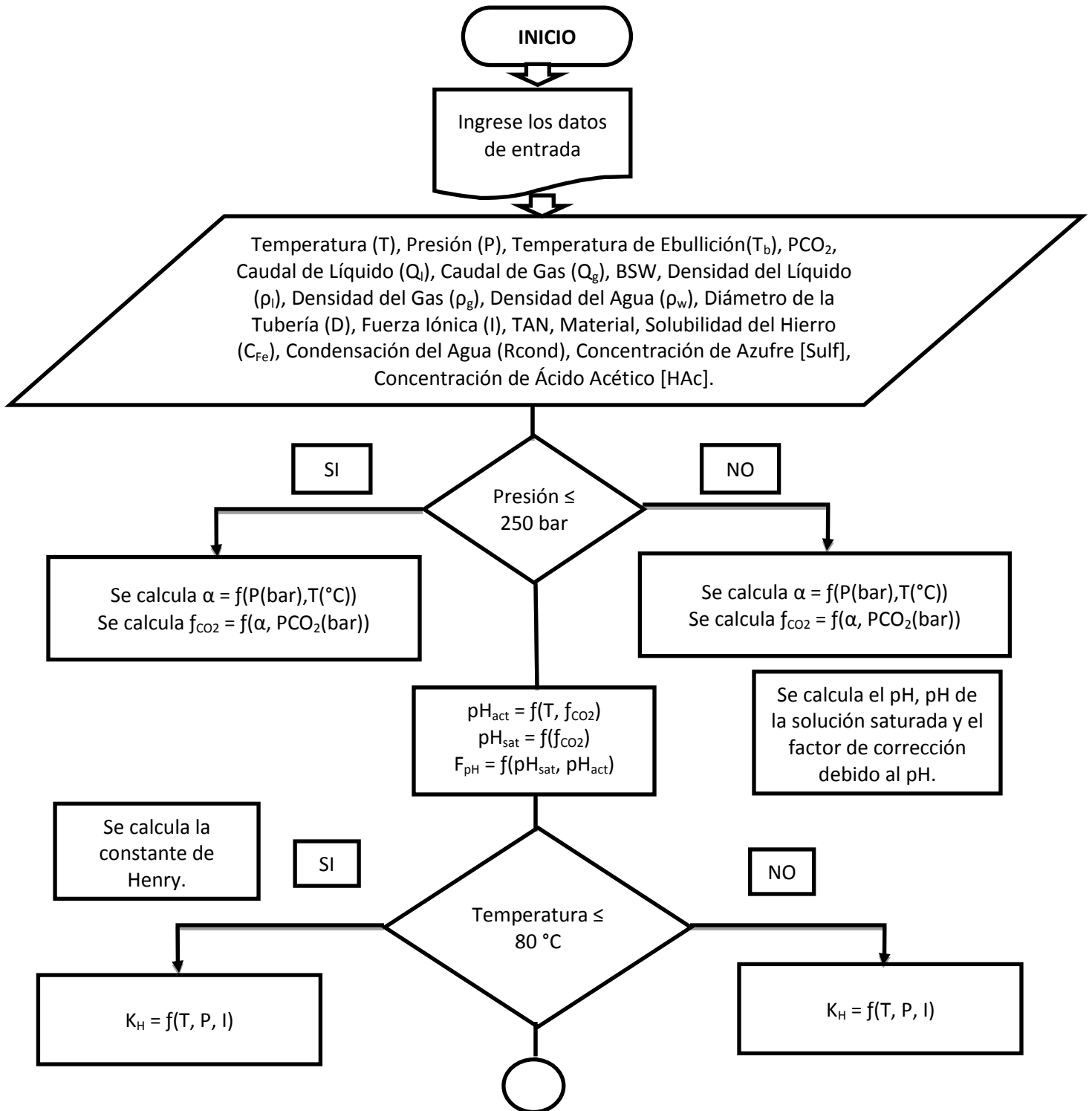


Figura 15. Algoritmo para el programa “CORROSION SUITE 1.0 Y 1.1”

Fuente: Gil D., Mantilla H. Modelamiento de corrosión por dióxido de carbono en sistemas de producción (tuberías) de crudo con base en el modelo de Waard y Lotz.

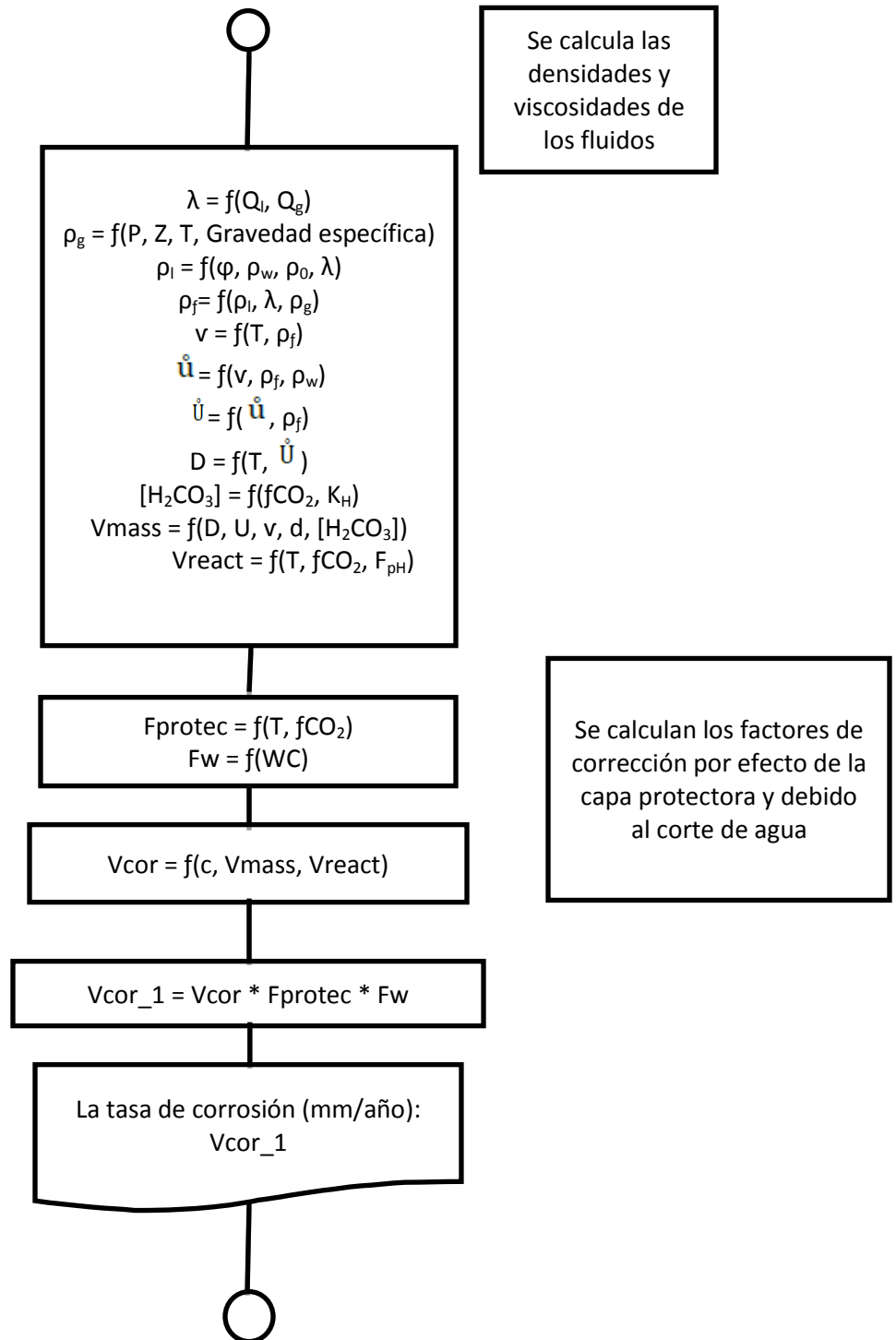


Figura 16.Continuación algoritmo para el programa “CORROSION SUITE 1.0 Y 1.1”

Fuente: Gil D., Mantilla H. Modelamiento de corrosión por dióxido de carbono en sistemas de producción (tuberías) de crudo con base en el modelo de Waard y Lotz.

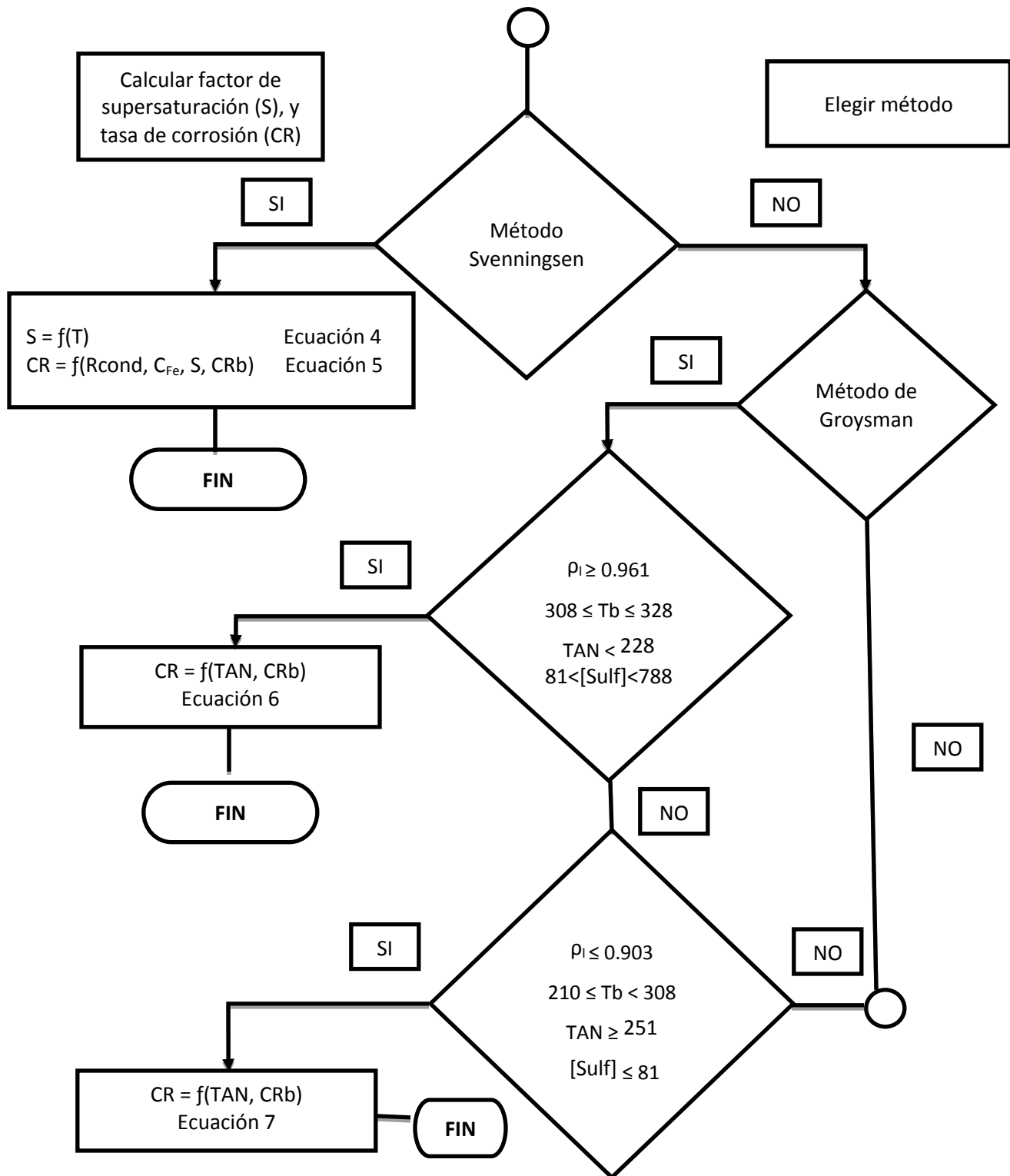


Figura 17. Continuación algoritmo para el programa "CORROSION SUITE 1.1"

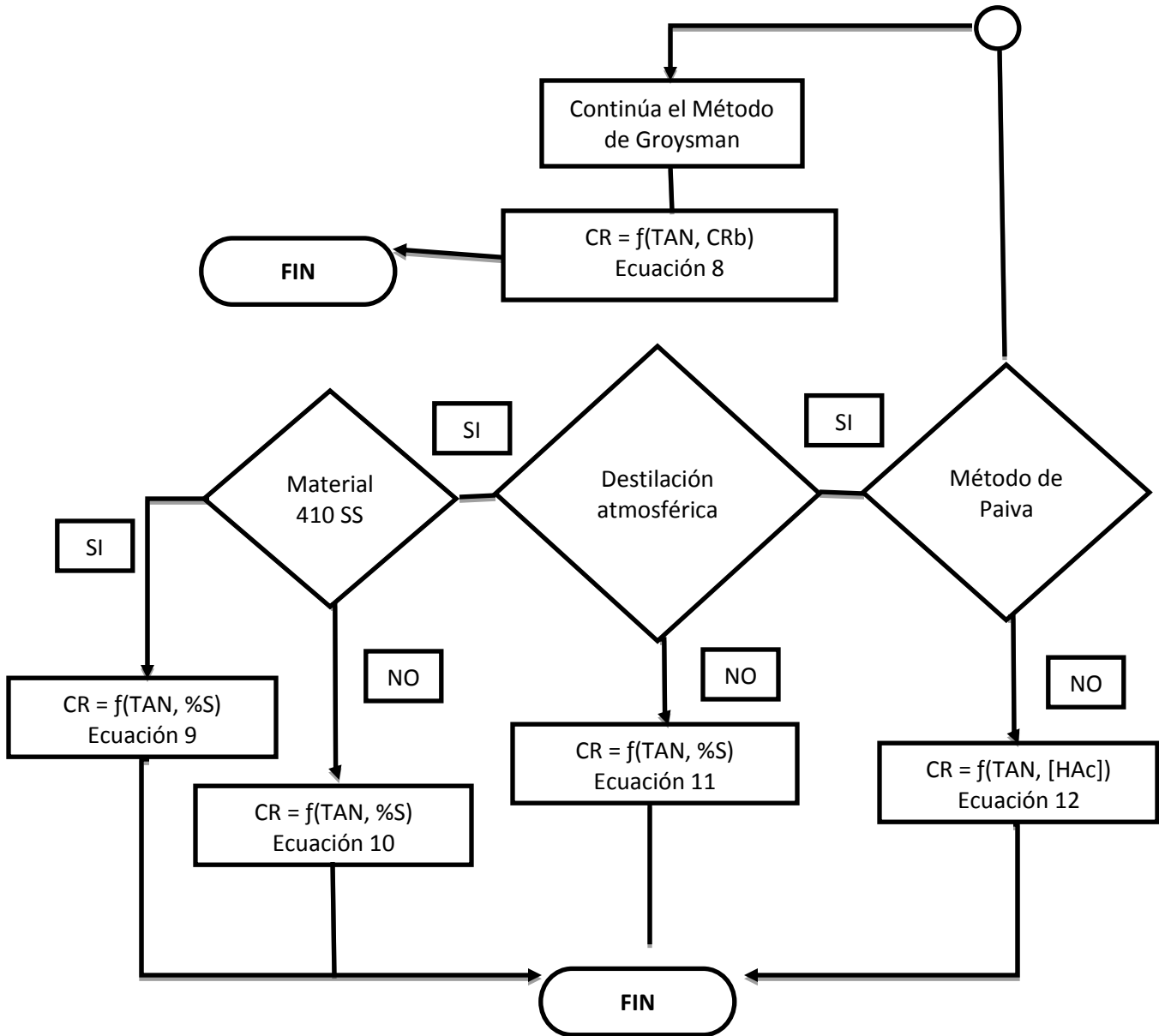


Figura 18. Continuación algoritmo para el programa “CORROSION SUITE 1.1”



3.1.1 INSTALACIÓN DEL PROGRAMA

Para empezar, se debe ejecutar el archivo instalador del programa “CORROSION SUITE 1.1” el cual es “setup.exe” y su ubicación se muestra en la Figura 19.

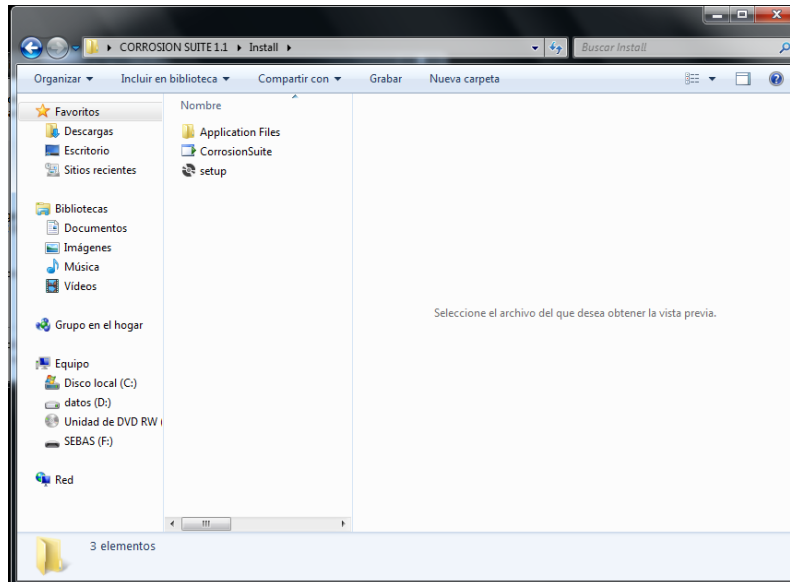


Figura 19. Archivo instalador del programa “CORROSION SUITE 1.1”

Al ejecutar el archivo instalador del software “CORROSION SUITE 1.1”, se empieza a llevar a cabo la instalación de dicho programa, y aparecerán las ventanas mostradas en las Figuras 20 y 21.

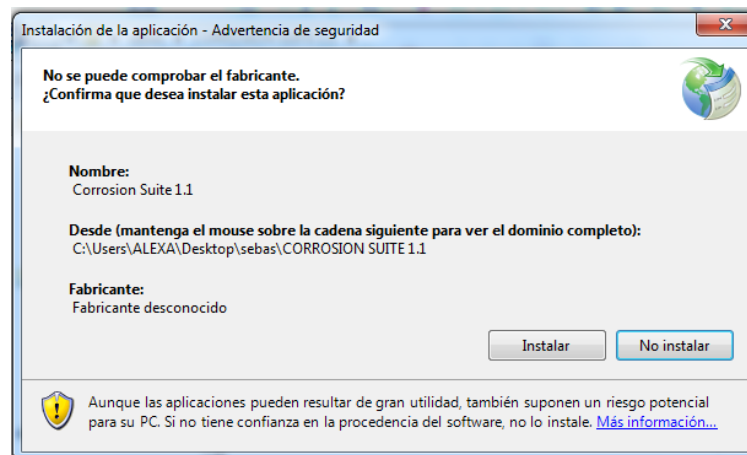


Figura 20. Comienza la instalación del software “CORRION SUITE 1.1”



Universidad Surcolombiana

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
Facultad de Ingeniería
Programa de Ingeniería de Petróleos
TRABAJO DE GRADO

Se debe seleccionar la opción “Instalar” para continuar con el proceso de instalación del software.

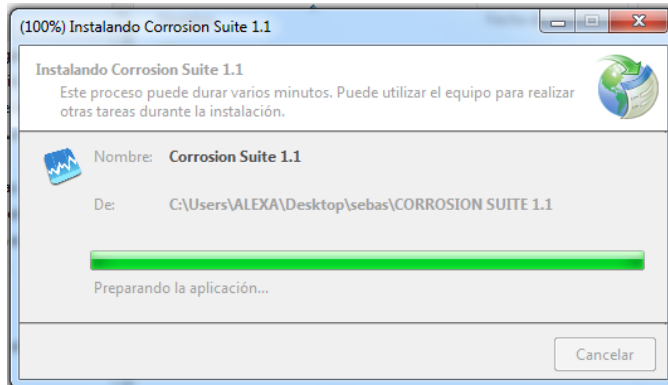


Figura 21. Finaliza el proceso de instalación del software “CORROSION SUITE 1.1”.

Después de realizada la instalación del software, se encontrará acceso a la aplicación en el escritorio y en la ventana de inicio del equipo, tal como se ilustra en las Figuras 22 y 23.

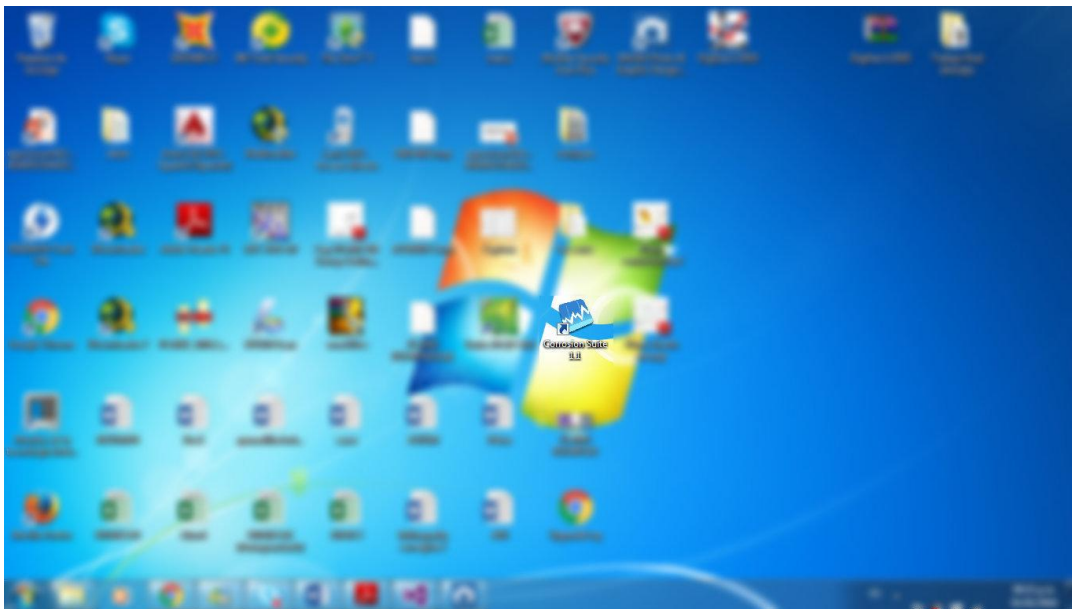


Figura 22. Ubicación del acceso directo del software “CORROSION SUITE 1.1” en el escritorio

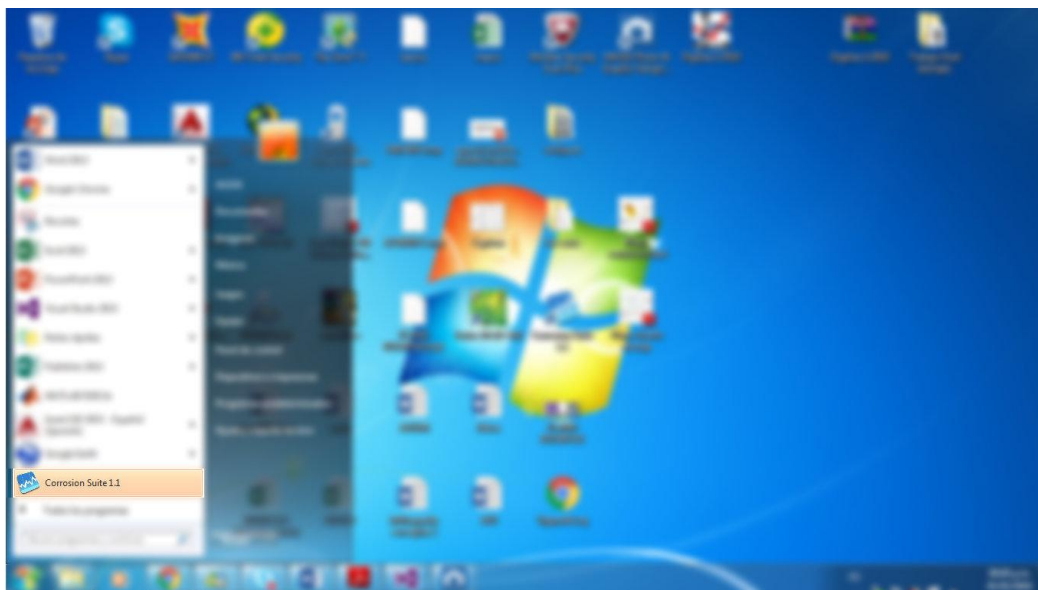


Figura 23. Posición del acceso al software “CORROSION SUITE 1.1” en la ventana de inicio del equipo.

3.1.2 EJECUCIÓN DEL PROGRAMA

Al finalizar la instalación del software y al iniciar el programa se abre la ventana principal, la cual se muestra en la Figura 24. Esta ventana contiene información básica acerca del programa, se le informa al usuario acerca de los métodos utilizados para calcular los diferentes tipos de corrosión analizados mediante dicho software. Al dar clic sobre la opción “Aceptar”, se abre una ventana con el menú principal del software como se muestra en la Figura 25.

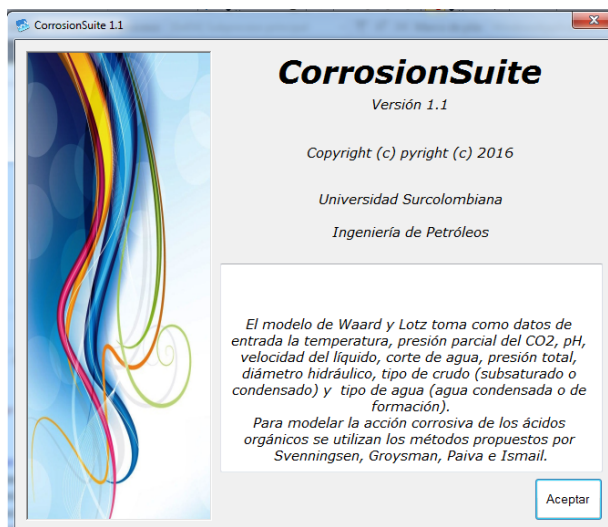


Figura 24. Ventana de inicio del software “CORROSION SUITE 1.1”

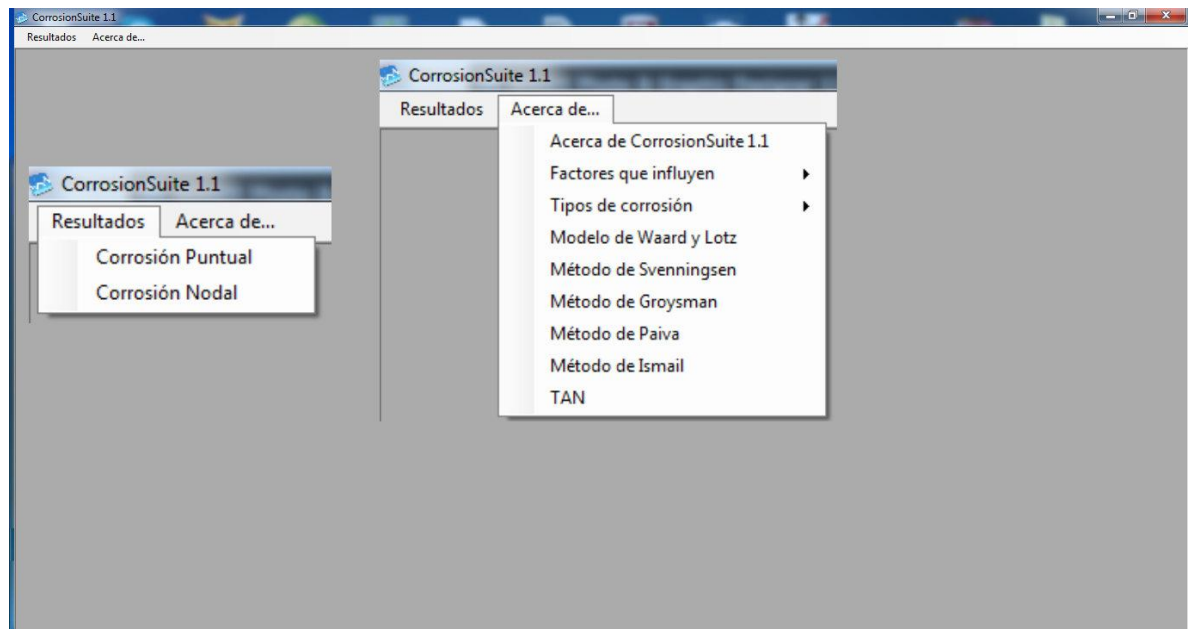


Figura 25.Menú principal del software “CORROSION SUITE 1.1”

En el menú principal del software mencionado, en la opción “Resultados”, se puede elegir qué clase de análisis se van a realizar, “Corrosión Puntual” para analizar la corrosión en un solo punto de la tubería de producción a evaluar, con datos de presión y temperatura específicos de ese punto, esta opción puede ser usada para evaluar la corrosión en puntos de tuberías dentro del pozo o superficiales, la ventana correspondiente a esta opción se encuentra ilustrada en la Figura 26; “Corrosión Nodal” para analizar la corrosión de un tramo largo de tubería diferenciando entre distintos puntos, variando su presión, temperatura y profundidad, la ventana correspondiente a esta opción se muestra en la Figura 27. En la opción “Acerca de...” se encuentra información teórica del software, los objetivos generales con los cuales fue creado y modificado el software e información acerca de los desarrolladores y editor del mismo.

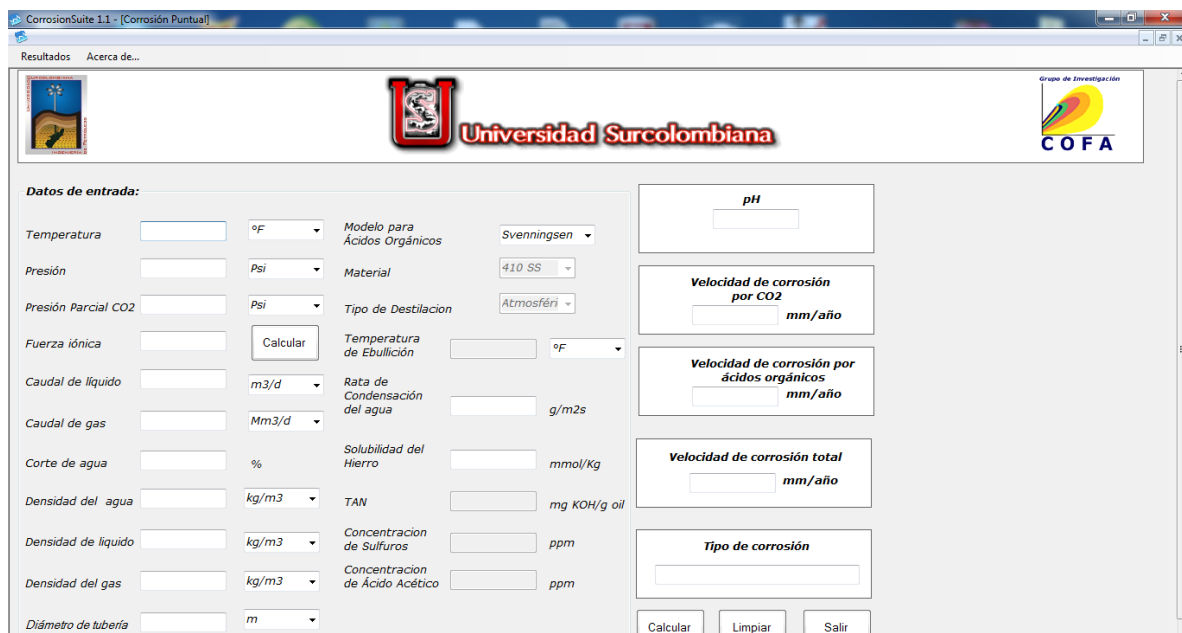


Figura 26. Formulario para análisis de corrosión puntual del software “CORROSION SUITE 1.1”.

En el formulario para el análisis de la corrosión puntual ilustrado en la Figura 26, el usuario del software “CORROSION SUITE 1.1” puede digitar toda la información correspondiente a las diferentes propiedades del fluido en producción y del cual se desea establecer el efecto corrosivo, pudiendo elegir cuál método desea aplicar para hacer el modelamiento de la corrosión por ácidos orgánicos dependiendo de las condiciones que se tengan para el análisis. En la parte inferior derecha del mismo formulario, se encuentran los botones “Calcular” para efectuar las respectivas operaciones matemáticas, “Limpiar” para borrar el contenido de todas las celdas y “Salir” para cerrar el programa. En la zona derecha de la pantalla se encuentran las celdas correspondientes a los resultados de la ejecución del programa, encontrando así, de arriba hacia abajo, la celda “pH” en la cual el software genera el valor para el pH; la celda “Velocidad de corrosión por CO₂” donde el software genera el valor para la velocidad de corrosión causada por la presencia de dióxido de carbono en milímetros por año (mm/año); la celda “Velocidad de corrosión por ácidos orgánicos”, en esta celda, el software dará el valor de la tasa de corrosión debida a la acción de los ácidos orgánicos en milímetros por año (mm/año); la celda “Velocidad de corrosión total” donde se encuentra el resultado de la suma de las velocidades de corrosión debidas a la acción del dióxido de carbono y los ácidos orgánicos; finalmente se encuentra la celda “Tipo de corrosión”, en la cual se le informa al usuario del software qué tan grave es la corrosión presentada en la zona analizada.

Este formulario está programado para inhabilitar las celdas que no son necesarias llenar para cada uno de los métodos de predicción de la corrosión por ácidos orgánicos, también está configurado para avisarle al usuario del programa una falta de datos para los respectivos cálculos.

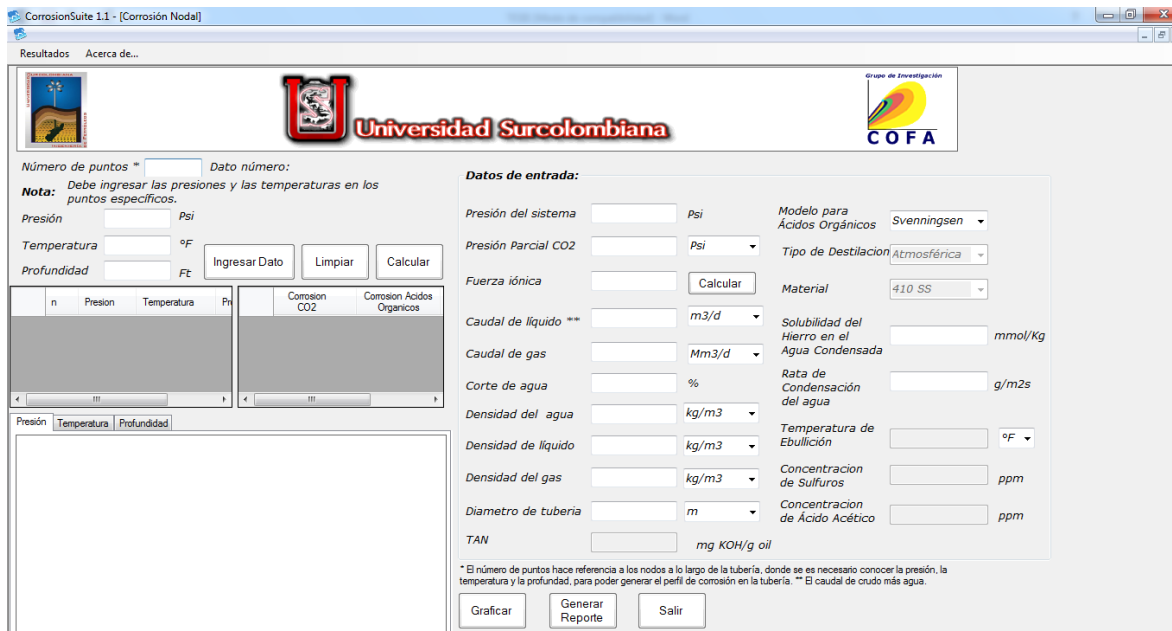


Figura 27. Formulario para análisis de corrosión nodal del software “CORROSION SUITE 1.1”

La Figura 27 muestra el formulario correspondiente al análisis de la corrosión nodal, en este formulario, el usuario del programa, puede digitar la cantidad de puntos a analizar, y sus condiciones de presión, temperatura y profundidad, haciendo clic en el botón “Ingresar Dato” cada vez que termine de digitar las condiciones del punto correspondiente. En caso de haberse equivocado al digitar los datos de un punto ya ingresado, o iniciar un nuevo cálculo o análisis, debe oprimir el botón “Limpiar” para eliminar los datos ingresados anteriormente e iniciar una nueva serie de datos. Una vez ingresados todos los datos para la cantidad de puntos digitados, se puede proceder a ingresar los datos correspondientes a las propiedades generales de todo el fluido a analizar, seleccionando el método aplicable para el análisis de la corrosión por ácidos orgánicos. Al finalizar de ingresar los datos requeridos, se procede a realizar los cálculos correspondientes, y los resultados serán mostrados en una tabla debajo de los botones “Ingresar Dato”, “Limpiar”, y “Calcular”.

En la parte inferior de este mismo formulario, se encuentra el botón “Graficar” el cual genera las gráficas “Corrosión Vs. Presión”, “Corrosión Vs. Temperatura”, y “Corrosión Vs. profundidad” ubicadas en la parte inferior izquierda del mismo formulario, se puede escoger cuál gráfica visualizar dando clic en los botones “Presión”, “Temperatura”, o “Profundidad” según sea el caso, ubicados sobre las gráficas a las cuales hacen referencia, estas gráficas son ilustradas en la Figura 28. También se encuentra el botón “Generar Reporte” el cual genera en una ventana adicional, un informe de los resultados obtenidos, mostrando tablas y gráficas en los cuales se relacionan los valores de tasa de corrosión obtenidos, con las condiciones de presión, temperatura y profundidad introducidos inicialmente; este reporte se puede guardar como un archivo independiente, facilitando su almacenamiento y el uso para futuros análisis y/o comparaciones, dicho reporte se ilustra en la Figura 29. Se encuentra también en la parte inferior del mismo formulario, el botón “Salir” el cual al dar clic, lleva a cerrar el programa.

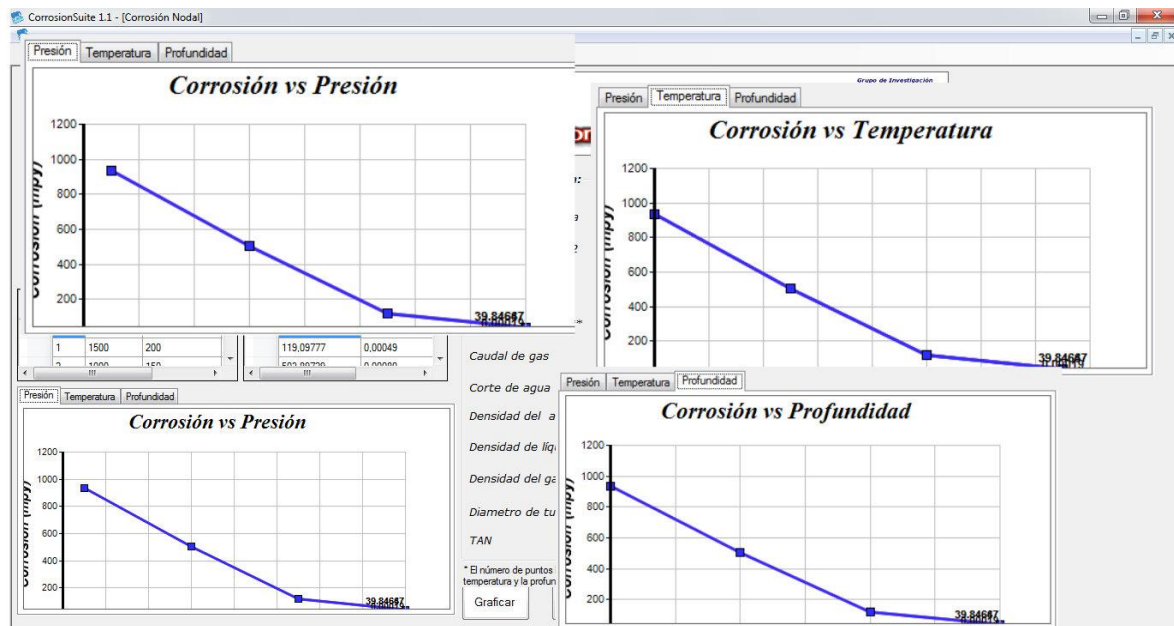


Figura 28. Gráficas de las relaciones entre la presión, la temperatura y la profundidad con la tasa de corrosión correspondientemente, para el análisis de corrosión nodal.

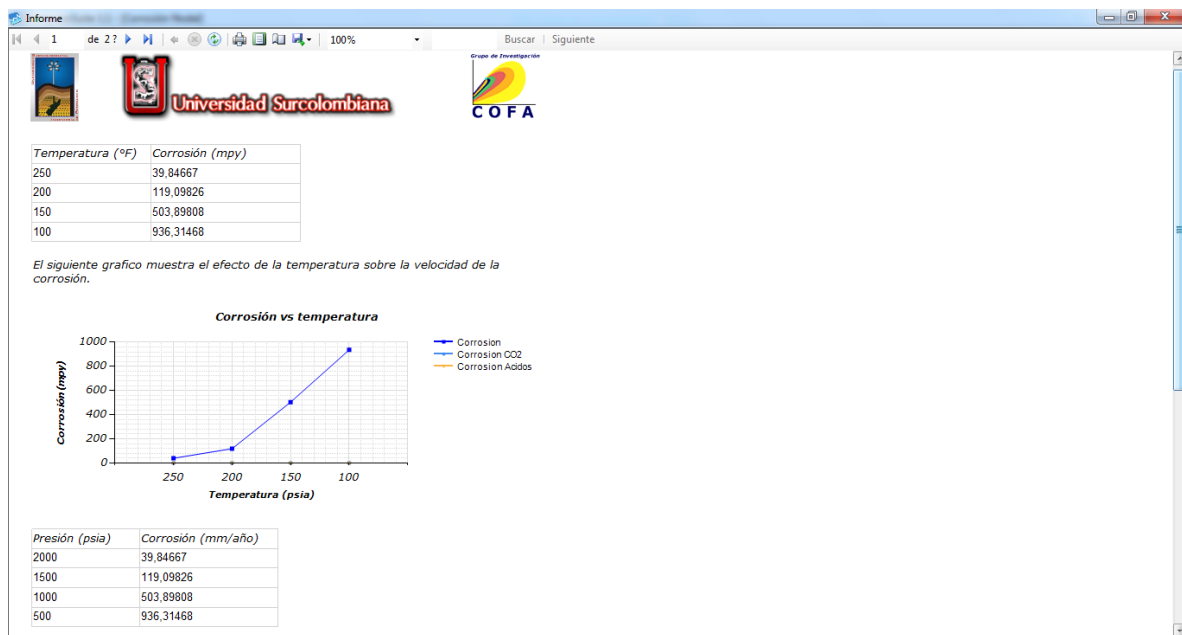


Figura 29. Reporte de la corrosión calculada, para el análisis de corrosión nodal

3.2 VALIDACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS CON EL SOFTWARE

Para hacer la validación de los resultados obtenidos con el software, se tomaron los datos utilizados para validar la versión previa del programa (CORROSION SUITE 1.0) para introducirlos en las variables correspondientes a la predicción de la corrosión por CO₂; mientras que para el modelamiento de la corrosión por la presencia de ácidos orgánicos, las variables requeridas fueron tomadas de los artículos consultados y proponentes de los cuatro métodos propuestos para dicha predicción.

Es de aclarar que aunque las ecuaciones para el modelamiento de la corrosión por ácidos orgánicos mostradas en este documento incluyen la suma del efecto corrosivo del CO₂, en el software "CORROSION SUITE 1.1" no se efectúa dicha suma sino hasta después de mostrar al usuario el valor neto correspondiente a la corrosión por ácidos orgánicos. Es por esto que el software imprime en una celda el valor correspondiente a la tasa de corrosión por CO₂, en otra celda el valor para la corrosión por ácidos orgánicos, y en otra celda se muestra el resultado de la suma de los dos tipos de corrosión predichas por el software.



3.2.1 MÉTODO DE SVENNINGSEN

Para validar los resultados de la predicción de la tasa de corrosión por ácidos orgánicos obtenidos por medio del método de Svenningsen en el software “CORROSION SUITE 1.1”, se compararon las mediciones de corrosión hechas experimentalmente por los autores del método mostradas en la Tabla 2, con los valores predichos por los autores, obteniendo unos porcentajes de error para su predicción; posteriormente se ingresaron los valores correspondientes para poder ejecutar las Ecuaciones 4 y 5. Los resultados de dicha comparación se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Validación de resultados para el método de Svenningsen

SVENNINGSEN							
		SOLUBILIDAD DEL HIERRO (mg/Kg)	TASA DE CORROSION EXPERIMENTAL (mm/año)	TASA DE CORROSION PREDICHA POR EL AUTOR (mm/año)	% ERROR PROMEDIO	TASA DE CORROSION CALCULADA (CORROSION SUITE 1.1) (mm/año)	% ERROR PROMEDIO
EXPERIMENTO 1	SECCIÓN 1	115	0,059	0,15	107	0,15	93
	SECCIÓN 2	119	0,053	0,13		0,13	
	SECCIÓN 3	96	0,067	0,2		0,17	
EXPERIMENTO 2	SECCIÓN 1	210	0,42	0,5		0,25	
	SECCIÓN 2	294	0,43	0,52		0,36	
	SECCIÓN 3	69	1,28	2,61		0,68	

Las tasas de corrosión predichas por los autores del método y las calculadas en este trabajo, son diferentes entre sí porque a pesar que obedecen a la misma ecuación, pueden existir diferencias al momento de calcular o medir la solubilidad del hierro en el agua, en el artículo publicado por los autores del método, se menciona el uso del software MultiScale con el fin de hallar el valor correspondiente a esta propiedad, dicho software requiere el ingreso de la composición química del fluido que se trabaja (en este caso, la composición del gas) y la composición química de la sección de la tubería con la cual se está trabajando; sin embargo en el artículo original no se presenta información respecto a la composición química tanto del gas como de las diferentes secciones de tubería trabajadas, lo que imposibilita el uso del software MultiScale o algún otro similar con el fin de encontrar el valor de la solubilidad del hierro en el agua condensada. Mediante este trabajo se realizó la diferencia entre la solubilidad del hierro promedio y la solubilidad del hierro final de cada sección (presentadas en el artículo original), luego se realizó la conversión de unidades necesaria para la aplicación de la Ecuación 5.



Según los porcentajes de error (calculados con respecto a las mediciones reales) para cada una de las tasas de corrosión calculadas, los cálculos realizados en este trabajo se acercan a los valores reales más que los calculados por los autores del artículo, ya que presentan un porcentaje de error mucho menor, sin embargo los resultados obtenidos con el programa presentan altos porcentajes de error. Los resultados obtenidos están ilustrados también en la Figura 30.

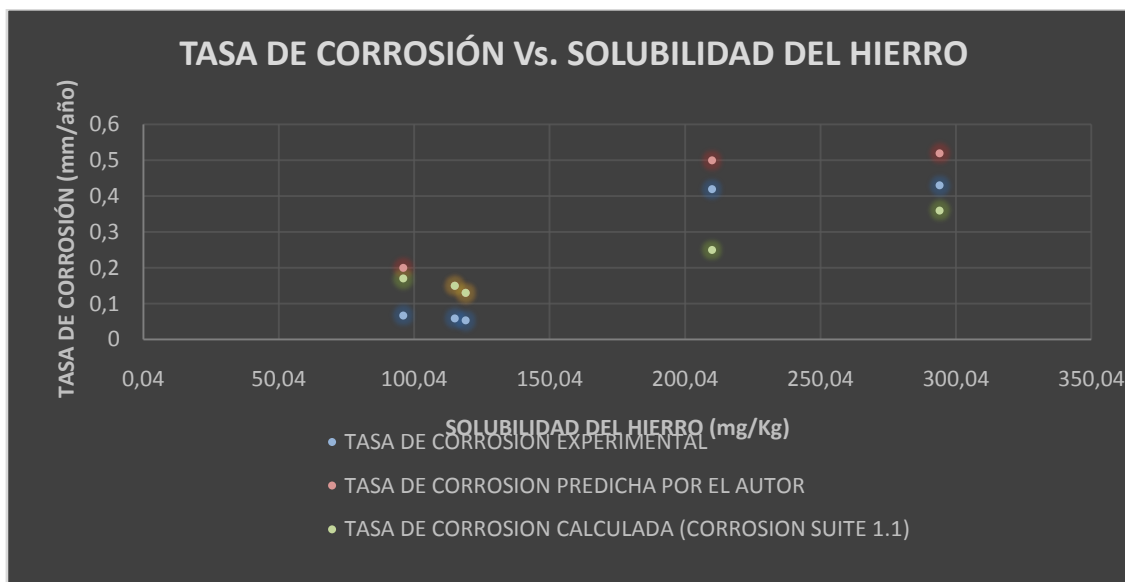


Figura 30. Comparación de datos obtenidos para el Método de Svenningsen

3.2.2. MÉTODO DE GROYSMAN

En el método de Groysman se propusieron tres ecuaciones diferentes para predecir la tasa de corrosión por ácidos nafténicos, dichas ecuaciones están en función del TAN, cada ecuación se utiliza para modelar un tipo distinto de crudo entre “F”, “A” y “M”, para realizar esta clasificación, se evalúan los valores de las diferentes propiedades mencionadas en la Tabla 1.

En la Tabla 8 se muestra la comparación entre los valores de corrosión generados por los diferentes tipos de crudo (“F”, “A” y “M”) en sus respectivos intervalos de TAN según la Tabla 3 y los valores obtenidos con el uso de las ecuaciones 6, 7 y 8 en el programa “CORROSION SUITE 1.1”

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
Facultad de Ingeniería
Programa de Ingeniería de Petróleos
TRABAJO DE GRADO

Tabla 8. Validación de resultados para el método de Groysman

GROYSMAN											
NA "F"				NA "A"				NA "M"			
TAN (mg KOH/g crudo)	TASA DE CORROSIÓN MEDIDA (mm/año)	TASA DE CORROSIÓN CALCULADA (mm/año)	% ERROR PROMEDIO	TAN (mg KOH/g crudo)	TASA DE CORROSIÓN MEDIDA (mm/año)	TASA DE CORROSIÓN CALCULADA (mm/año)	% ERROR PROMEDIO	TAN (mg KOH/g crudo)	TASA DE CORROSIÓN MEDIDA (mm/año)	TASA DE CORROSIÓN CALCULADA (mm/año)	% ERROR PROMEDIO
278	18	-	55,5	272	4	34,1865	102,81	8,5	21	-	256,1
258	21	19,84768		300	8	6,4105		283	50	219,4644	
257	24	16,07432		306	10	-		283	50	219,4644	
267	29	56,09212		294	28	12,8641		288	46	256,7464	
256	44	12,35084		281	23	25,9083		286	44	241,3752	
259	78	23,67116		271	31	35,0683		286	74	241,3752	
246	112	22,19336		240	55	58,6345		280	78	198,9	
214	178	102,17224		222	88	68,9665		260	132	93,82	
171	156	147,27236		184	102	82,6921		201	69	31,7992	
17	2	0,04712		128	67	82,9161		50	22	-	
			5	1	-						

En la Tabla 8 se muestran los resultados del cálculo de la tasa de corrosión para los valores de TAN que están dentro del rango de funcionalidad de la ecuación correspondiente, también se muestran los porcentajes de error para cada cálculo realizado. Los porcentajes de error para las tres mezclas son bastante altos debido a que las ecuaciones utilizadas para la predicción obedecen a las líneas de tendencia polinómicas propuestas por los autores, las cuales carecen de un buen ajuste con las mediciones experimentales como se puede apreciar en la Figura 9.

En las Figuras 31 a 33 se ilustran los resultados expuestos en la Tabla 8.

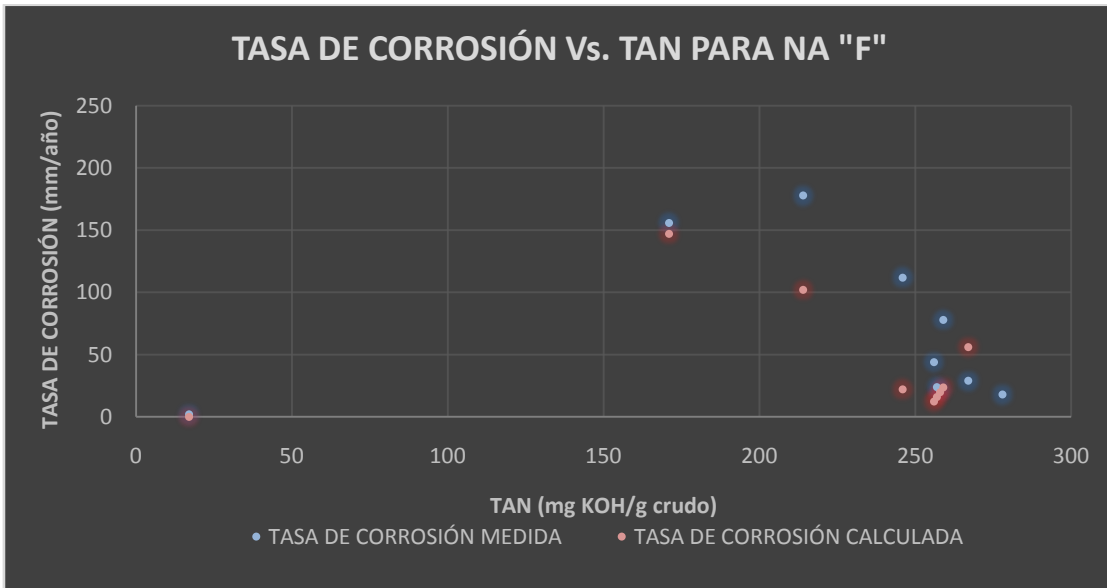


Figura 31. Comparación de las tasas de corrosión medida y calculada con el software Vs. TAN para la mezcla de hidrocarburos F

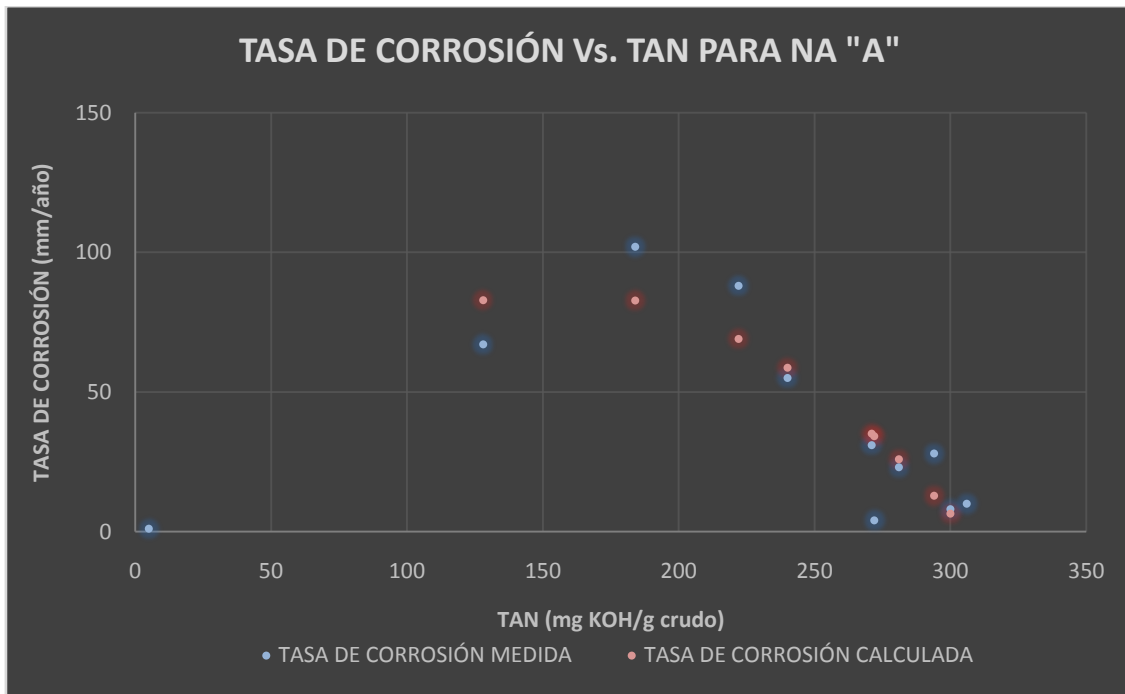


Figura 32. Comparación de las tasas de corrosión medida y calculada con el software Vs. TAN para la mezcla de hidrocarburos A

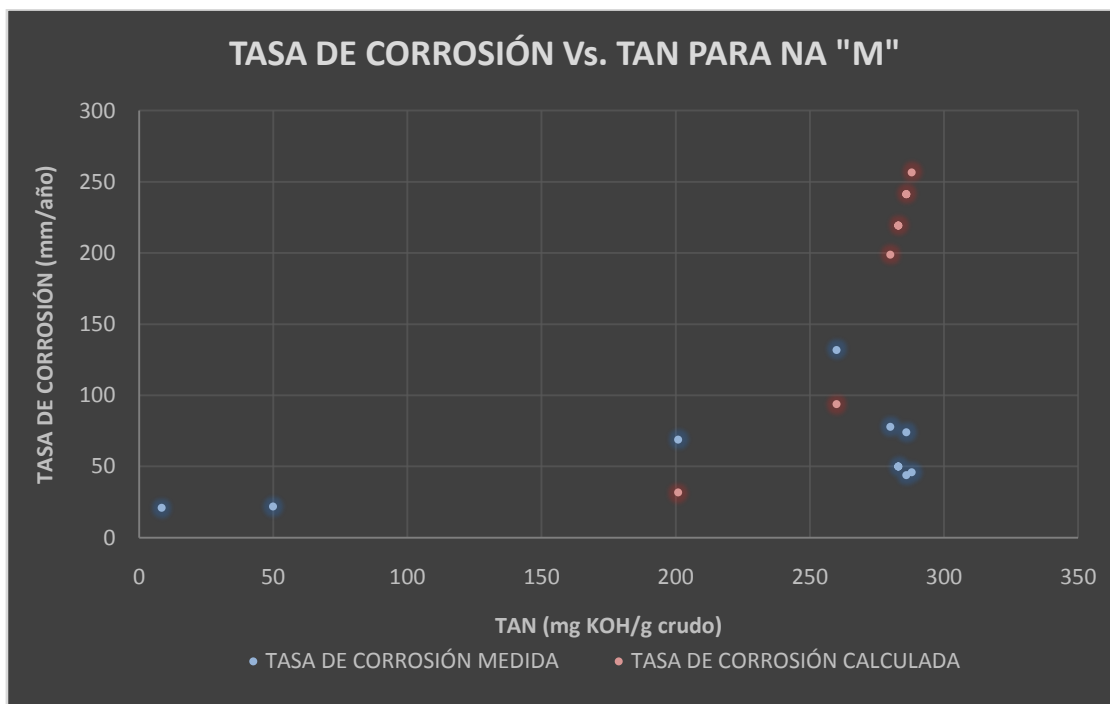


Figura 33. Comparación de las tasas de corrosión medida y calculada con el software Vs. TAN para la mezcla de hidrocarburos M

3.2.3. MÉTODO DE PAIVA

El método de Paiva es el producto de un trabajo de análisis estadístico mediante la regresión múltiple con el fin de obtener ecuaciones para la predicción de la corrosión por ácidos nafténicos. Como conclusión de dicho análisis estadístico, se obtuvieron diferentes ecuaciones con coeficientes para el TAN y contenido de sustancias azufradas de un crudo (%S), dependiendo del material del cual está hecha la tubería y si el proceso se da a condiciones atmosféricas o de vacío.

Para realizar la validación de los resultados obtenidos con el software "CORROSION SUITE 1.1" trabajando con el método de Paiva, se realizó una extracción de datos leyendo las gráficas de las Figuras 11 y 12, buscando valores mínimos, medios y máximos de la tasa de corrosión y leyendo para cada uno de ellos los correspondientes valores de las variables TAN y %S, esto para cada tipo de material y a condiciones atmosféricas; luego se ingresaron dichas variables en el software trabajado para ejecutar las Ecuaciones 9, 10 y 11, ingresando también la información correspondiente al método a utilizar para la predicción y el material de la tubería utilizada. La comparación de estos resultados se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Validación de resultados para el método de Paiva

PAIVA									
DESTILACIÓN ATMOSFERICA									
410 SS					9%Cr-1%Mo				
TAN (mg KOH/g crudo)	%S (w/w)	TASA DE CORROSIÓN MEDIDA APROXIMADA (mm/año)	TASA DE CORROSIÓN CALCULADA (mm/año)	% ERROR PROMEDIO	TAN (mg KOH/g crudo)	%S (w/w)	TASA DE CORROSIÓN MEDIDA APROXIMADA (mm/año)	TASA DE CORROSIÓN CALCULADA (mm/año)	% ERROR PROMEDIO
0,4	2,4	0,1	0,33503	140,68	0,75	0,6	0,1	0,19715	92,29
0,6	0,4	6	0,50245		0,6	0,35	1	0,15772	
0,55	0,2	10	0,46058		0,15	1,2	3,5	0,15772	

Los resultados obtenidos a partir del uso del software difieren bastante respecto de los leídos de las Figuras 11 y 12, y como se puede apreciar en la Tabla 9, se presentan amplios márgenes de error, esto puede ser debido a que las gráficas de las cuales fueron tomados los datos para comparar, no tienen un comportamiento bien definido lo cual hace confusa la línea de su trayectoria, y por lo tanto dificulta su lectura, es por esta razón que se pudiera haber cometido errores al momento de leer las gráficas de las Figuras 11 y 12.

También es posible que, al limitar la cantidad de las variables influyentes en el comportamiento de la tasa de corrosión durante la regresión múltiple por parte de los autores del método, se haya cometido un error, y por esto las ecuaciones utilizadas en este método sean erróneas y no modelen adecuadamente el comportamiento corrosivo de los ácidos orgánicos. En las Figuras 34 y 35 se aprecia mejor la diferencia entre el comportamiento corrosivo medido experimentalmente y el modelado mediante el método de Paiva.

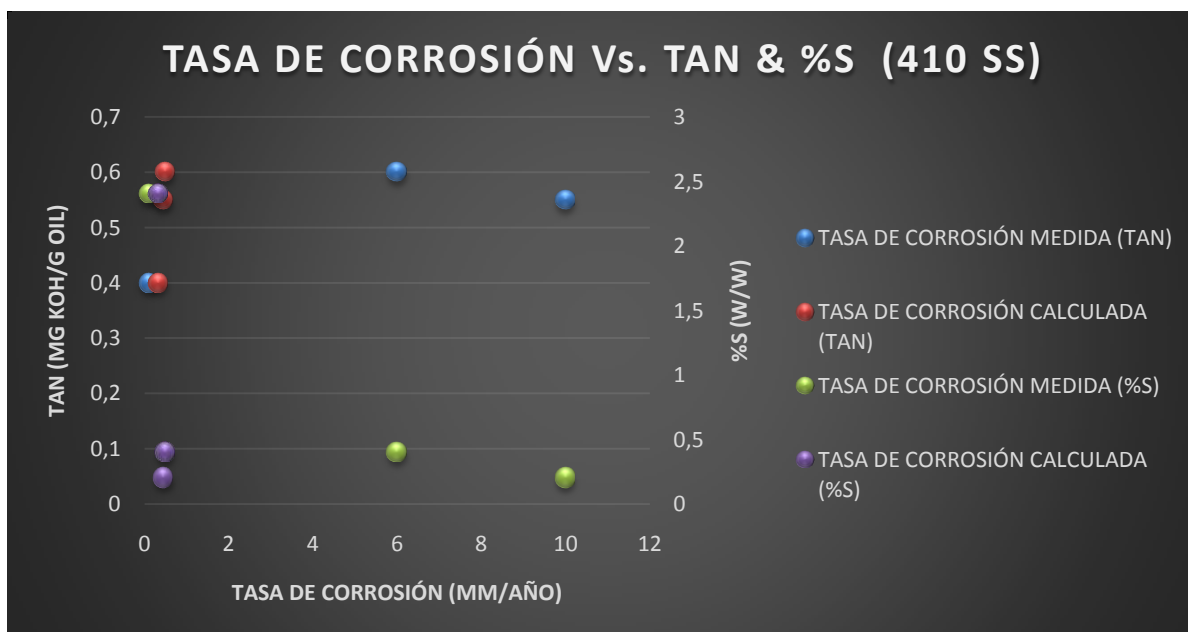


Figura 34. Comparación de datos obtenidos para el método de Paiva

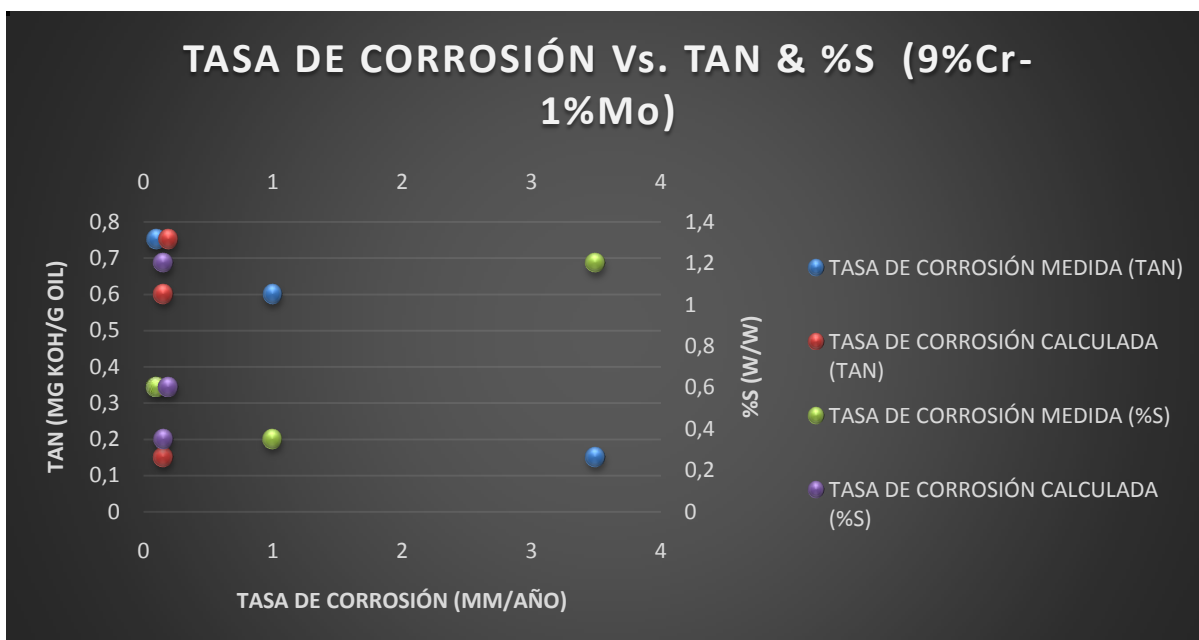


Figura 35. Comparación de datos obtenidos para el método de Paiva

3.2.4. MÉTODO DE ISMAIL

Para realizar la validación de los resultados obtenidos mediante el método de Ismail se realizó la lectura de la Figura 13 extrayendo los datos de tasa de corrosión correspondientes a cada valor de temperatura (22, 40, 50 y 70 °C), de concentración de ácido acético (0, 10, 60, 160 y 260 ppm), mediante dicha gráfica los autores del artículo proponente del método, ilustraron los valores de la tasa de corrosión por ácidos orgánicos medidos experimentalmente, y las líneas de tendencia generadas por los autores para cada valor de temperatura. Después de la mencionada extracción de datos, se ingresaron los valores correspondientes a temperatura y concentración de ácido acético en el software “CORROSION SUITE 1.1”, la comparación de los resultados obtenidos con los valores extraídos de la Figura 13 se muestra en la Tabla 10, con sus respectivos porcentajes de error.

Tabla 10. Validación de resultados para el método de Ismail

ISMAIL						
TEMPERATURA (°C)	CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO (ppm)	TASA DE CORROSIÓN MEDIDA (mm/año)	TENDENCIA DE LA TASA DE CORROSIÓN (mm/año)	% ERROR PROMEDIO	TASA DE CORROSIÓN CALCULADA (mm/año)	% ERROR PROMEDIO
22	0	1,2	1,5	9,5	0,5	46,92
	10	1,5	1,6		0,582	
	60	2,1	1,9		0,992	
	160	2,9	2,8		1,812	
	260	3,5	3,6		2,632	
40	0	1,9	2,2	8,1	1,25	32,34
	10	2,2	2,4		1,35	
	60	3,1	2,9		1,85	
	160	4	3,8		2,85	
	260	4,8	5		3,85	
50	0	2	2,5	11,0	1,6	30,1
	10	2,7	2,7		1,71	
	60	3,9	3,1		2,26	
	160	4,9	4,7		3,36	
	260	5,6	5,9		4,46	
70	0	2,5	3	8,13	3,25	11,59
	10	3	3,1		3,38	
	60	4,1	3,9		4,03	
	160	5,5	5		5,33	
	260	6	6,2		6,63	

Los autores de este método incluyen dentro de su ecuación de predicción de la corrosión (Ecuación 12), la suma de la variable CRb correspondiente a la predicción de la corrosión con otro método carente del componente correspondiente al efecto de los ácidos orgánicos, esto puede incluir un porcentaje de error adicional aportado por el valor de CRb, ya que depende de un método de predicción producto de un trabajo de investigación independiente. Para la validación de su trabajo, los autores de este método utilizaron como valores para CRb los resultados de la predicción de la corrosión por el método “Cassandra (DWM 93)”, los cuales son ilustrados en la Figura 36 y expuestos en la Tabla 11.

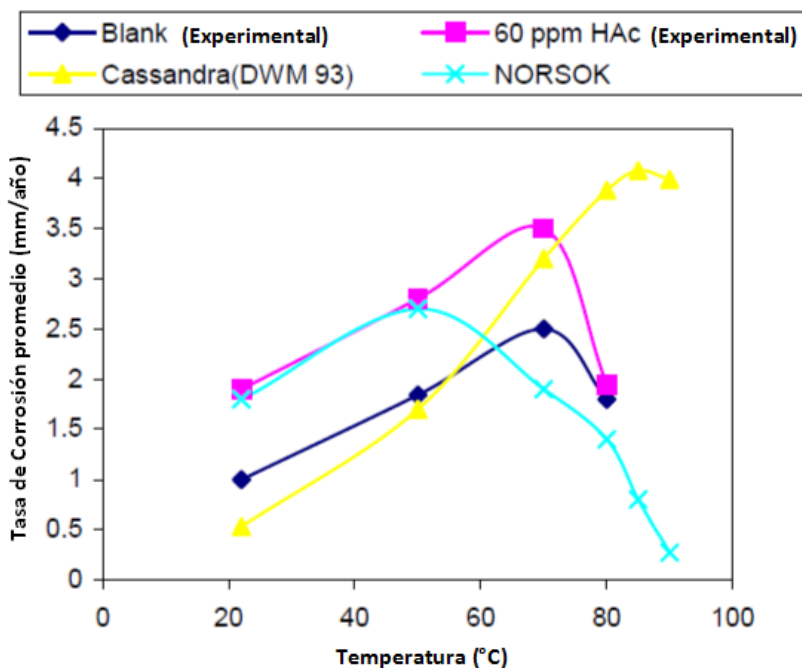


Figura 36. Comparación de datos experimentales con modelos predictivos a pH 5.5.
 Fuente :Ismail M.C., Turgoose S. Prediction Equation of CO₂ Corrosion With the Presence of Acetic Acid.

Tabla 11. Datos de tasa de corrosión Vs. Temperatura para el método Cassandra (DWM 93)

TEMPERATURA (°C)	TASA DE CORROSIÓN PROMEDIO (mm/año)
22	0,5
40	1,25
50	1,6
70	3,25

Los datos de la tasa de corrosión para el método Cassandra (DWM 93) se utilizaron tanto en la validación del trabajo de los autores, como en la validación del funcionamiento del software “CORROSION SUITE 1.1”, reemplazándolos en la variable CRb de la Ecuación 12. Los resultados de la validación del método de Ismail obtenidos con el software están ilustrados en las Figuras 37 a 40.

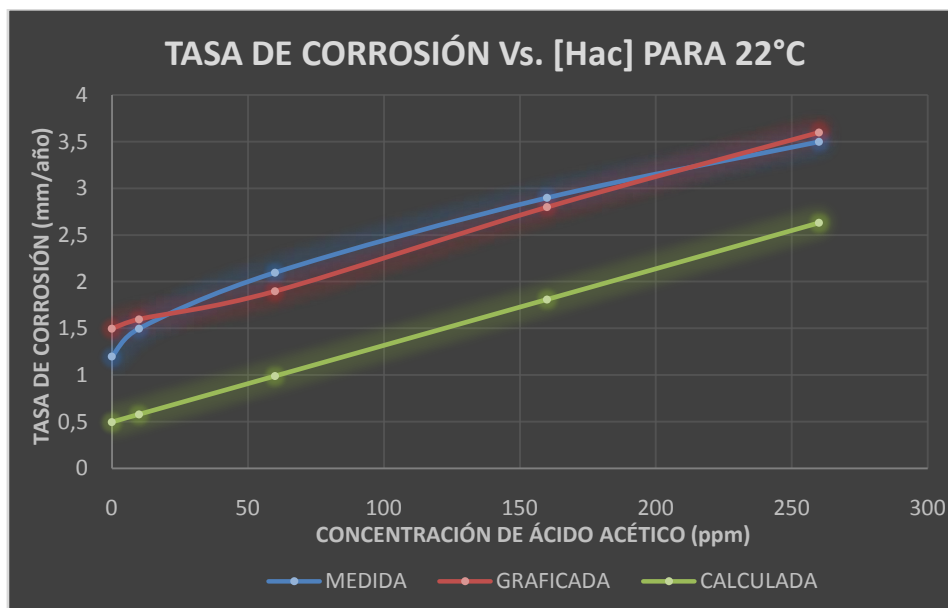


Figura 37. Comparación tasa de corrosión experimental, calculada con el software, y tendencia sugerida por los autores Vs. Concentración de ácido acético a 22°C

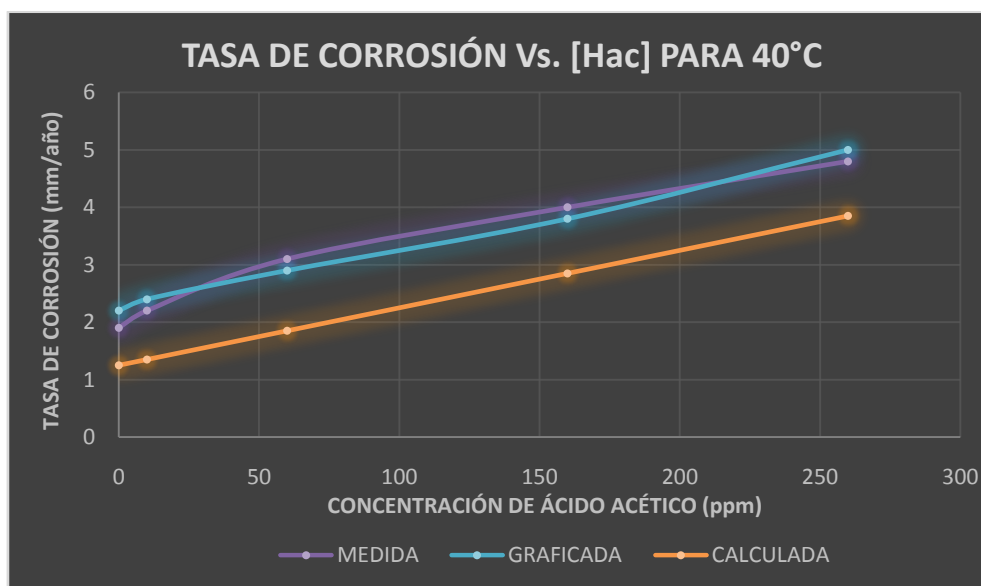


Figura 38. Comparación tasa de corrosión experimental, calculada con el software, y tendencia sugerida por los autores Vs. Concentración de ácido acético a 40°C

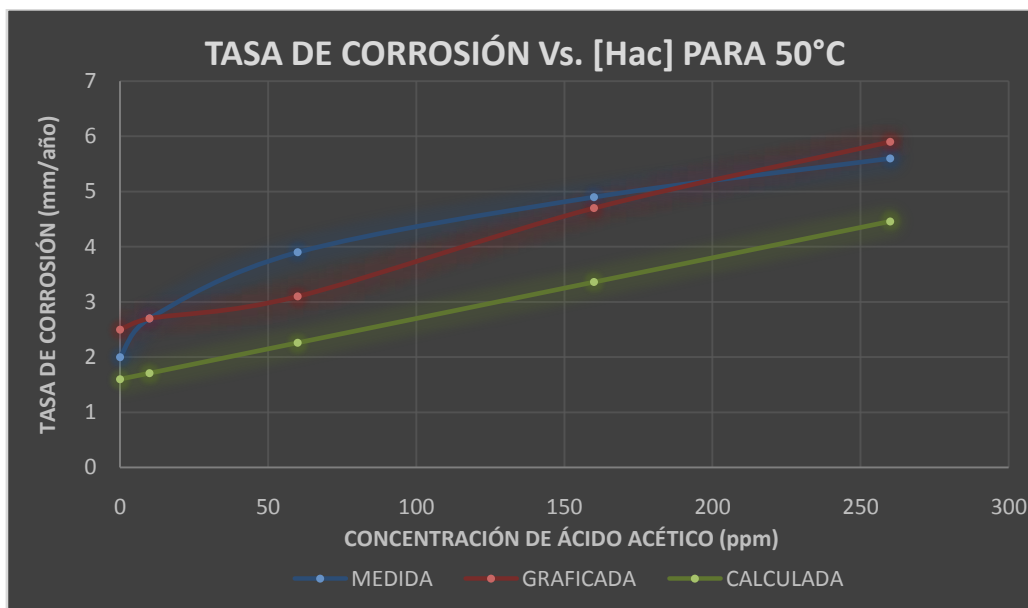


Figura 39. Comparación tasa de corrosión experimental, calculada con el software, y tendencia sugerida por los autores Vs. Concentración de ácido acético a 50°C

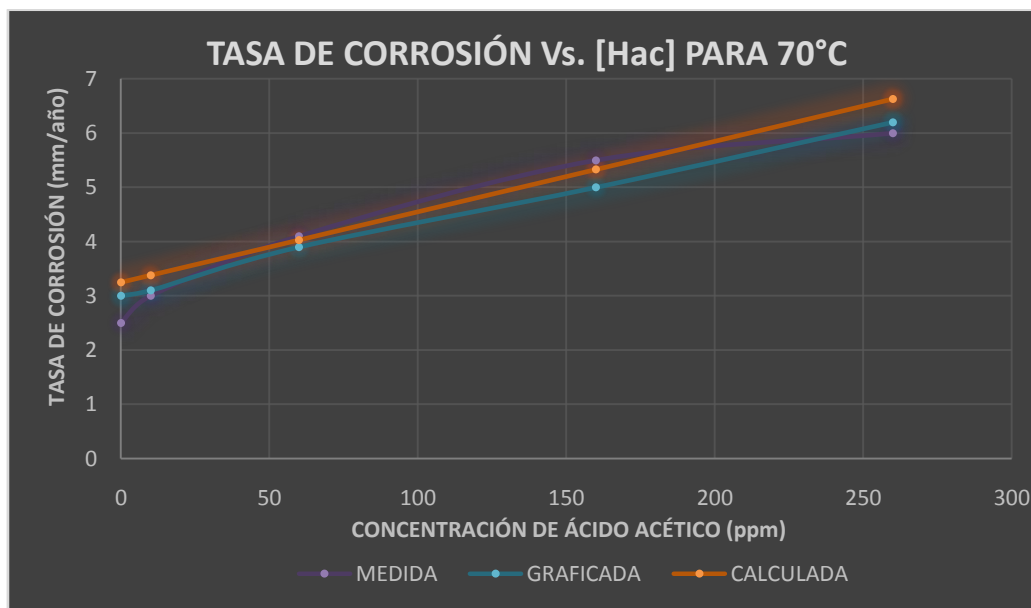


Figura 40. Comparación tasa de corrosión experimental, calculada con el software, y tendencia sugerida por los autores Vs. Concentración de ácido acético a 70°C

4 CONCLUSIONES

- En cuanto al origen los ácidos orgánicos presentes en el petróleo crudo: se considera que son derivados de la materia orgánica que originó el crudo y de los componentes ácidos contenidos en la roca fuente; que provengan de la biodegradación de la materia orgánica (altas temperaturas en ausencia o presencia de agua a altas presiones); también se considera que provienen de las mismas bacterias que generaron la biodegradación.
- Se incorporaron al software existente un total de cuatro métodos para la predicción de la corrosión por ácidos orgánicos: Método de Svenningsen, Método de Groysman, Método de Paiva y Método de Ismail, dicha incorporación se realizó garantizando la compatibilidad con el código de programación existente para la primera versión del software.
- El Método de Svenningsen es aplicable para analizar el comportamiento corrosivo de los ácidos orgánicos en corrientes de gas, para ello se requiere conocer la temperatura a la cual se da el proceso, la tasa de condensación del agua que va en solución con el gas en la corriente y la solubilidad del hierro del cual está hecha la tubería por la cual viaja dicha corriente de gas. Presenta un alto porcentaje de error, altamente influenciado por la manera en la que se mide la solubilidad del hierro y las unidades en las que se expresa. Su porcentaje de error promedio con respecto a las mediciones experimentales tomadas para su validación es de aproximadamente 93%.
- El Método de Groysman, es aplicable para corrientes de crudo con un amplio rango de contenido de ácidos o TAN, desde 5.4 hasta 306 mg KOH/ Kg crudo, se debe conocer la densidad del crudo (entrega mayor confiabilidad si se mide a 20°C), el punto de ebullición, el TAN y el contenido de azufre. Se obtuvo un porcentaje de error promedio de aproximadamente 138% con respecto a las mediciones experimentales, debido a la ausencia de un buen ajuste de las líneas de tendencia con las mediciones experimentales, y probablemente también por un error en la digitalización de dichas líneas de tendencia.
- Para utilizar el Método de Paiva se debe tener en cuenta que este método es aplicable para corrientes de crudo con bajos niveles de TAN (de 0.0 a 2.5, mg KOH/Kg crudo) y azufre (de 0.0 a 2.5, % w/w). Es necesario conocer el material del cual está hecha la tubería; se plantean dos opciones: 410 SS o la aleación (9%Cr-1%Mo); también es necesario saber si el proceso se está llevando a cabo a condiciones de presión atmosférica o a condiciones de vacío. Es recomendado su uso para predecir tasa de corrosión en tuberías y equipos utilizados durante procesos de separación de fracciones como la destilación. Genera unos resultados con un porcentaje de error cercano al 116%, debido quizás, al poco ajuste que presentan las líneas de tendencia para las mediciones experimentales en cada caso, y la dificultad para leer



correctamente los datos con los cuales se realizó la comparación y validación de resultados.

- El Método de Ismail propone una ecuación para la predicción de la corrosión en corrientes de crudo, teniendo en cuenta el comportamiento corrosivo de los ácidos orgánicos y el de otras sustancias modeladas mediante otros métodos que ignoren el efecto de los ácidos orgánicos. Para su aplicación se requiere conocer la temperatura a la cual se da el proceso, la concentración de ácido acético y la tasa de corrosión predicha mediante un método que no tenga en cuenta los ácidos orgánicos. Es válido para concentraciones de ácido acético máximo de 300 ppm, y su validación se realizó con respecto a temperaturas de entre 22 y 70 °C, arrojando un error promedio de aproximadamente 30%. Este porcentaje de error puede ser producto del margen de error existente en el ajuste de las líneas de tendencia generadas por los autores del método, sumado al margen de error acumulado por el uso de un método adicional para la predicción de la corrosión.
- El software CORROSION SUITE 1.1 es un programa de fácil instalación y manejo, que le permite al usuario calcular la tasa de corrosión mediante un completo análisis puntual, permitiéndole identificar entre el efecto del CO₂ y el efecto de los ácidos orgánicos en un punto específico de una tubería de producción petrolera, arrojando también una predicción de la tasa de corrosión totalizada, y una clasificación de la severidad del daño que provocaría esta tasa de corrosión.
- Con la ayuda del software CORROSION SUITE 1.1, el usuario también puede hacer un análisis nodal, identificando el efecto corrosivo del CO₂, los ácidos orgánicos, y la tasa de corrosión total para varios puntos dentro de una misma tubería de producción petrolera; estos resultados los puede obtener tabulados y graficados en un documento que tendrá disponible en el momento que lo requiera, esto con el fin de facilitar su análisis y eventual comparación con datos de otra tubería o con datos de la misma tubería a través del tiempo.

5 RECOMENDACIONES

- Es necesario mantener una constante investigación que permita la actualización del software con información para el modelamiento del efecto corrosivo de otras sustancias, con el fin de obtener una predicción lo más acertada posible.
- Se debe investigar más y de ser posible realizar trabajos de laboratorio que permitan un mejor modelamiento del efecto corrosivo de los ácidos orgánicos, ya que los métodos planteados mediante este trabajo presentan porcentajes de error muy altos.
- Sería de gran utilidad para la industria petrolera y para el conocimiento científico en general, el contar con un mayor número de investigaciones que permitan llegar a una mejor predicción de la tasa de corrosión generada por los ácidos orgánicos.
- Para evitar incurrir en la acumulación de márgenes de error al momento de calcular la tasa de corrosión total, se debe evitar el uso de métodos de predicción para cada sustancia modelada, es preferible el uso de métodos que contemplen la presencia y efecto corrosivo de varias sustancias a la vez.
- Para verificar correctamente la veracidad de los resultados obtenidos, es aconsejable contar con datos producto de mediciones experimentales en condiciones lo más cercanas posible a las condiciones reales en las que se presenta la corrosión interna en tuberías de producción petrolera.
- El Método de Paiva surgió como producto de un trabajo de análisis estadístico el cual tuvo en cuenta el efecto corrosivo de una sustancia diferente a los ácidos orgánicos, esto puede ser tenido en cuenta como ejemplo para generar un método predictivo de la corrosión que tenga en cuenta el efecto corrosivo de la mayor cantidad posible de sustancias disueltas en el petróleo crudo, lo cual conduciría a tener un método de predicción de la corrosión más acertado con respecto a las mediciones experimentales.

6 BIBLIOGRAFÍA

- Barth T., Bjørlykke K., 1993. Organic Acids from Source Rock Maturation: Generation Potentials, Transport Mechanisms and Relevance for Mineral Diagenesis. *Applied Geochemistry* 8, 325-337.
- Borgund A., Barth T., 1993. Migration Behavior of Petroleum-Associated Short-Chain Organic Acids. *Org. Geochem.* 20 No. 7, 1019-1025.
- Deyab M.A., Abo H.A., Eissa E.A., Taman A.R., 2007. Electrochemical Investigations of Naphthenic Acid Corrosion for Carbon Steel and the Inhibitive Effect by Some Ethoxylated Fatty Acids. *CODEN ELCAAV* 52 (28), 8105-8110.
- Dugstad A., 2014. Top of Line Corrosion-Impact of MEG and Organic Acid in the Gas Phase. Paper No. 4382 presented at 2014 Corrosion Conference & Expo of the NACE International held in San Antonio, TX.
- Fajardo V., Canto C., Brown B., Nesic S., 2007. Effect of Organic Acids in CO₂ Corrosion. Paper No. 07319 presented at 2007 Corrosion Conference & Expo of the NACE International.
- Gil D., Mantilla H., 2013. Modelamiento de Corrosión por Dióxido de Carbono en Sistemas de Producción (Tuberías) de Crudo con Base en el Modelo de Waard y Lotz.
- Groysman A., Brodsky N., Perner J., & Shmulevich D., 2007. Low Temperature Naphthenic Acid Corrosion Study. Paper No. 07569 presented at 2007 Corrosion Conference & Expo of the NACE International.
- Hao F., Zhou X., Zhu Y., Zou H., Bao X., & Kong Q., 2008. Mechanisms of Petroleum Accumulation in the Bozhong Sub-Basin, Bohai Bay Basin, China. Part 1: Origin and Occurrence of Crude Oils. *Marine and Petroleum Geology* 26, 1528-1542.
- Ismail M.C., Turgoose S., 2006. Prediction Equation of CO₂ Corrosion With the Presence of Acetic Acid. *Petronas & UMIST*. Aberdeen, Scotland, U.K. paper No. SPE 100412 presented at the 2006 SPE International Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, Scotland, UK
- Knauss K., Copenhaver S., Braun R. & Burnham A., 1997. Hydrous pyrolysis of New Albany and Phosphoria Shales: Production Kinetics of Carboxylic Acids and Light Hydrocarbons and Interactions Between the Inorganic and Organic Chemical Systems. *Organic Geochemistry* 27 No. 7/8, 477-496.
- Koopmans M., Carson F., Sinninghe J., & Lewan M., 1998. Biomarker Generation from Type II-S Kerogens in Claystone and Limestone During Hydrous and Anhydrous Pyrolysis. *Organic Geochemistry* 29 No. 5-7, 1395-1402.
- Langrock U., Stein R., 2003. Origin of Marine Petroleum Source Rocks from the Late Jurassic to Early Cretaceous Norwegian Greenland Seaway-Evidence for Stagnation and Upwelling. *Marine and Petroleum Geology* 21, 157-176.
- Laredo G., López C., Álvarez R., Castillo J., & Cano J., 2004. Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity-Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery. *Energy Fuels* 18 (6), 1687-1694.



- Li M., Cheng D., Pan X., Dou L., Hou D., Shi Q., Wen Z., Tang Y., Achal S., Milovic M., & Tremblay L., 2010. Characterization of Petroleum Acids Using Combined FT-IR, FT-ICR-MS and GC-MS: Implications for the Origin of High Acidity Oils in the Muglad Basin, Sudan. *Organic Geochemistry* 41, 959-965.
- Lins V., Alvisi P. 2011. An Overview of Naphthenic Acid Corrosion in a Vacuum Distillation Plant. *Engineering Failure Analysis* 18, 1403-1406.
- Mandal P., Wahyudiono, Sasaki M., Goto M., 2012. Reduction of Total Acid Number (TAN) of Naphthenic (NA) Using Supercritical Water for Reducing Corrosion Problems of Oil Refineries. *Fuel* 94, 620-623.
- Michels R., Landais P., Torkelson B., & Philp P., 1995. Effects of Effluents and Water Pressure on Oil Generation During Confined Pyrolysis and High-Pressure Hydrous Pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica* 59 (8), 1589-1604.
- Paiva G.J.M., Cobucci J.C.S., 2007. Monitoring Naphthenic Acid Corrosion On-Line. Paper No. 07269 presented at 2007 Corrosion Conference & Expo of NACE International.
- Speight J., 2014. Chapter 1: Naphthenic Acids in Petroleum. High acid crudes. Waltham, Ma, USA.
- Spicka K.J., Johnston C.J., Jordan M.M., Nguyen L.T., Samaniego S.L., Sutherland L., 2011. The Impact of Organic Acid on Scale Inhibitor/ Corrosion Inhibitor Interaction, a Case Study from West Africa. Paper No. SPE 141033 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, TX, USA.
- Svenningsen G., Foss M., Nyborg R., Fukagawa H., Kurniawan I., 2013. Top of Line Corrosion with High CO₂ and Organic Acid. Paper No. 2591 presented at 2013 Corrosion Conference & Expo of the NACE International.
- Svenningsen G., Nyborg R., 2014. Modeling of Top of Line Corrosion with Organic Acid and Glycol. Paper No. 4057 presented at 2014 Corrosion Conference & Expo of the NACE International.
- Zang J., 2008. Debate Over the Origin of Petroleum: A reply to WAN Lan-sheng's paper. *PETROL. EXPLOR. DEVELOP.* 35 (1), 124-128.

7 ANEXOS

Tabla 12. Propiedades físico-químicas de los ácidos orgánicos principales

NOMBRE	PESO MOLECULAR Mw (g/mol)	DENSIDAD A 20° C (g/mL)		TEMPERATURA DE EBULLICIÓN Tb(° C)		RATA DE CORROSIÓN A 100° C (mm/año)		RATA DE CORROSIÓN A Tb° C (mm/año)
		VALOR	ORDEN*	VALOR	ORDEN*	VALOR	ORDEN*	
ÁCIDO FÓRMICO	46	1.220	14	102	1	11	9	12
ÁCIDO ACÉTICO	60	1.049	12	114	2	20	13	21
ÁCIDO PROPANÓICO	74	0.990	11	141	3	18	11	23
ÁCIDO BUTANÓICO	88	0.986	8	164	4	27	14	46
ÁCIDO 4-PENTENÓICO	100	0.978	7	183	6	6	5	61
ÁCIDO 3-PENTENÓICO	100	0.986	9	190	8	8	7	34
ÁCIDO TRANS 2-PENTENÓICO	100	0.989	10	200	9	19	12	54
ÁCIDO TER-BUTILACÉTICO	116	0.912	2	181	5	6	4	33
ÁCIDO 2-ETILBUTÍRICO	116	0.924	4	186	7	17	10	40
ÁCIDO HEXANÓICO	116	0.927	5	200	10	2	2	99
ÁCIDO HEPTANÓICO	130	0.918	3	218	11	8	8	179
ÁCIDO BENCENOPROPANÓICO	150	1.071	13	277	13	5	3	647
ÁCIDO NONANÓICO	158	0.906	1	244	12	1	1	195
ÁCIDO 6-FENILHEXANÓICO	192	0.953	6	296	14	6	6	638

*Lugar ocupado por la sustancia en una organización del menor al mayor valor para la propiedad correspondiente.

Fuente: Groysman A., Brodsky N., Penev J., & Shmulevich D. Low temperature naphthenic acid corrosion study

Los ácidos orgánicos con mayor peso molecular son más corrosivos a sus respectivas temperaturas de ebullición y en términos generales también tienen altas temperaturas de ebullición. Lo que permite deducir que hay relaciones directamente proporcionales del peso molecular, la temperatura de ebullición y la tasa de corrosión de los ácidos orgánicos entre sí. En términos generales los ácidos orgánicos más livianos tienden a ser los más densos, por lo que se permite pensar en una posible relación inversa entre la densidad de los ácidos orgánicos y el efecto corrosivo presentado a su respectiva temperatura de ebullición.



La temperatura estándar de 100° C es comúnmente usada en procesos de refinación, y es a esta temperatura a la cual los ácidos orgánicos más livianos y más densos tienden a presentar la mayor tasa de corrosión.

Tabla 13. Propiedades físico-químicas de los ácidos nafténicos.

NOMBRE	PESO MOLECULAR Mw (g/mol)	DENSIDAD A 20° C (g/mL)		TEMPERATURA DE EBULLICIÓN Tb(° C)		RATA DE CORROSIÓN A 195° C (mm/año)		RATA DE CORROSIÓN A Tb° C (mm/año)	
		VALOR	*ORDEN	VALOR	*ORDEN	VALOR	*ORDEN	VALOR	*ORDEN
ÁCIDO CICLOPENTANO CARBOXÍLICO	114	1.052	7	216	1	30	4	105	1
ÁCIDO CICLOHEXANO CARBOXÍLICO	128	1.030	6	232	2	68	6	175	2
ACIDO CICLOPENTANO ACETICO	128	1.022	5	234	3	176	7	188	3
ÁCIDO CICLOHEXANO ACÉTICO	142	1.007	3	242	4	14	2	269	6
ÁCIDO CICLOPENTANO PROPANÓICO	142	0.996	1	252	5	6	1	205	4
ÁCIDO CICLOHEXANO PROPANÓICO	156	0.998	2	265	6	27	3	211	5
ÁCIDO CICLOHEXANO BUTÍRICO	170	1.010	4	270	7	67	5	403	7

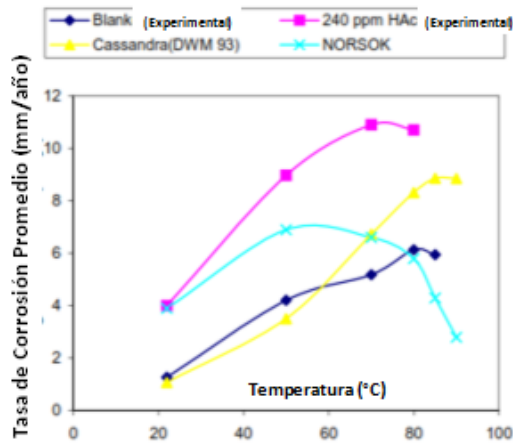
*Lugar ocupado por la sustancia en una organización del menor al mayor valor para la propiedad correspondiente.

Fuente: Groysman A., Brodsky N., Pener J., & Shmulevich D. Low temperature naphthenic acid corrosion study

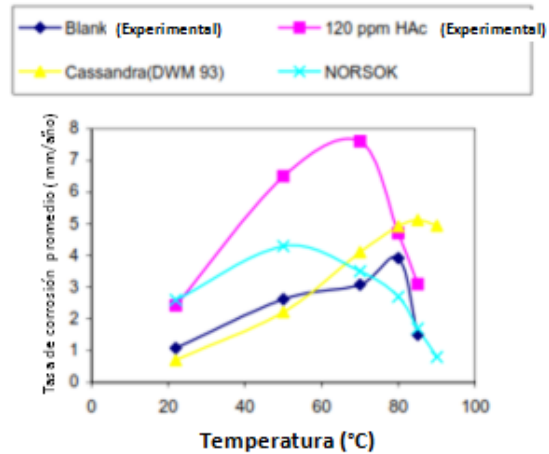
Al igual que los ácidos orgánicos, los ácidos nafténicos presentan una relación directamente proporcional entre su peso molecular, su temperatura de ebullición y la tasa de corrosión generada a dicha temperatura. No es posible establecer una relación entre el peso molecular de los ácidos nafténicos, su densidad, y el efecto corrosivo que estas sustancias presentan a una temperatura estándar como la de 195°C en la cual se sigue registrando efectos corrosivos en algunos procesos de refinación. En general los ácidos nafténicos son mucho más corrosivos a sus temperaturas de ebullición que a la temperatura estándar analizada, como el ácido ciclohexano butírico el cual aumentó su efecto corrosivo en 336 mm/año, aunque sustancias como el ácido ciclopentano acético solo incrementaron en 12 mm/año su acción corrosiva.



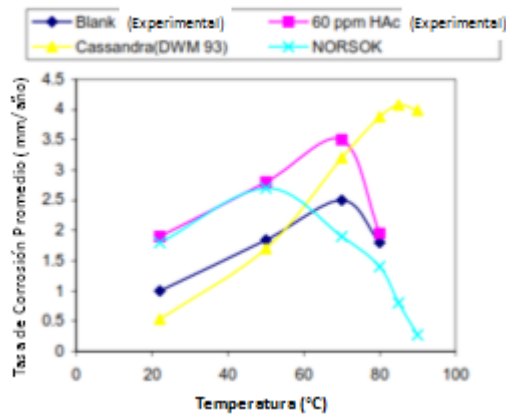
a) pH = 3.8



b) pH = 5.0



c) pH = 5.5



d) pH = 6.0

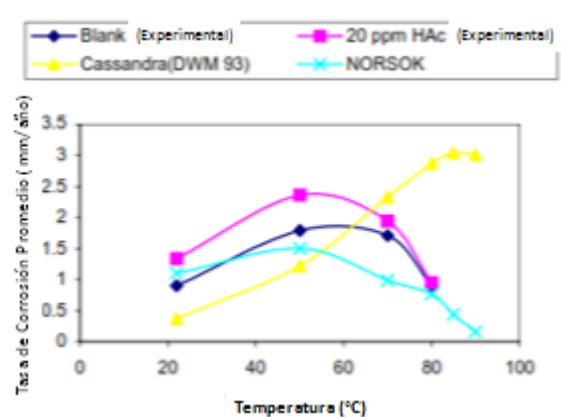


Figura 41. Comparación entre datos experimentales y modelos predictivos a diferentes valores de pH

Fuente: Ismail M.C., Turgoose S. Prediction Equation of CO₂ Corrosion With the Presence of Acetic Acid.

De las graficas anteriores se puede inferir que el metodo de predicción de la corrosión más acertado es el NORSOK, ya que por lo general al inicio lleva los mismo valores o una tendencia muy cercana a los valores obtenidos experimentalmente; al final de su trayectoria se separa de la tendencia experimental, pero aun asi no difiere en gran manera, al contrario de lo que sucede con el método Cassandra (DWM 93), el cual describe una trayectoria de incremento exponencial disminuyendo al final pero manteniendose muy alejado de la trayectoria experimental y por ende incorrecta. Estas diferencias entre los datos obtenidos experimentalmente y los datos obtenidos como predicción de la corrosion, se pueden presentar como resultado de despreciar el efecto de algunos factores o variables sobre el resultado final, o por una mala formulacion de la ecuacion de prediccion.