



**REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA  
UNIVERSIDAD DEL ZULIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
CENTRO DE ESTUDIOS DE CORROSIÓN**



**CEC-LUZ**

# **CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA**

## **MÉTODOS DE CONTROL DE CORROSIÓN**

**Profa. Marianela Fernández G.**

**Maracaibo, Julio de 2011**

# CONTROL DE CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA

El amplio rango de **variables ambientales** que prevalecen en la industria del petróleo y gas necesita una adecuada **selección costo-efectiva de materiales** y medidas de control de corrosión. La **corrosión** puede imponer costos significativos en la selección de materiales en la etapa de **diseño**, y su posible ocurrencia tiene serias implicaciones ambientales y de seguridad.



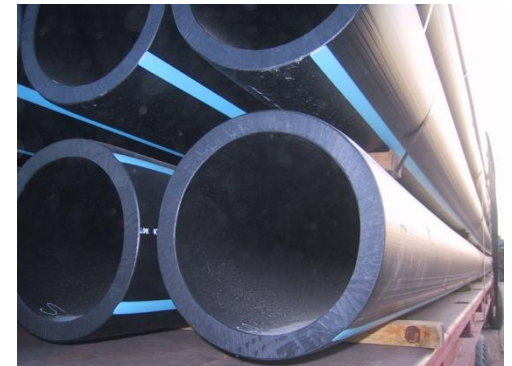
# CONTROL DE CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA

El control de corrosión puede ser afectado de diversas maneras. En el caso de la producción de gas y crudo los métodos de control de corrosión más utilizados son:

- ← **Modificación de los parámetros operacionales** (flujo, temperatura, remoción de agua) o diseño del sistema (remoción de bordes agudos, espacios confinados, etc.).
- ← **Modificación de la química del medio.** Remoción de  $O_2$  de cualquier líquido reinyectado en el flujo de producción, disminución de la presión parcial de  $CO_2$ , remoción de  $H_2S$ , adición de inhibidores de corrosión, incremento del pH, etc.
- ← **Modificación de las condiciones interfaciales del metal.** Modificación de la superficie o la posible aplicación de protección catódica.

# CONTROL DE CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA

- ← Aplicación de **recubrimientos orgánicos** (sistemas epoxi, epoxi fenólico-modificado) o usar polipropileno como aislante del metal del medio corrosivo.
- ← Utilizar materiales **más resistentes a la corrosión** (aceros con 13 % de Cr, aceros inoxidables dúplex como metal base o como revestimientos de los aceros al carbono).
- ← Usar **materiales no-metálicos** (plásticos reforzados con fibra).



# CONTROL DE CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA



La eficiencia de cada método de control, debe ser evaluada, en el contexto de **cada aplicación**, de la **vida en servicio requerida** para cada estructura y de la **severidad de las condiciones del medio corrosivo**. Muchas decisiones previas a la escogencia de un método de control deben ser tomadas, con base en, **experiencias pasadas y preferencia individual**. Así pues, cada acción estará relacionada con los **costos necesarios** para un buen diseño inicial, en conjunto con un entendimiento del proceso corrosivo que permita realizar un óptimo control de corrosión que garantice la **integridad de las estructuras**.

# CONTROL DE CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Para incrementar la vida útil de las instalaciones y equipos en la industria petrolera y de procesamiento del gas natural es indispensable la implementación de diversos métodos de control de corrosión.



Los métodos más utilizados son:

- Diseño
- Selección de materiales
- Revestimientos
- **Inyección de inhibidores**
- Protección catódica
- Protección anódica

Optimizar su selección, dosificación y eficiencia

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN

En la industria de extracción y procesamiento de crudo y gas la **inyección de inhibidores** de corrosión es considerada la **primera línea** en el control de la corrosión. Por definición, un inhibidor es una sustancia química, que **adicionada en pequeñas concentraciones** en un ambiente corrosivo, **disminuye efectivamente la velocidad de corrosión.**



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN

- ← La eficiencia de un inhibidor puede ser expresada como:

$$E(\%) = \frac{V_{\text{CORR}}(\text{Blanco}) - V_{\text{CORR}}(\text{inh})}{V_{\text{CORR}}(\text{Blanco})} * 100$$

Donde:

$V_{\text{corr}}(\text{Blanco})$  = Velocidad de corrosión sin inhibidor

$V_{\text{corr}}(\text{Inh})$  = Velocidad de corrosión con inhibidor

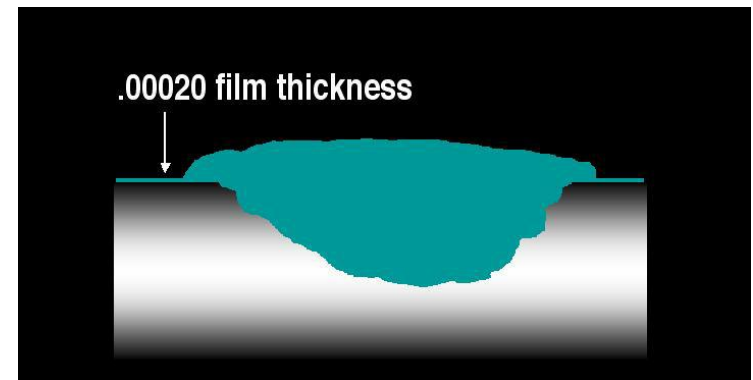
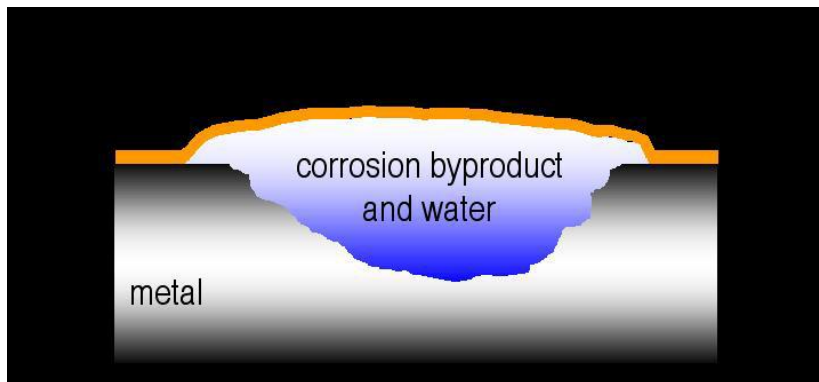
- ← Un buen Inhibidor debe tener una eficiencia mayor que un 90%



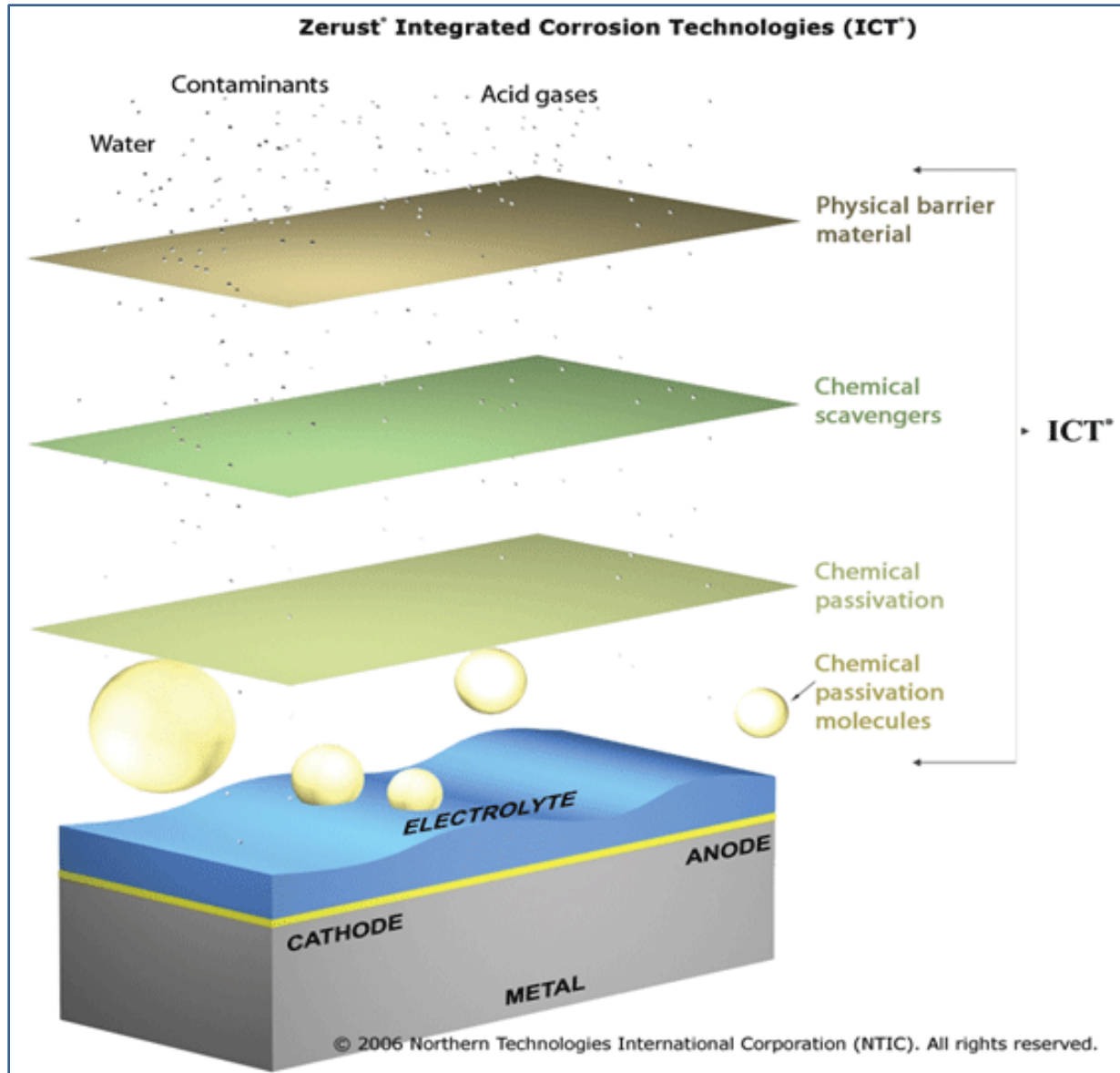
# INHIBIDORES DE CORROSIÓN

El mecanismo de acción de un inhibidor para reducir la velocidad de corrosión puede ser:

- ← Mediante la **adsorción de una delgada película**, en muchos casos monomolecular sobre la superficie del metal.
- ← Por la formación de una **película protectora** sobre la superficie del metal.
- ← Modificando las características del medio, induciendo la **formación de precipitados protectores** sobre el metal.
- ← Siendo incorporados a formulaciones de **recubrimientos protectores**



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Los inhibidores reducen la velocidad de corrosión:

- ← Incrementando la polarización anódica o catódica (pendientes de Tafel).
- ← Reduciendo el movimiento y difusión de iones agresivos a la superficie metálica.
- ← Incrementando la resistencia eléctrica de la superficie metálica.

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Existen varios criterios que deben tomarse en cuenta antes de seleccionar un inhibidor, éstos son:

- ← Características del sistema: presión, temperatura, velocidad del fluido, patrón de flujo, química del fluido, etc.
- ← Eficiencia deseada del inhibidor.
- ← Disponibilidad.
- ← Compatibilidad con los procesos existentes.
- ← Costos asociados. Alta relación ahorro/beneficio.

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

## *Clasificación de los Inhibidores*

Según Mecanismo de acción



**Inhibidores Anódicos  
Inhibidores Catódicos  
Inhibidores Mixtos  
Inhibidores de Adsorción**

Según su Composición Química



**Inhibidores Orgánicos  
Inhibidores Inorgánicos**

Según su Aplicación



**de Decapado, en Fase de Vapor, en Soluciones Alcalinas, para Agua de Enfriamiento, para Agua de Calderas, para Agua Potable, para Anticongelantes, para Pinturas, para Productos Petrolíferos, para Grasa y Aceites Lubricantes, para Aceite de Corte, para Acero de Refuerzo**

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN. CLASIFICACIÓN

## Por su Funcionalidad Química

- ← Inhibidores Inorgánicos. Consisten usualmente en **sales cristalinas** como **cromato de sodio, fosfato o molibdatos**. Los **aniones negativos** de estos compuestos son los involucrados en **la reducción de la corrosión del metal**. Sin embargo, es importante señalar que la utilización de los **cromatos**, para el control de corrosión, está disminuyendo debido a su **toxicidad**.

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

## Inhibidores Inorgánicos

**Pasivantes**

**OXIDANTES**

CrO<sub>4</sub><sup>=</sup>  
NO<sub>2</sub><sup>-</sup>  
MoO<sub>4</sub><sup>=</sup>  
ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>

**NO OXIDANTES**

PO<sub>4</sub><sup>=</sup>  
Polifosfatos  
hexamemetarfosfatos  
SiO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
Boratos

**Precipitados**

**Zonas catódicas**

Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup> y Ni<sup>+2</sup>

**Iones Metálicos**

**Zonas catódicas**

As<sup>+3</sup>, Bi<sup>+3</sup>, Sn<sup>+2</sup> y Sb<sup>+3</sup>

**Agua**

+ Alcohol metílico:

Mg

+ Cloroformo:

Al

+ Acido acético:

Ti, SS-300, Al

+ NH<sub>3</sub>:

CS

○

○

○

(NH<sub>3</sub> anhidro + O<sub>2</sub> →

{ Picaduras  
SCC

Corrosión Interg.

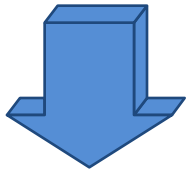
# INHIBIDORES DE CORROSIÓN. CLASIFICACIÓN

- ← **Inhibidores Orgánicos Aniónicos.** Sulfonatos de sodio, fosfonatos o mercaptobenzotiazol (MBT), son utilizados frecuentemente en aguas de enfriamiento y soluciones anticongelantes.
- ← **Inhibidores Orgánicos Catiónicos.** Son compuestos alifáticos o aromáticos con grupos amina cargados positivamente.

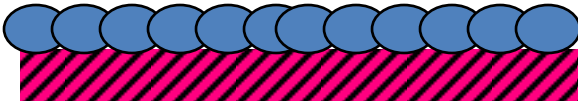


# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

## *Inhibidores Orgánicos*

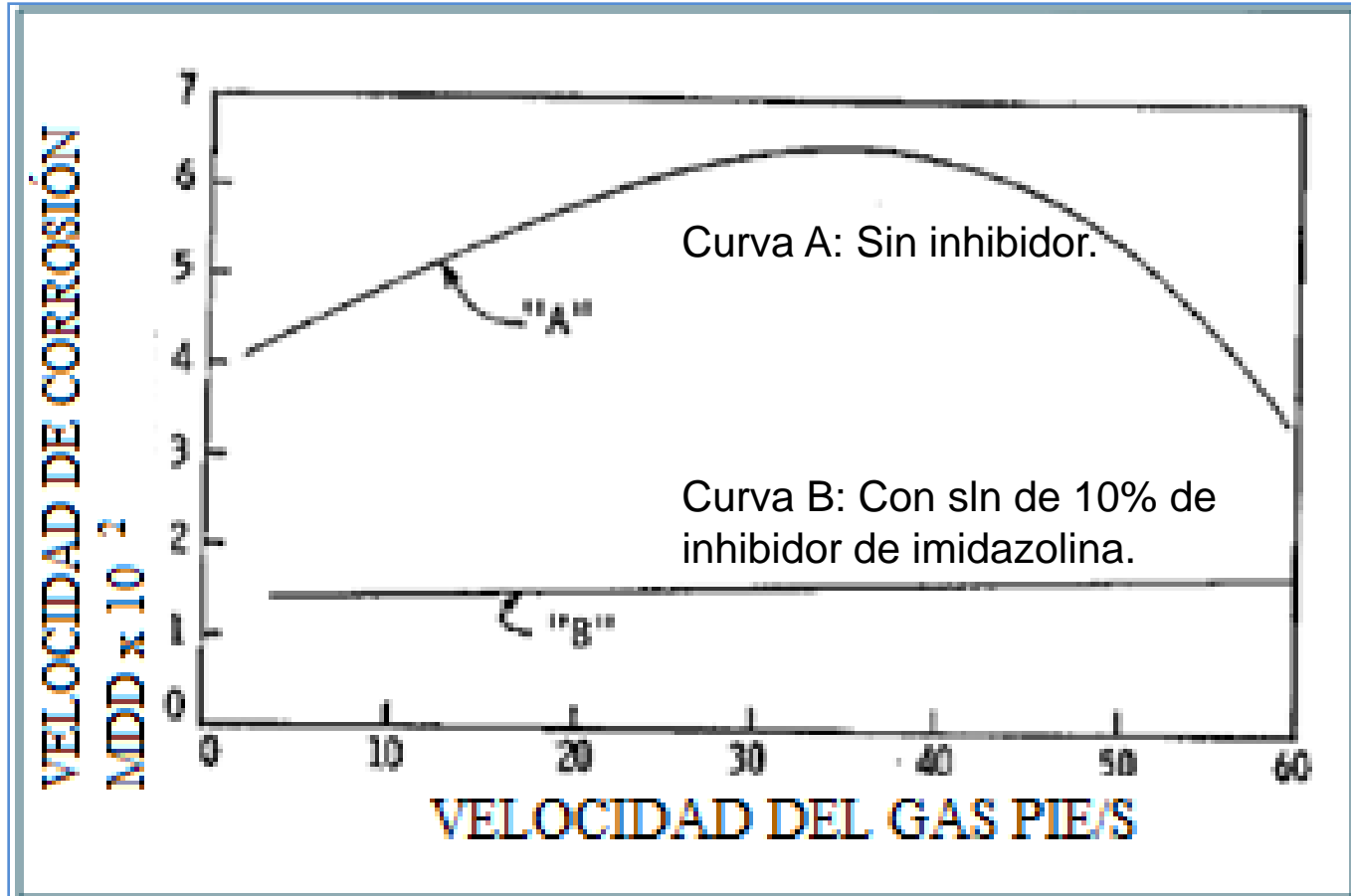


Se adsorben sobre el  
metal



aminas, amidas, hidrazina,  
aldehidos, tiourea, mercaptanos,  
amino- alcoholes, benzoatos,  
silicatos, fosfatos orgánicos,  
morfolina, di-isopropilamina,  
di-ciclohexilamina, ácidos  
alifáticos, lanolina, etc.

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN



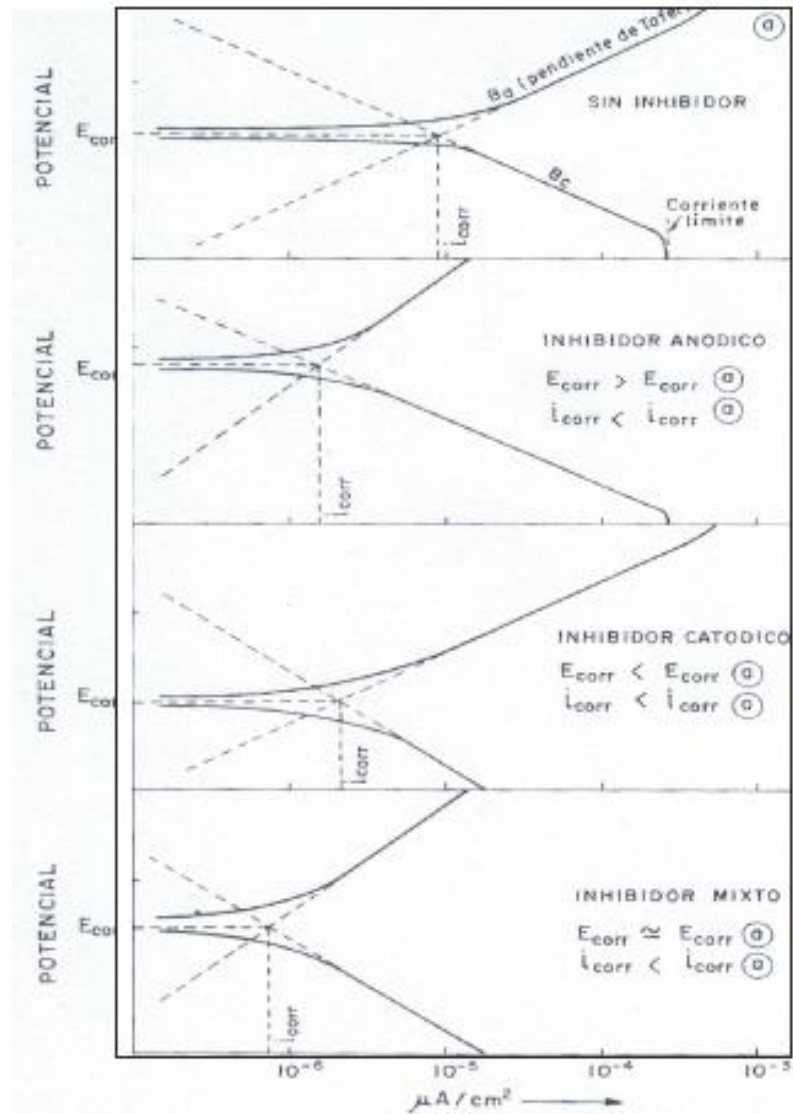
Velocidad de corrosión de acero al carbono en una corriente de gas agrio (10% en volumen de  $H_2S/CO_2$ ) con agua arrastrada. T: 107 °C, P: 1500 psig

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN. CLASIFICACIÓN

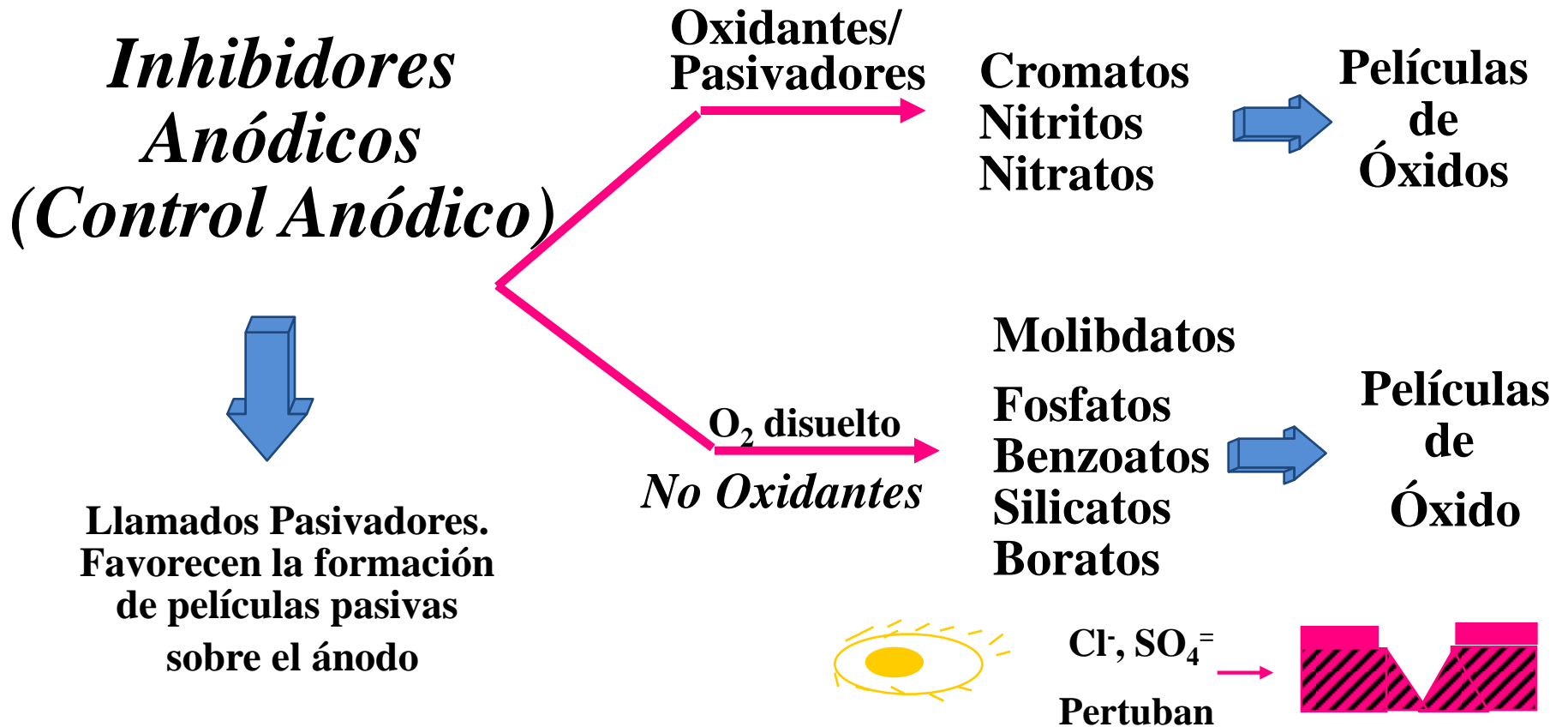
## Por su Acción

- ← **Inhibidores Pasivantes (anódicos)**. *Los inhibidores pasivantes originan un cambio en el potencial de corrosión en la dirección anódica, forzando a la superficie metálica hacia la zona de pasivación. Existen dos tipos de inhibidores pasivantes:*
- ← **Aniones Oxidantes**. Cromato, nitrito y nitrato que pueden pasivar el metal en ausencia de oxígeno.
- ← **Iones no oxidantes**. Fosfato, tungstato y molibdato que requieren la presencia de oxígeno para pasivar el acero.

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

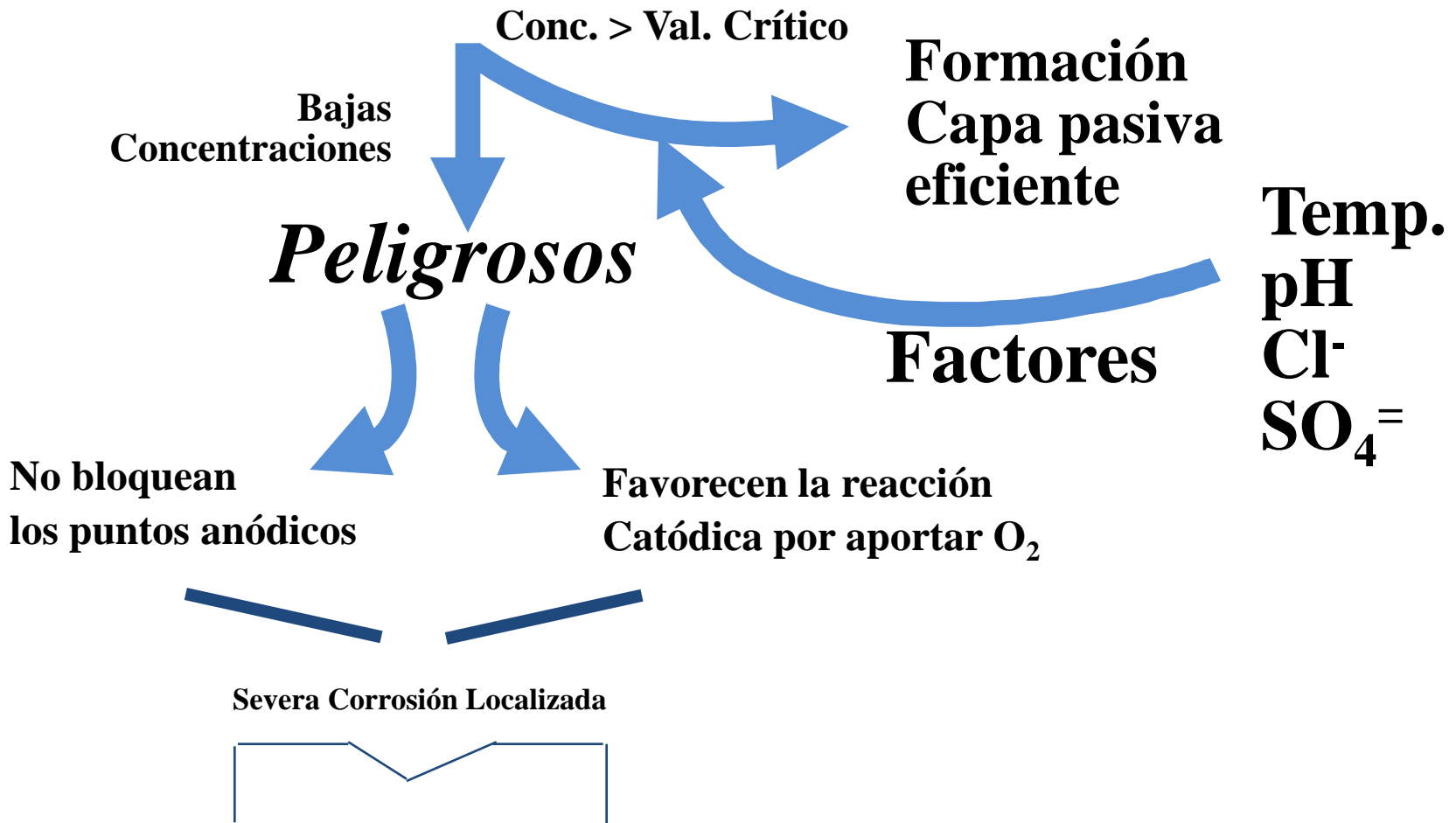


*Ej.*



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

## Inhibidores Anódicos ( $\text{CrO}_4^{=}$ , $\text{NO}_2^-$ y $\text{PO}_4^{=}$ )



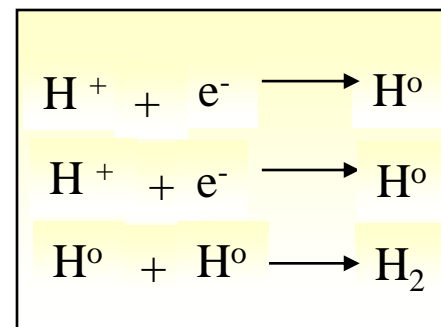
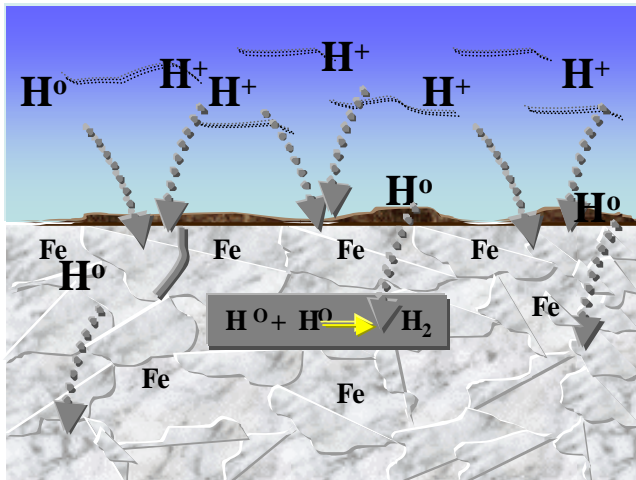
# INHIBIDORES DE CORROSIÓN. CLASIFICACIÓN

- ← Los inhibidores de **pasivación** son ampliamente usados para el control de corrosión de diferentes sistemas, pero pueden actuar **causando picaduras o acelerando la velocidad de corrosión** cuando son adicionados en **concentraciones por debajo del límite mínimo**. Por esta razón, es necesario un monitoreo continuo de la concentración de inhibidor en el sistema.

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN. CLASIFICACIÓN

**Inhibidores Catódicos.** Los inhibidores catódicos **disminuyen** la ocurrencia de la **reacción catódica** o selectivamente precipitan en las áreas catódicas para incrementar la impedancia de la superficie y el límite de difusión de las especies reducibles a estas áreas. Éstos proporcionan la inhibición mediante tres mecanismos, a saber:

- ← Venenos catódicos
- ← Precipitados catódicos
- ← Secuestrantes de oxígeno



■ Sulfuros y Selenuros.

■  $As^{+++}$ ,  $Bi^{+++}$  y  $Sb^{+++}$

EVITAN LA  
FORMACIÓN DE  $H_2$

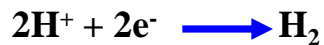
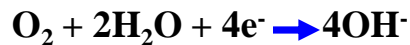


# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

**Inhibidores  
Catódicos  
(Control  
Catódico)**



**Impiden la reacción  
catódica**



**Reducen descarga de H<sub>2</sub>**

**Consumen O<sub>2</sub>**

**(Sulfitos SO<sub>3</sub><sup>=</sup>,  
Hidrazina  
H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>)**

*Inhibición de la  
Corrosión aguas  
duras*

*Formación de  
Hidróxidos  
Insolubles*

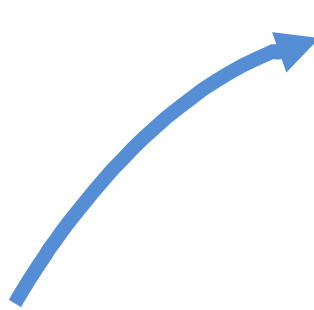
*Precipitados  
de CaCO<sub>3</sub>*

*OH<sup>-</sup>*

*Sales de:  
(Zn<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>  
y Ni<sup>+2</sup>)*

*(Ca<sup>+2</sup>)*

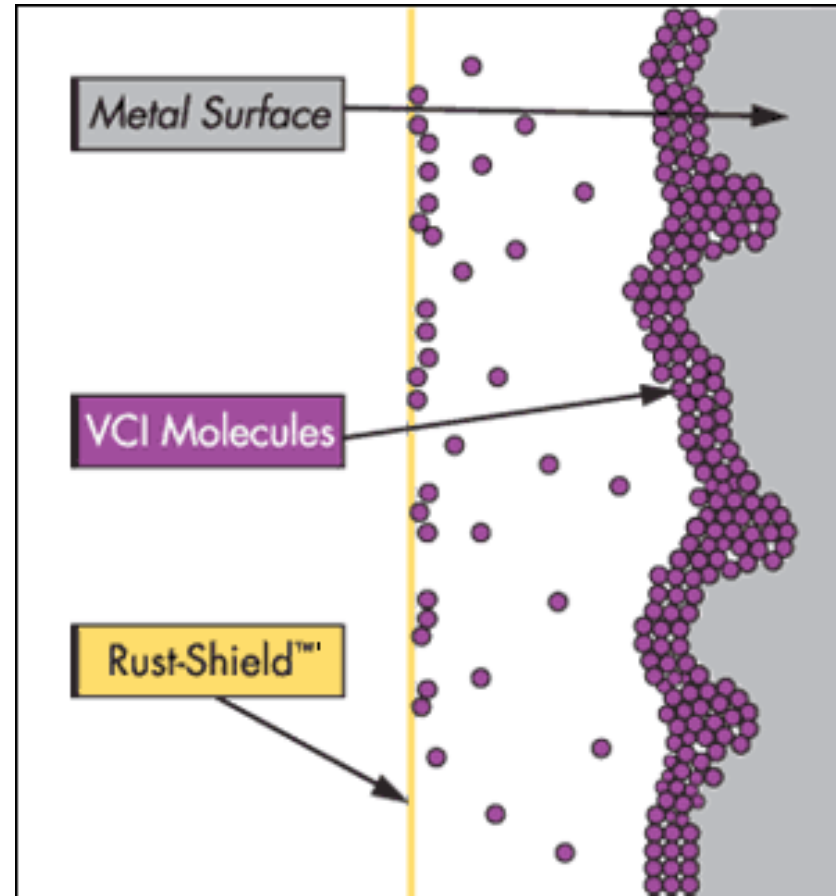
*Cationes:  
(As<sup>+3</sup>, Bi<sup>+3</sup> y Sb<sup>+3</sup>, S<sup>=</sup>)*



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN. CLASIFICACIÓN

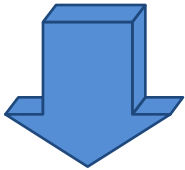
**Inhibidores Orgánicos.** Los inhibidores orgánicos o formadores de película, protegen al metal por la **formación de una película hidrofóbica** sobre él. Su efectividad depende de:

- ← Composición química
- ← Estructura molecular
- ← Afinidad por la superficie metálica
- ← Adsorción (presión y temperatura)



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

## Inhibidores de Adsorción



Compuestos Orgánicos polares capaces de adsorberse molecularmente en la superficie del metal.

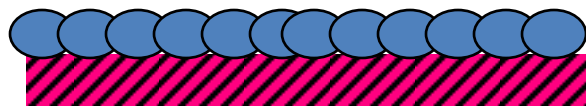
Producen

Antiespumantes  
Dispersantes



Espumas  
Emulsiones  
Lodos

Adsorción



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

## Inhibidores de Adsorción

  
**Compuestos Orgánicos polares capaces de adsorberse molecularmente en la superficie del metal.**

**Nucleofílica-Amino-Hidrofóbica**

**Metal**

**H<sub>2</sub>O H<sub>2</sub>O**



**H<sub>2</sub>O H<sub>2</sub>O**

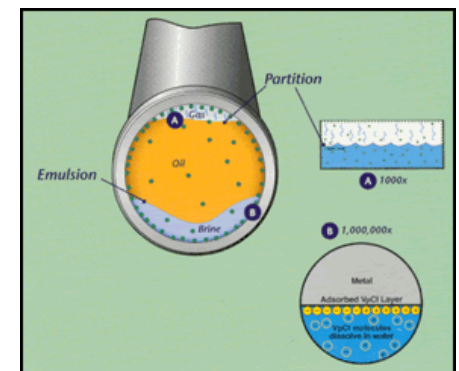


**Superficie No húmeda  
(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>)**



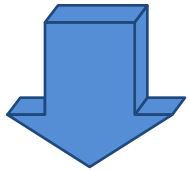
# INHIBIDORES DE CORROSIÓN. CLASIFICACIÓN

- ← **Inhibidores de Precipitación.** Son compuestos que causan la formación de precipitados sobre la superficie del metal, formando una película protectora. Los inhibidores más utilizados son los silicatos (silicato de sodio) y los fosfatos que requieren la presencia de oxígeno para una inhibición efectiva.
- ← **Inhibidores de Fase Vapor.** Son compuestos que se transportan en ambientes cerrados al sitio corrosivo por volatización. Por ejemplo, en las calderas, la morfolina o hidracina son transportadas con la corriente de vapor para prevenir la corrosión en los tubos condensadores.



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

*Inhibidores Mixtos  
(Control anódico y  
catódico)*



*Interfieren en los  
procesos parciales  
anódicos y catódicos*



**No son efectivos en  
aguas estancadas**



**Silicatos  
Fosfatos  
Polifosfatos**



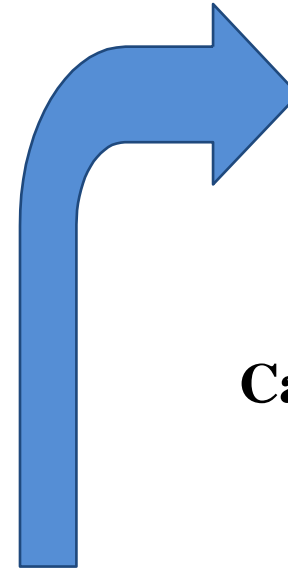
**+Zn<sup>2+</sup>**

*(lo refuerza)  
Empleados en  
agua de  
enfriamiento*

**Forman  
películas**

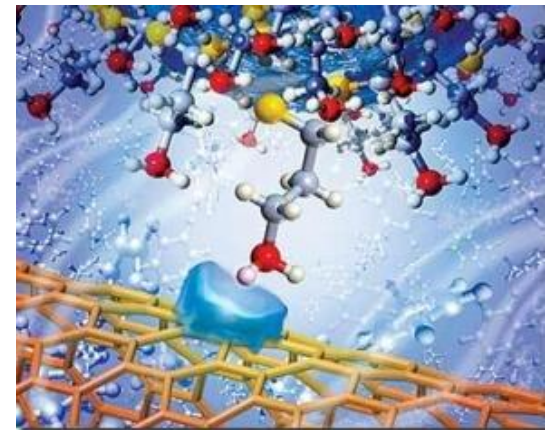


**Polarización  
Catódica y anódica**



# INHIBIDORES DE CORROSIÓN. INDUSTRIA PETROLERA

En la industria petrolera, específicamente en las líneas de transporte de gas natural, el método de control de corrosión más utilizado es la inyección de **inhibidores orgánicos** o formadores de película, debido a su excelente desempeño en medios “dulces” y “ácidos”. Estos inhibidores están constituidos principalmente por **compuestos orgánicos de nitrógeno**, siendo los más comunes, los que tienen como parte de su estructura largas cadenas de hidrocarburos (usualmente C<sub>18</sub>). Hoy en día estos inhibidores están constituidos por largas cadenas alifáticas (diamina) o largas cadenas carbonadas (imidazolininas).





# Inhibidores utilizados en diferentes sistemas

Sistema	Inhibidor	Metal protegido	Concentración
Agua potable	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Polifosfatos Ca(OH) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Acero, fundición, Fe, Zn, Cu y Al Fe, Zn y Cu Fe, Zn y Cu	10 ppm 5 — 10 ppm Hasta pH = 8 10 — 20 ppm
Circuitos de refrigeración	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> NaNO <sub>2</sub> NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Morfolina Cromato + polifosfato (17) Cromato + cinc (17) Cromato + polifosfato + cinc (17)	Acero, fundición, otros Fe, Zn y Cu Fe Fe Fe Fe, Cu, Al y Zn Fe, Cu, Al y Zn Fe, Cu, Al y Zn	10 ppm 0,1% 0,05% 1% 0,2% 50-75 ppm. Relación 1/1 5-10 ppm + 5-10 ppm 10-25 ppm. Relación 1/2/2
Calderas	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Polifosfatos Morfolina Hidrazina o Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Amoníaco Octodecilamina Cromatos tamponados	Fe, Zn, Cu Fe, Zn, Cu Fe Fe Fe Fe Fe	10 ppm 10 ppm Variable Variable Variable Variable 150 - 250 ppm
Salmueras	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> Benzoato sódico NaNO <sub>2</sub>	Fe, Cu, Zn Fe, Cu, Zn Fe Fe	10 ppm 0,1% 0,5% (NaCl-5%)
Salmueras de los crudos petrolíferos	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (o SO <sub>2</sub> ) Aminas cuaternarias Imidazolina Acetato de rosinamina Acetato de cocoamina Formaldehído	Fe Fe Fe Fe Fe Fe Fe	0,01% Captador de O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> · 9) ppm 10 - 25 ppm 10 - 25 ppm 5 - 25 ppm 5 - 15 ppm 50 - 100 ppm
Agua de mar	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> NaNO <sub>2</sub> Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub>	Zn Fe Todos Fe	10 ppm 0,5% Dependiente del pH 10 ppm + 0,5%
Refrigerantes de máquinas	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> NaNO <sub>2</sub> Borax	Fe, Pb, Cu, Zq Fe Fe	0,1 - 1% 0,1 - 1% 1 %

# INHIBIDORES DE CORROSIÓN.



## Propiedades Físicas y Químicas de los Inhibidores A y B.

	<b>Inhibidor A</b>	<b>Inhibidor B</b>
<b>Composición Química</b>	No disponible	Metanol, Isopropanol y Aminas Cuaternarias
<b>Estado Físico</b>	Líquido	Líquido
<b>Gravedad Específica @</b>	0,844-0,856	1,0050±0,015
<b>Densidad @ (lb/gal)</b>	7,03-7,13	8,3698±0,015
<b>Punto de Evaporación (°F)</b>	109	56
<b>Punto de Fluidez</b>	No disponible	-40
<b>Viscosidad @ 77°F (cps)</b>	5-20	55-95
<b>Solubilidad</b>	<b>Soluble en aceite/Dispersable en agua</b>	<b>Soluble en agua</b>
<b>pH</b>	9,4-9,6	4,3-5,3
<b>Color</b>	Ambar	Ambar

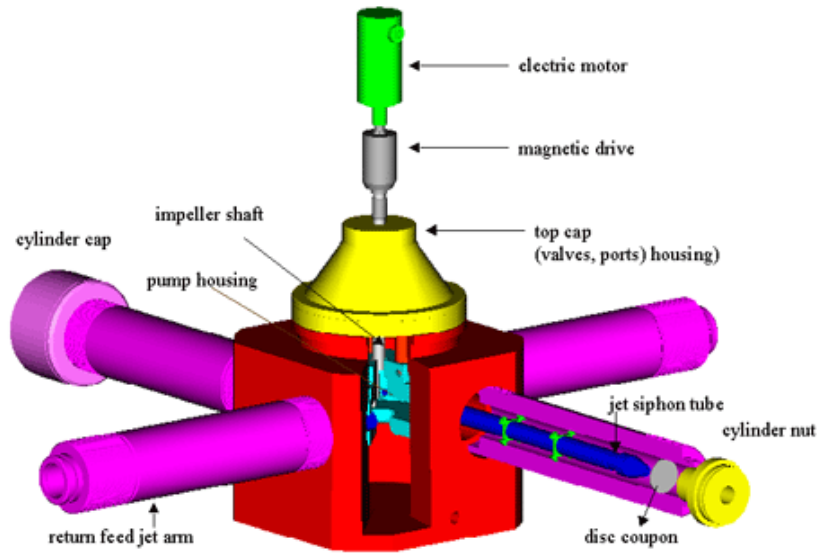
# INHIBIDORES. Tecnologías



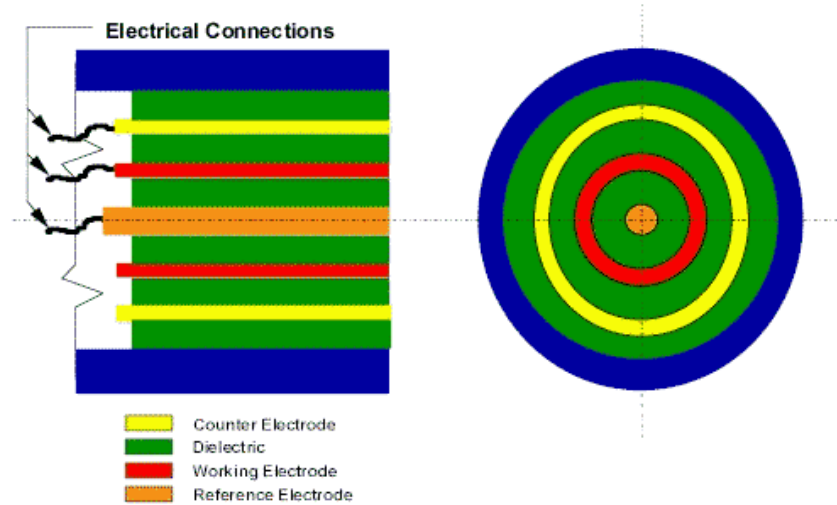
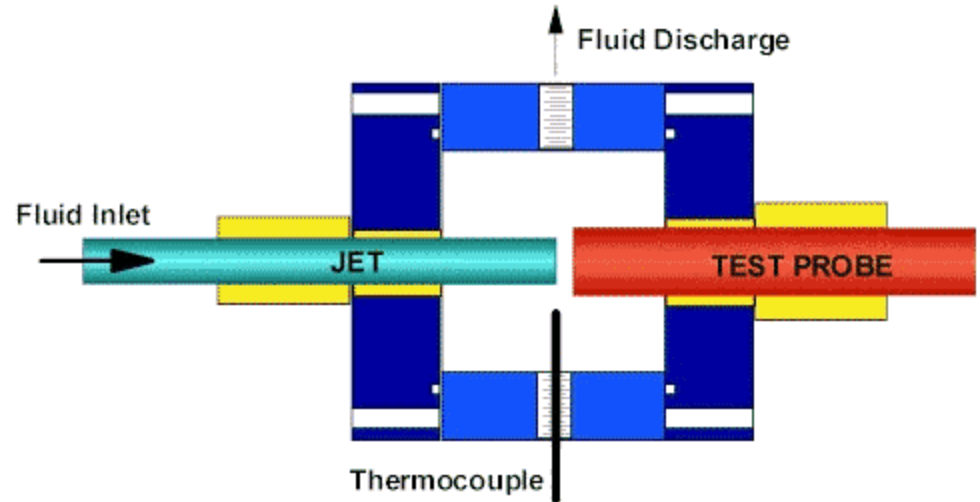
Cilindro Rotatorio



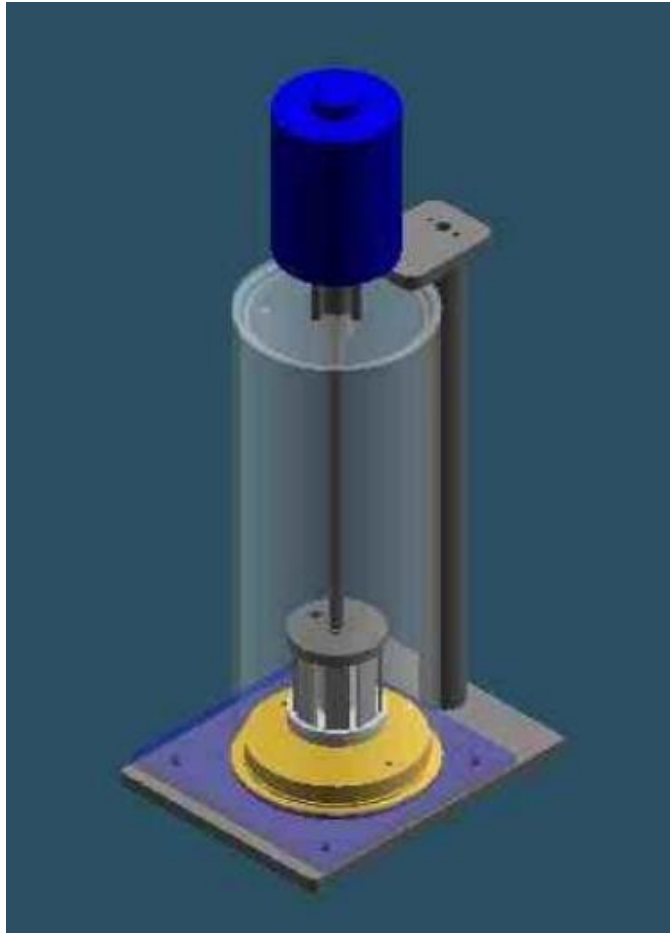
# INHIBIDORES. Tecnologías



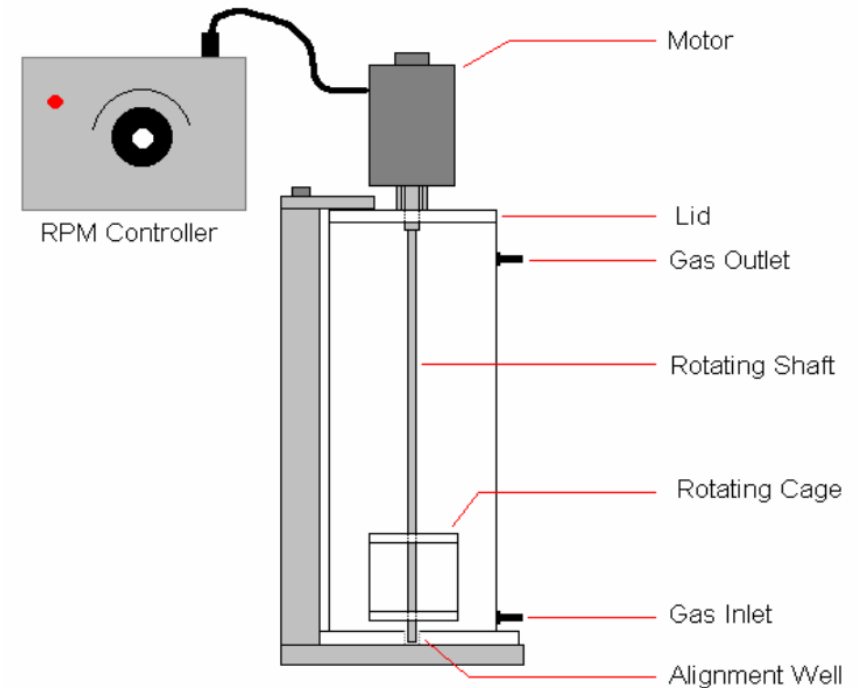
JET IMPINGEMENT



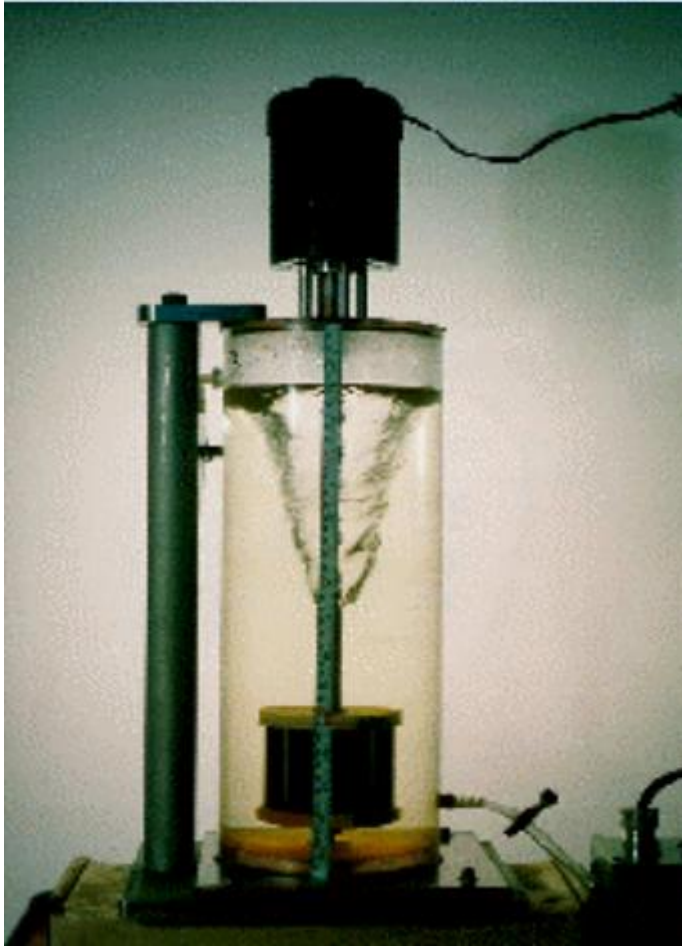
# INHIBIDORES. Tecnologías



Rotating Cage



# INHIBIDORES. Tecnologías



Laminar



Turbulento

# INHIBIDORES. Tecnologías

Rotating Cage



# INHIBIDORES. Pruebas Electroquímicas



Montaje

Monitoreo Vc

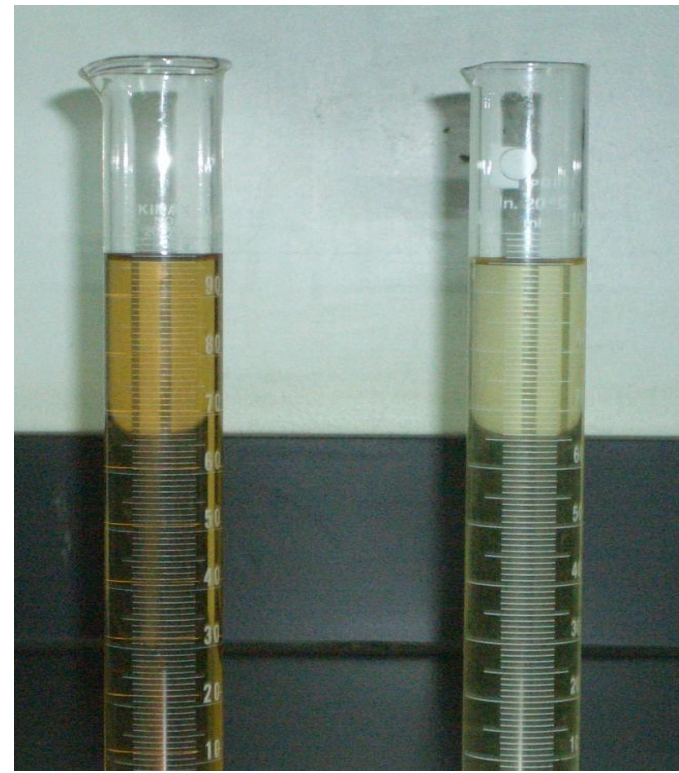
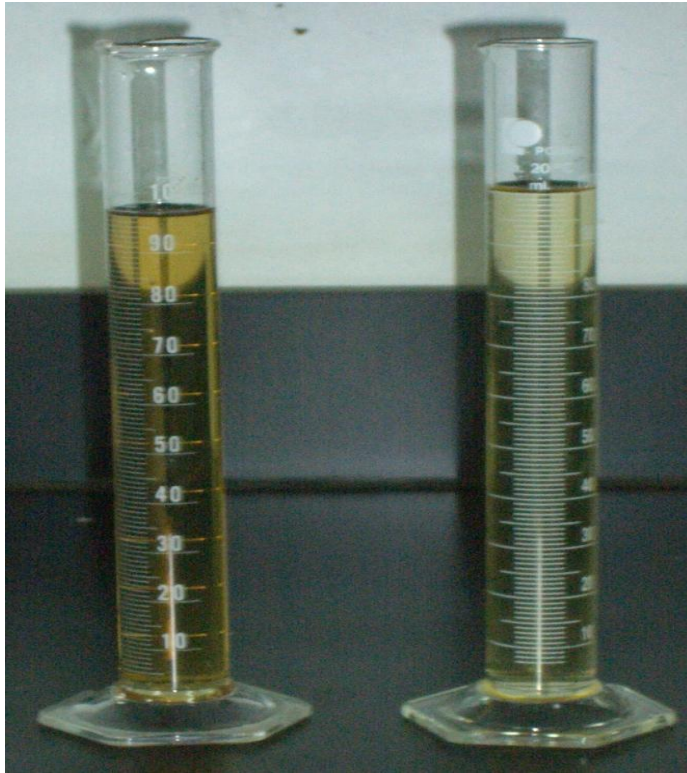


Dosificación





# INHIBIDORES. Solubilidad



Prueba de solubilidad para inhibidor A y B, al ser añadidos al medio (izquierda) y luego de dos semanas (derecha).

# INHIBIDORES. Emulsiones

Apariencia de la mezcla a lo largo de 15 minutos con agitación. 1500 rpm



0 minutos



2 minutos



5 minutos



15 minutos



5 minutos



15 minutos



30 minutos



60 minutos

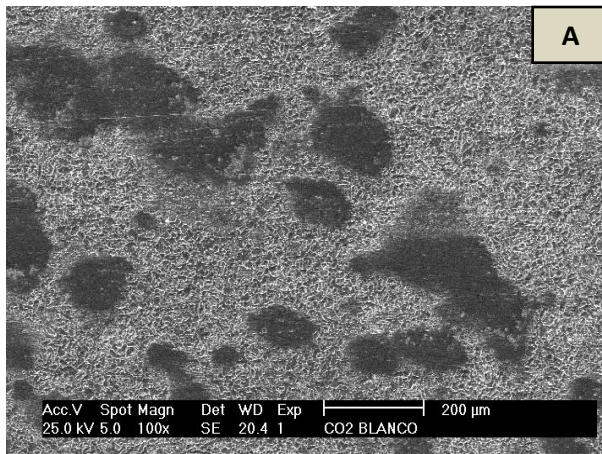
Apariencia de la mezcla al cese de la agitación

# CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub>

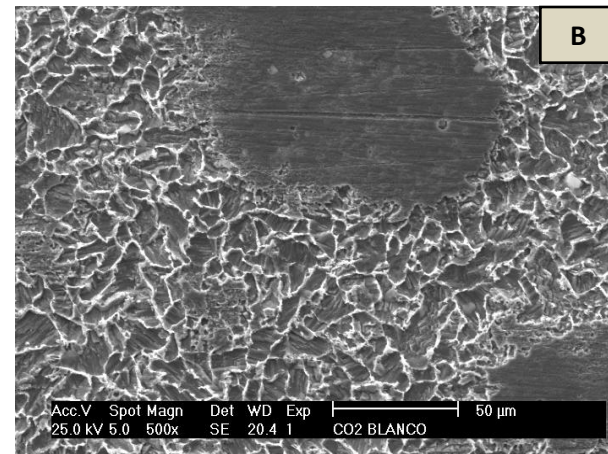
Acero al Carbono SAE 1020 en Solución Saturada de CO<sub>2</sub>. Blanco.

- Evaluación de la Morfología de Ataque: **90% de la Superficie Atacada**

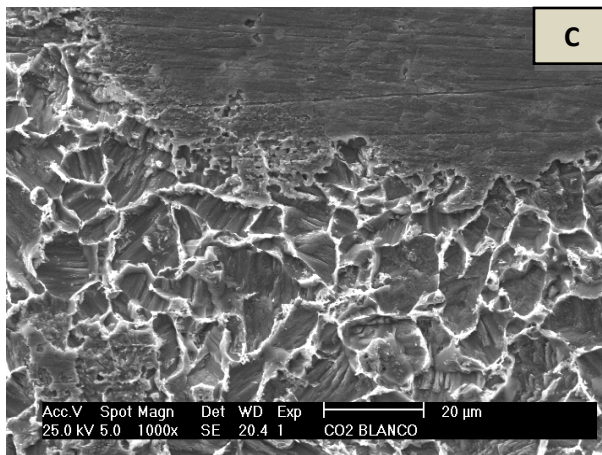
100X



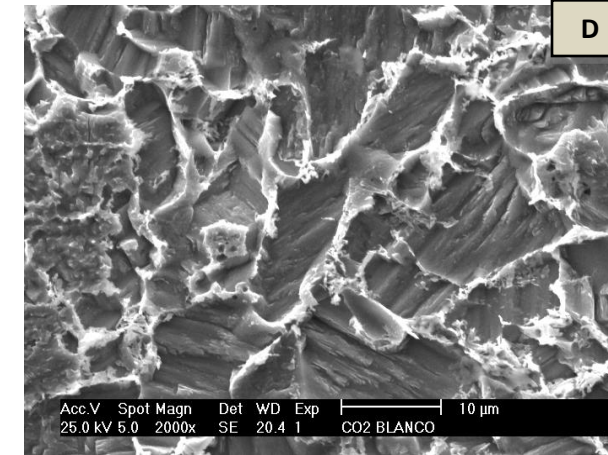
500X



1000X



2000X

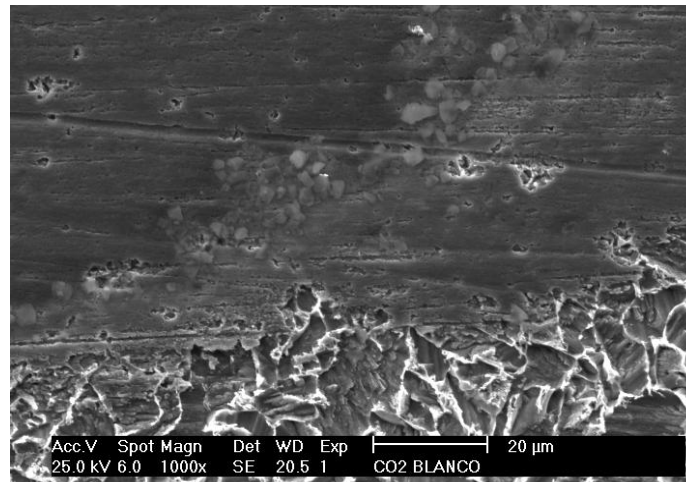


# CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub>

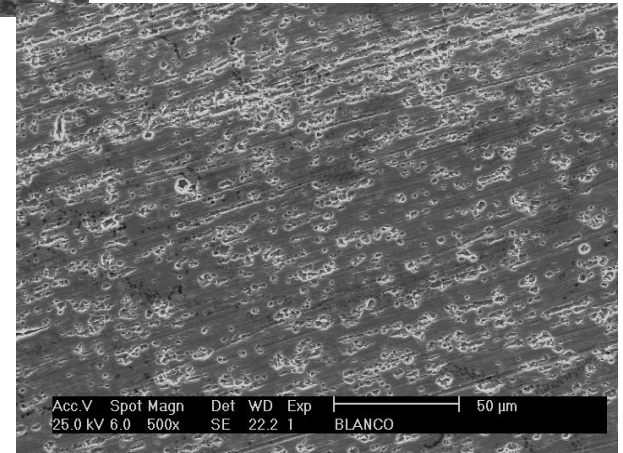
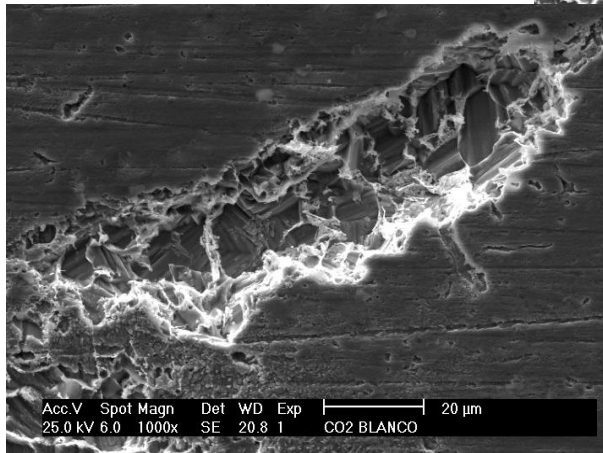
Acero al Carbono SAE 1020 en Solución Saturada de CO<sub>2</sub>. Blanco.

- Evaluación de la Morfología de Ataque

Cristales de FeCO<sub>3</sub>



Ataque Localizado



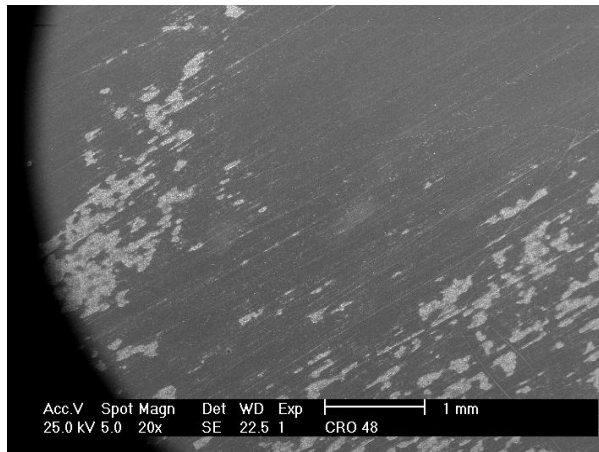
# INHIBIDORES. CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub>

## COMPORTAMIENTO DE LOS INHIBIDORES.

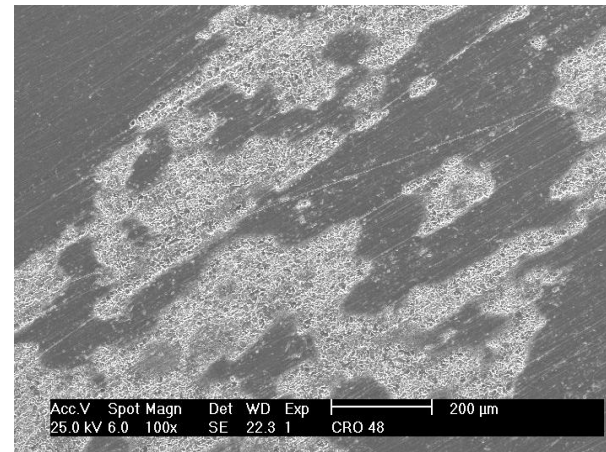
### ☐ Inhibidor A

Evaluación de la Morfología de Ataque: **30% Superficie Atacada**

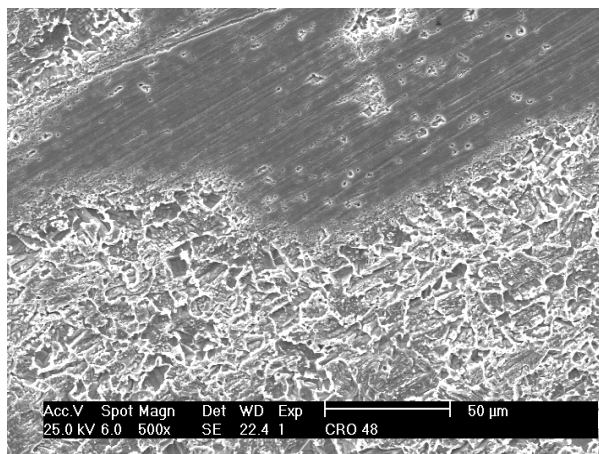
25X



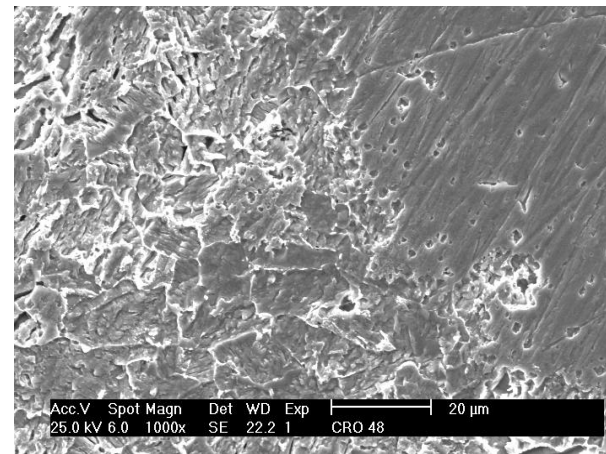
100X



500X



1000X



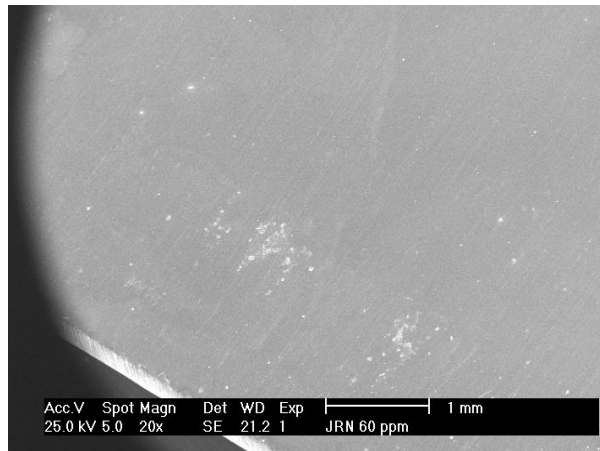
# INHIBIDORES. CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub>

## COMPORTAMIENTO DE LOS INHIBIDORES.

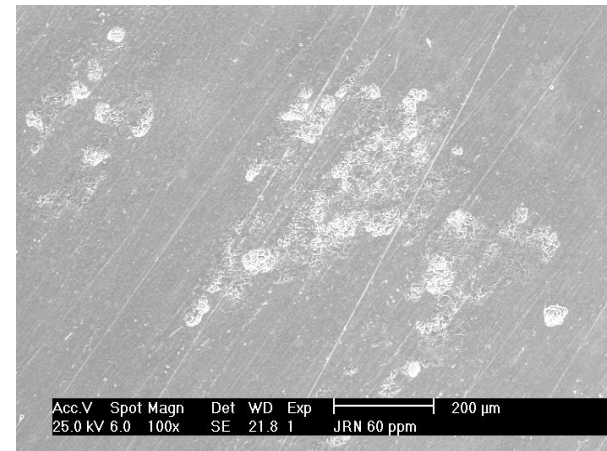
### ☐ Inhibidor B

Evaluación de la Morfología de Ataque: **5% Superficie Atacada**

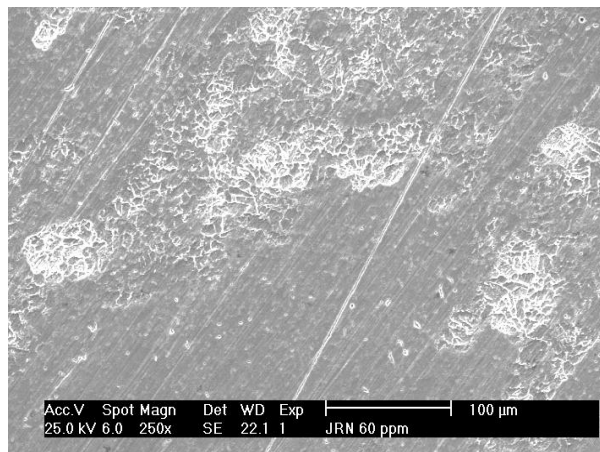
20X



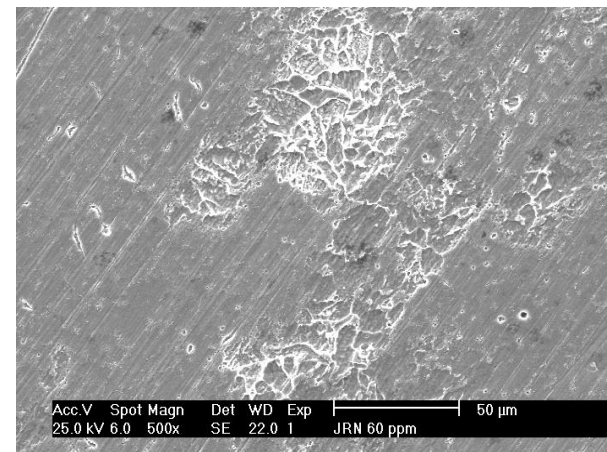
100X



250X



500X

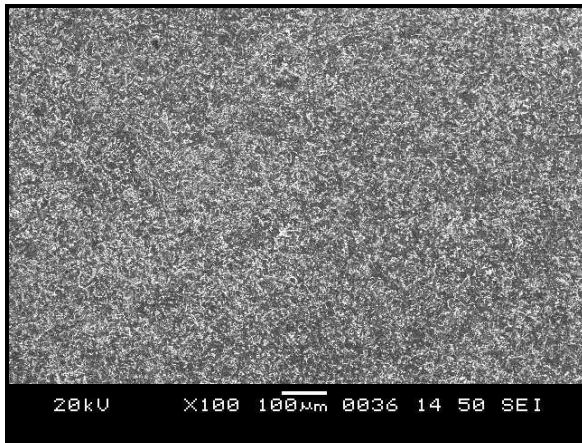


# INHIBIDORES. CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub>

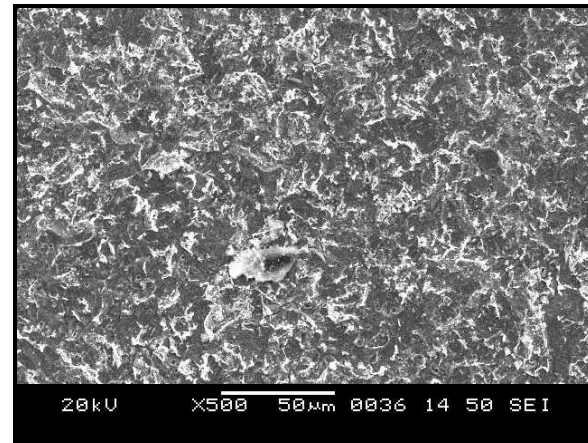
## COMPORTAMIENTO DE LOS INHIBIDORES.

☐ Inhibidor B en Salmuera Sintética 1500 rpm

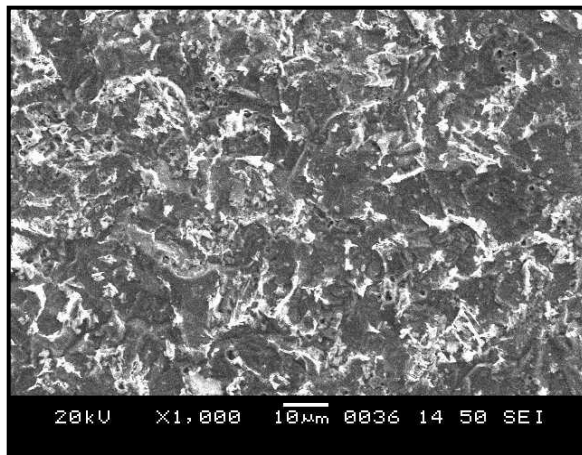
100X



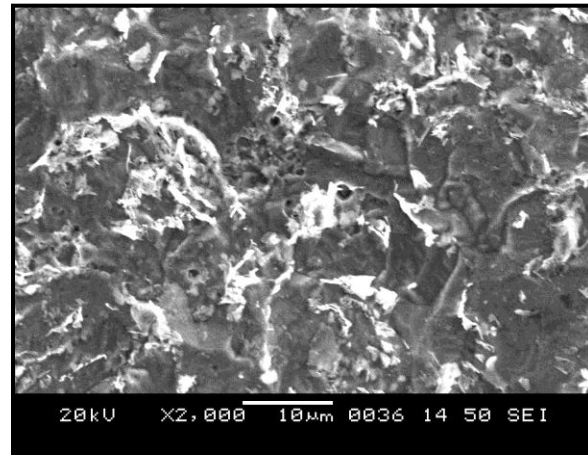
500X



1000X



2000X



# **CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA**

## **MANEJO DE SUPERFICIE**

La presencia de agua de saturación es otro factor fundamental y los compuestos ácidos obligan a procesar la corriente de gas provenientes de los pozos para prevenir los problemas de corrosión en la industria. Dos alternativas son viables:

**1. LA DESHIDRATACIÓN**

**2. ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL**



# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

Este proceso se basa en la extracción de los componentes ácidos al gas (**H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>**). Un apto para ser transportado tiene **< 4 ppm de H<sub>2</sub>S; 3 % de CO<sub>2</sub> y < 7 lbs de agua/ MMpcn.** Estos gases ácidos no se eliminan simultáneamente, primero se elimina uno y luego otro.

# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

## PROBLEMAS ASOCIADOS A LA PRESENCIA DE CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S

- ← Toxicidad del H<sub>2</sub>S.
- ← Corrosión por presencia de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.
- ← En la combustión se puede formar SO<sub>2</sub> que es también altamente tóxico y corrosivo.
- ← Disminución del poder calorífico del gas.
- ← Promoción de la formación de hidratos.
- ← Cuando el gas se va a someter a procesos criogénicos es necesario remover el CO<sub>2</sub> porque de lo contrario se solidifica.
- ← Los compuestos sulfurados (mercaptanos (RSR), sulfuros de carbonilo (SCO) y disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>)) tienen olores bastante desagradables y son altamente corrosivos.

# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

Tabla no. 1-1. Composición típica del gas natural en diferentes áreas de Venezuela.

Componentes	Occidente (asociado)	Guárico (libre)	Oriente (libre)	Oriente (asociado)	Costa Afuera (libre)
Metano	73,10	90,60	76,90	75,10	90,50
Etano	11,00	2,60	5,80	8,00	5,00
Propano	6,00	1,10	2,50	4,60	2,20
i-Butano	1,10	0,40	0,50	0,90	0,40
n-Butano	1,90	0,20	0,60	1,10	0,70
i-Pentano	0,60	0,30	0,30	0,30	0,30
n-Pentano	0,50	0,20	0,20	0,30	0,20
Hexano	0,50	0,30	0,20	0,20	0,20
Heptano	0,40	0,30	0,40	0,20	0,20
Dióxido de carbono	4,40	4,00	12,50	9,20	0,20
Nitrogeno	0,50		0,10	0,10	0,10
	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
H <sub>2</sub> S (ppm)	(6 a 20.000,0)	50	0	0 - 30	0
Gravedad específica	0,79848	0,65016	0,76947	0,77780	0,63809
Poder calorífico (BTU/pe <sup>3</sup> )	1271,53	1059,07	1029,60	1125,52	1134,27
Poder calorífico (Kcal/m <sup>3</sup> )	11314,92	9425,42	9161,75	10015,73	10093,61

# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

## ETAPAS:

- **Remoción del H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> del gas.** Esto se realiza en una unidad de endulzamiento.
- **Regeneración.** A la sustancia que removió los gases ácidos se somete a un proceso de separación de los gases ácidos para poderla reciclar.
- **Recuperación del Azufre.** Cuando la cantidad de H<sub>2</sub>S sea muy alta es preferible convertirlo a azufre elemental, esto se hace en la unidad recuperadora de azufre.

# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

## ETAPAS:



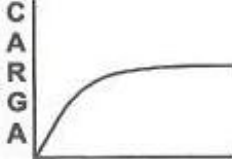
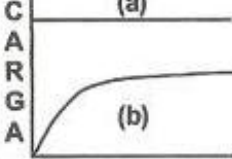
- **Limpieza del gas de cola.** El gas que sale de la URA tiene de 3-10% del  $H_2S$ , por lo que se continua la remoción del  $H_2S$  bien sea transformándolo en azufre o enviándolo a la unidad recuperadora de azufre.
- **Incineración.** El gas que sale de la unidad de limpieza del gas de cola sólo posee entre el 1 y 0.3% el resto del  $H_2S$  es removido mediante combustión formando  $SO_2$ .

# ABSORCIÓN FÍSICA

Entre los principales procesos de Endulzamiento:

- Solventes Químicos
- Solventes Físicos
- Conversión directa
- Lecho seco

# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

	SOLVENTES QUÍMICOS	SOLVENTES FÍSICOS	CONVERSIÓN DIRECTA	LECHO SECO
PRINCIPIOS DE REMOCIÓN DE H <sub>2</sub> S	REACCIÓN QUÍMICA	ABSORCIÓN FÍSICA	CONVERSIÓN QUÍMICA A AZUFRE	A) ADSORCIÓN QUÍMICA B) ADSORCIÓN FÍSICA
CARGA O REMOCIÓN DE H <sub>2</sub> S	 <p>CARGA</p> <p>P H<sub>2</sub>S</p> <p>LIMITADA POR ESTEQUIOMETRÍA</p>	 <p>CARGA</p> <p>P H<sub>2</sub>S</p> <p>PROPORCIONAL A LA PRESION PARCIAL DE H<sub>2</sub>S</p>	 <p>CARGA</p> <p>P H<sub>2</sub>S</p> <p>LIMITADA POR ESTEQUIOMETRÍA</p>	 <p>CARGA</p> <p>P H<sub>2</sub>S</p> <p>LIMITADA: a) ESTEQUIOMETRÍA b) ÁREA SUPERFICIAL</p>
CANTIDAD DE H <sub>2</sub> S	GRANDE	MUY GRANDE	BAJA	MUY BAJA
PUREZA REQUERIDA	MODERADA / ALTA	ALTA	MODERADA / ALTA	a) MUY ALTA b) ALTA
ENERGIA EN EL REGENERADOR	GRANDE	BAJA	MODERADA	MODERADA
APLICACIÓN TÍPICA	REMOCIÓN CONTÍNUA GRAN VARIEDAD DE APLICACIONES	REMOCIÓN EN MASA Y REMOCIONES CONTINUAS	PROCESOS CONTINUOS	A) LECHOS PROTECT. B) OPERAC. CÍCLICAS

# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

## ➤ PROCESOS DE ABSORCIÓN QUÍMICA:

Emplean un solvente en solución acuosa que **reacciona con el o los componentes ácidos** del gas para formar con ellos un **complejo inestable**. El solvente “mantiene” los componentes ácidos hasta que la temperatura del solvente rico aumente y/o la presión se reduce, momento en el cual el complejo se descompone y se separan los componentes ácidos. Los procesos de absorción química pueden clasificarse en tres grupos: **alcanolaminas, sales alcalinas de carbonato de potasio y sales básicas**.

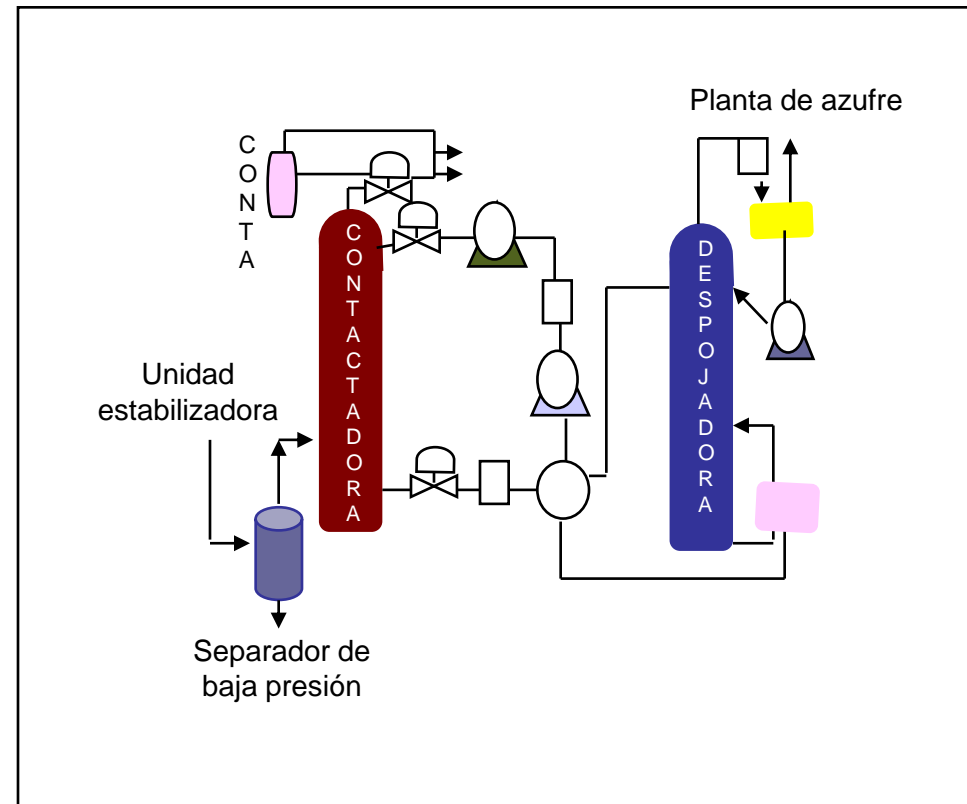


# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

## AMINAS

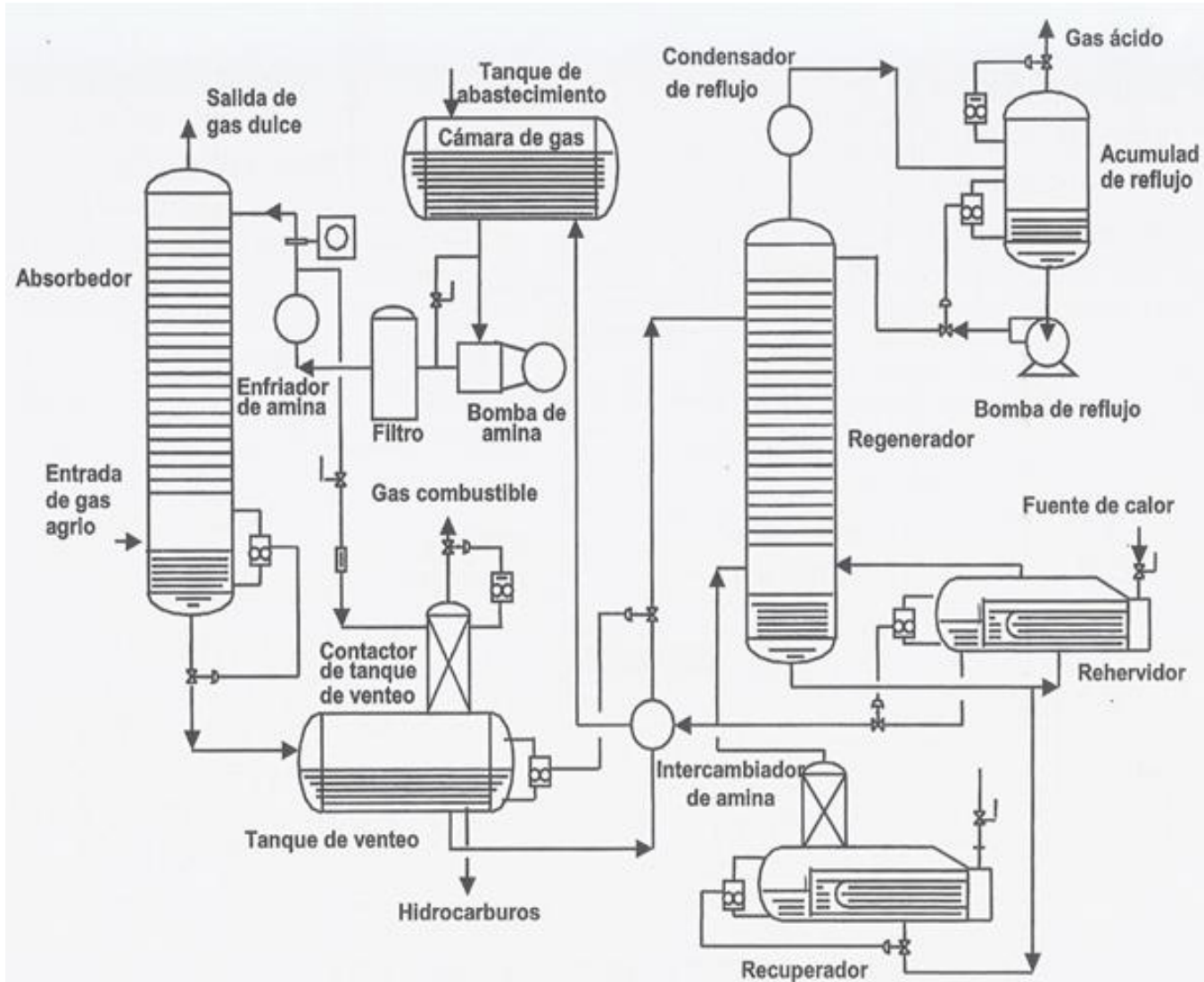
Estos procesos emplean **Aminas** como solventes de remoción selectivo. Entre las más usadas se encuentran:

- Monoetanolamina (MEA).
- Dietanolamina (DEA).
- Trietanolamina (TEA).
- Metildietanolamina (MDEA).



**Sistemas de absorción-agotamiento de una planta de endulzamiento**

# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL



# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

## SOLUCIONES ALCALINAS

El más utilizado es el proceso de **Carbonato de Potasio** que utiliza una solución del 25 al 35% en peso de Carbonato de Potasio. Su aplicabilidad principal es a **grandes corrientes de gas** que contengan apreciables cantidades de dióxido de carbono. Si hay sulfuro de hidrógeno presente y muy poco  $\text{CO}_2$ , el proceso no endulzará efectivamente el gas. El proceso remueve COS y  $\text{CS}_2$  por hidrólisis de estos componentes. Para que el proceso sea atractivo, el gas **ácido debe contener de 5 a 8% molar de gas ácido** a una presión de contacto de 300 psig o mayores.

# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

## PROCESOS ALKAZID

Fueron desarrollados por la I.G. Farbenindustrie en Alemania y se pueden clasificar en tres, que se diferencian en las soluciones de absorción utilizadas. Sin embargo, todas las variaciones utilizan una **solución de la sal de una base orgánica fuerte** y un **ácido orgánico débil no volátil** y un ciclo similar a la de los otros procesos de absorción química. Las soluciones se denominan Alkazid "M", Alkazid "S" y Alkazid "dik"

# ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

## ➤ PROCESOS DE ABSORCIÓN FÍSICA:

Los procesos de absorción física, utilizan **solventes orgánicos** y llevan a cabo la remoción de gases ácidos principalmente por efecto de la **absorción física**, la cual es directamente proporcional a la presión parcial del gas ácido en la corriente total del gas.

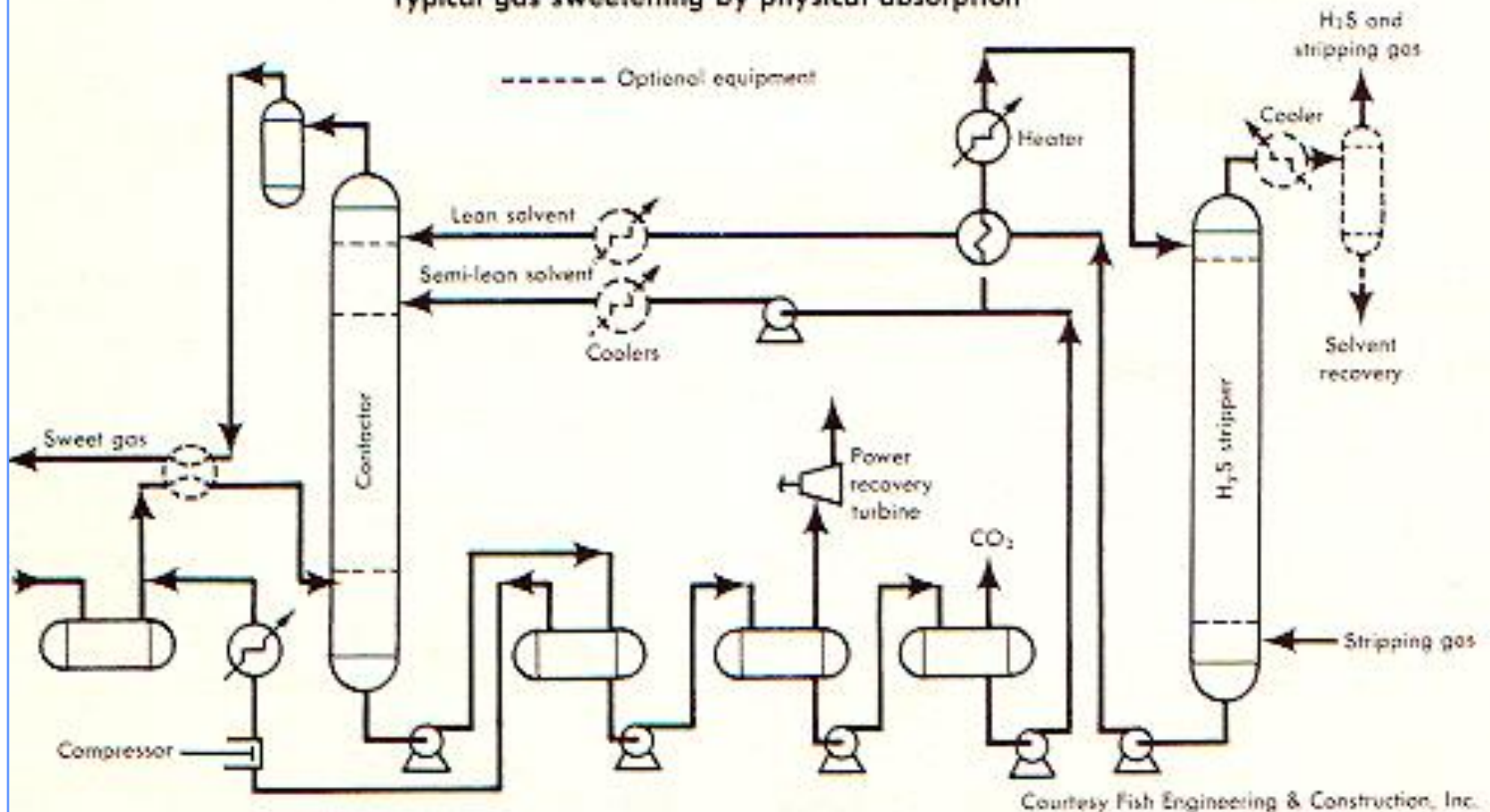
# ABSORCIÓN FÍSICA

Entre los principales procesos de absorción física se tienen los siguientes:

- **Proceso Fluor:** Utiliza carbonato de propileno como solvente.
- **Proceso Selexol:** Utiliza dimetil éter de polietilenglicol
- **Proceso Purisol :** Utiliza n- metil-pirrolidona
- **Proceso Etasolvan:** Utiliza terbutil fosfato.
- **Proceso Rectisol:** Utiliza metanol.

# ABSORCIÓN FÍSICA

FIG. 15-27  
Typical gas sweetening by physical absorption



# SELECCIÓN DE LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

Existen numerosos factores a considerar cuando se selecciona un proceso para una determinada aplicación de endulzamiento. Estos en general son:

- El tipo de impurezas a remover de la corriente gaseosa.
- Los niveles de concentración de estas impurezas y el grado deseado de remoción.
- La selectividad hacia cualquiera de los gases ácidos presentes, si así se requiere.
- El volumen de gas que se va a procesar y las condiciones de presión y temperatura a las que esta disponible.
- La posibilidad de recuperar el azufre.
- Los costos relativos de los procesos adecuados.



# DESHIDRATACIÓN

## FORMACIÓN DE HIDRATOS

- Normalmente el gas natural esta asociado con el agua en **forma de vapor**, a la T y P a las cuales es transportado por la tubería.
- **Cambios de P y T** pueden producir que parte de esa agua contenida en el gas se **deposite** en el fondo de la tubería.
- En combinación con los **hidrocarburos**, el agua fomenta la cristalización de sólidos conocidos como **hidratos**.
- La tubería se **tapona** y el fluido no puede circular, los hidratos tienen apariencia de **nieve**.
- Su composición es **10% de hidrocarburos** (butanos, propanos, etano y metano) y/o **gases ácidos** ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ) con un **90% de agua**.

# DESHIDRATACIÓN

## CONDICIONES QUE FAVORECEN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS

- Baja Temperatura
- Alta Presión
- Gas con agua libre o cerca del punto de rocío
- Alta velocidad
- Cualquier agitación o turbulencia
- Pulsaciones de presión
- Introducción de cristales de hidratos
- Presencia de escamas en la tubería

# DESHIDRATACIÓN

## RAZONES PARA EVITAR LA FORMACIÓN DE HIDRATOS

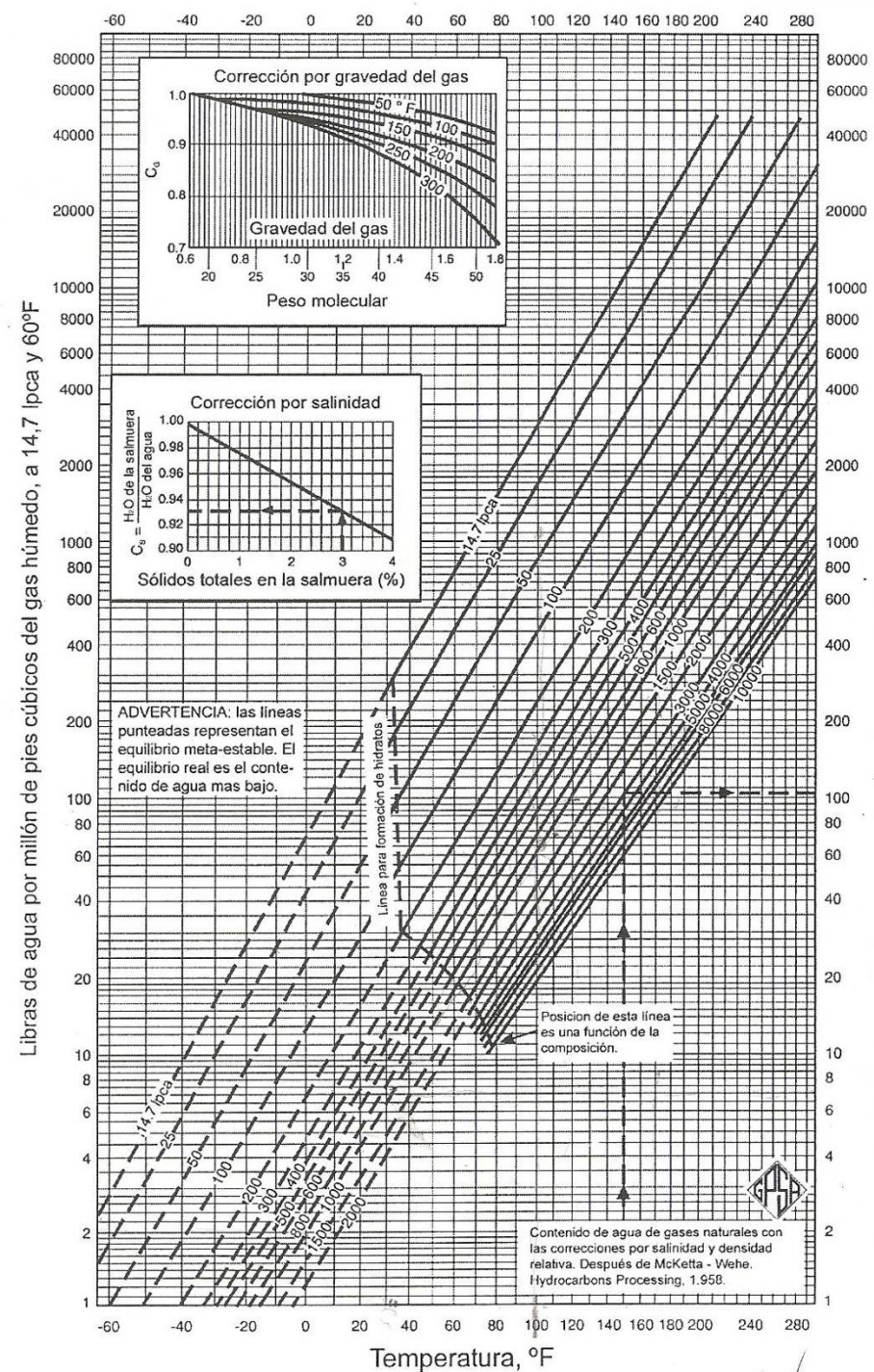
- Prevenir taponamientos de las tuberías de transmisión.
- Prevenir la corrosión de la tubería.
- Obtener punto de rocío requerido para la venta del gas (7lbs/MMpcn) .
- Evitar daños en equipos rotativos.
- Evitar taponamiento de intercambiadores criogénicos.

# DESHIDRATACIÓN

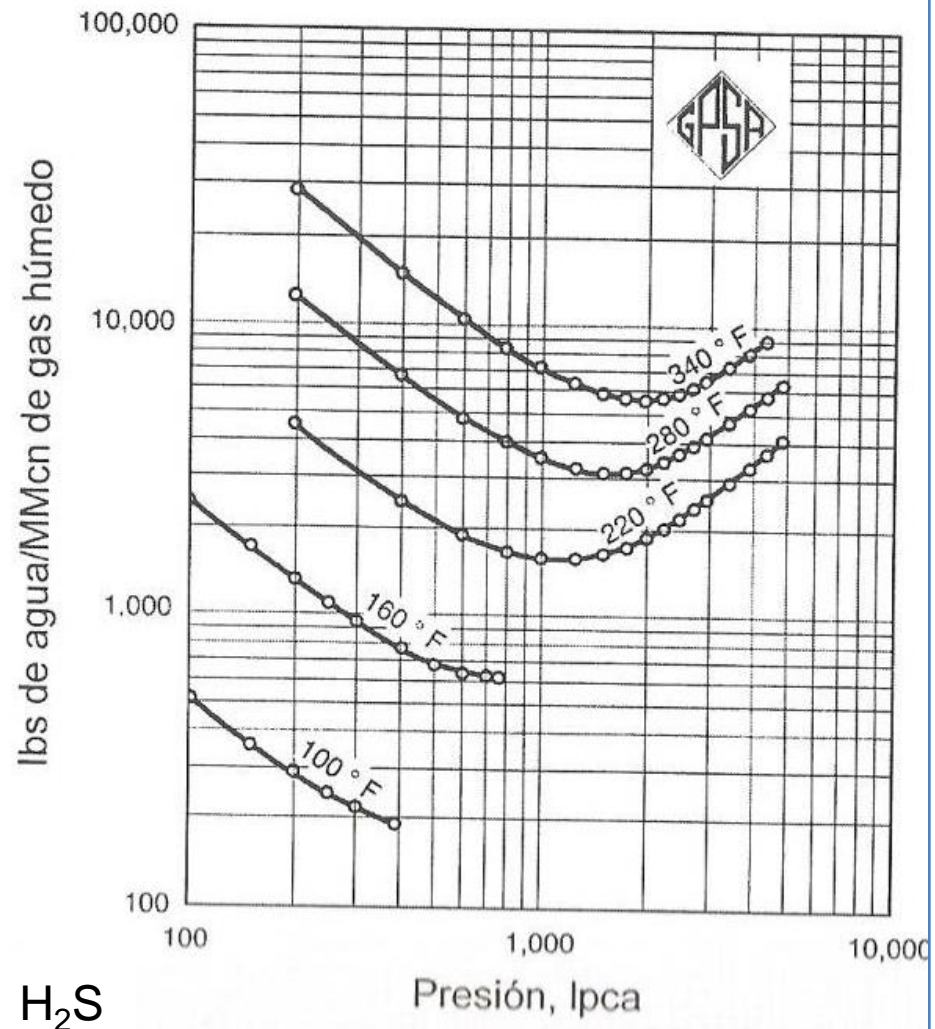
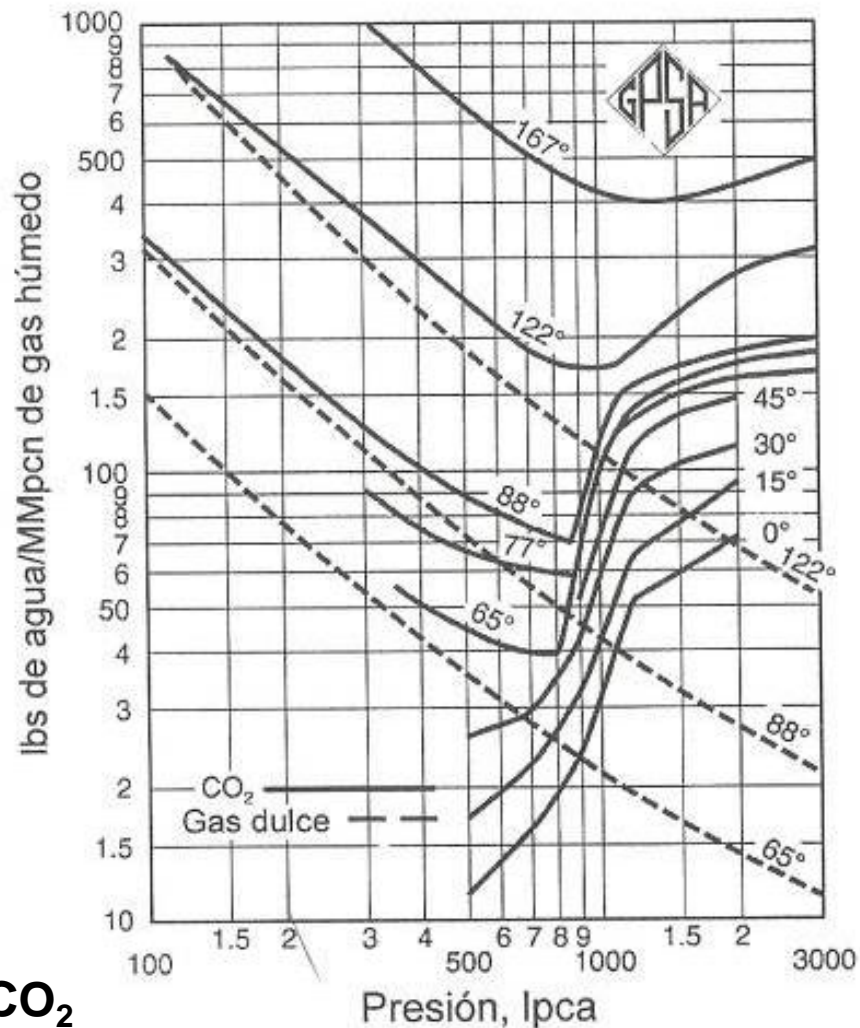
## TÉCNICAS PARA DESHIDRATAR EL GAS NATURAL

- **Adsorción:** se utiliza un **sólido** que adsorbe el agua (tamiz molecular, silica gel y aluminatos).
- **Absorción:** se utiliza un **líquido higroscópico** como el glicol.
- **Inyección:** se inyecta un líquido **reductor del punto de rocío** (metanol).
- **Por expansión:** se **reduce la presión** del gas con un expansor y luego separando la fase líquida que se forma.

# DESHIDRATACIÓN



# DESHIDRATACIÓN

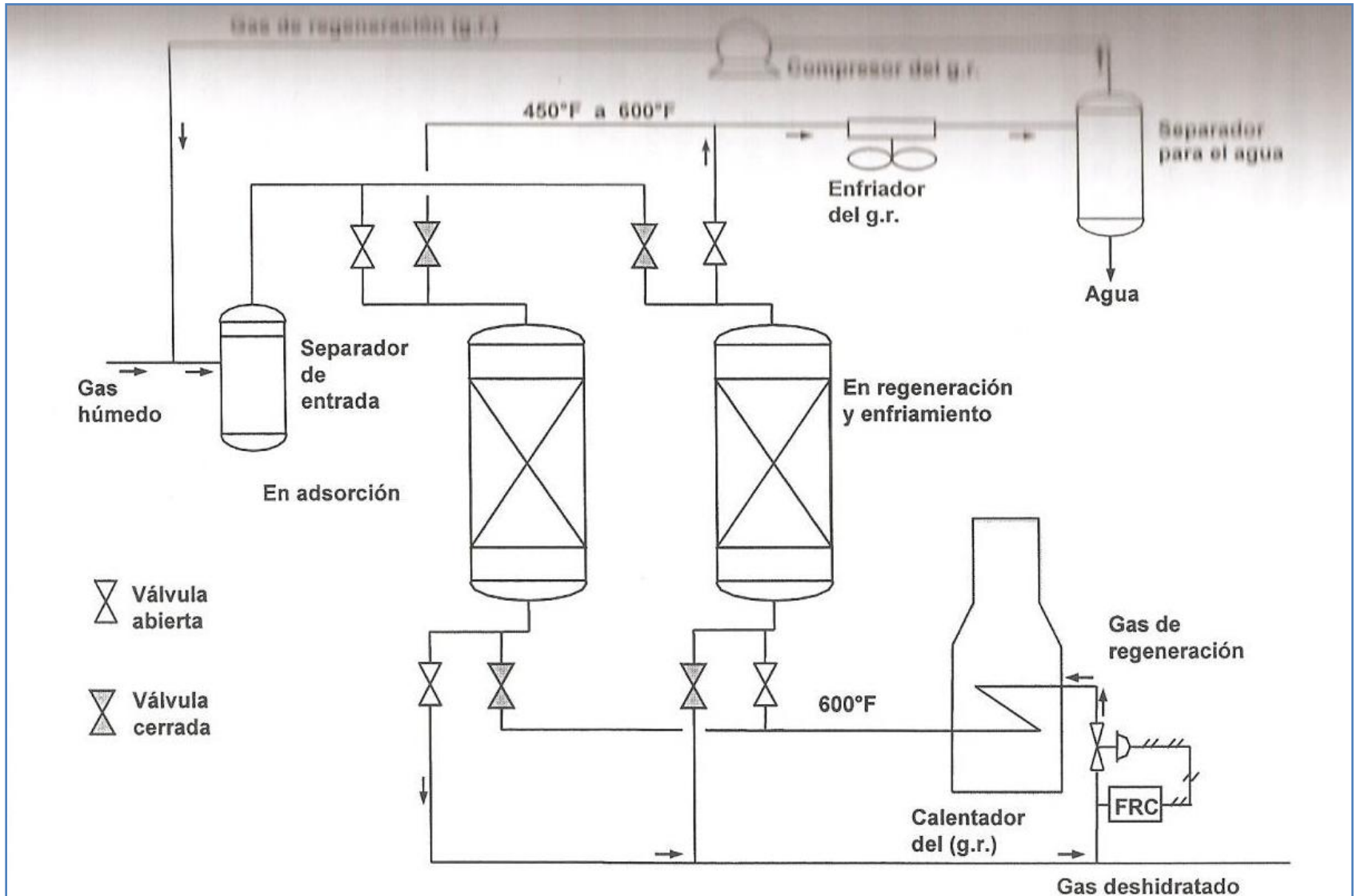


# DESHIDRATACIÓN

## ADSORCIÓN

- Alúmina Activada (Bauxita purificada)
- Sílica Gel
- Mallas Moleculares (silicato aluminio Álcali) (Mejor aceptación)

# DESHIDRATACIÓN





# DESHIDRATACIÓN

## ADSORCIÓN

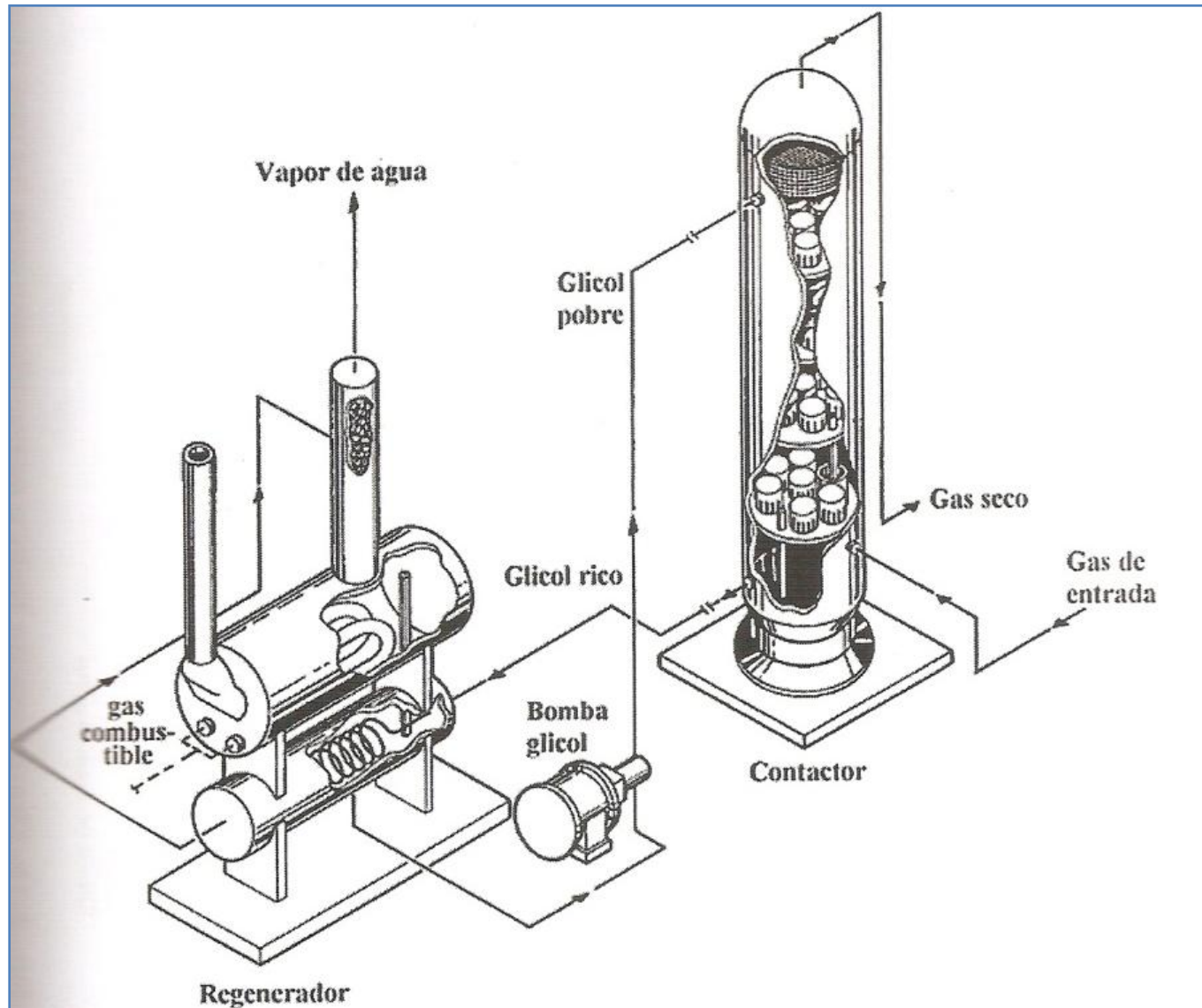
- **Alúmina activada/Bauxita activada:** 3-6 lbs agua/100 lbs desecante
- **Sílica Gel:** 5- 7.5 lbs agua/100 lbs desecante
- **Mallas Moleculares:** 22 lbs agua/100 lbs desecante

# DESHIDRATACIÓN

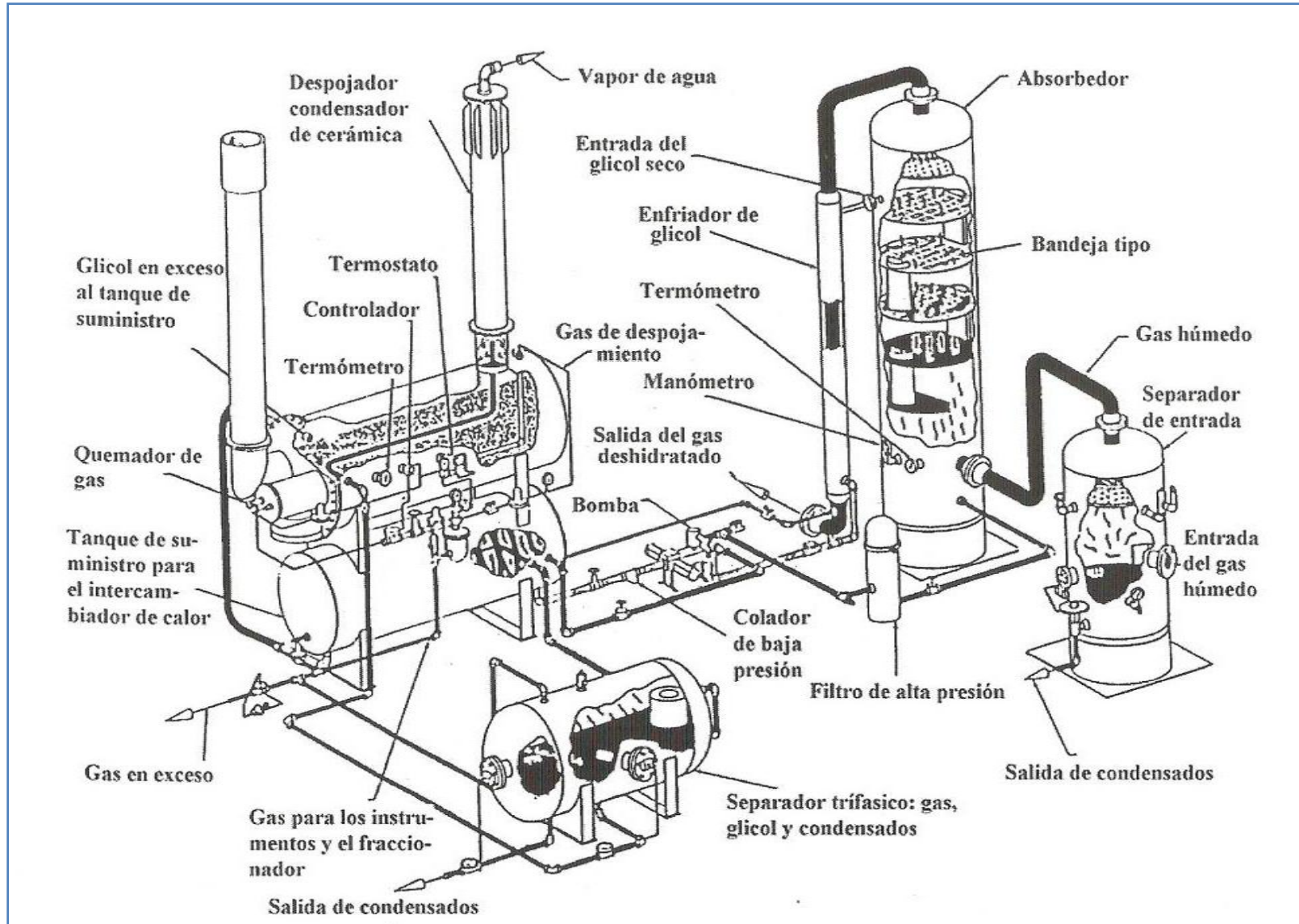
## ABSORCIÓN

- Glicoles: Etilenglicol. Dietilenglicol, Trietilenglicol (mayor eficiencia)

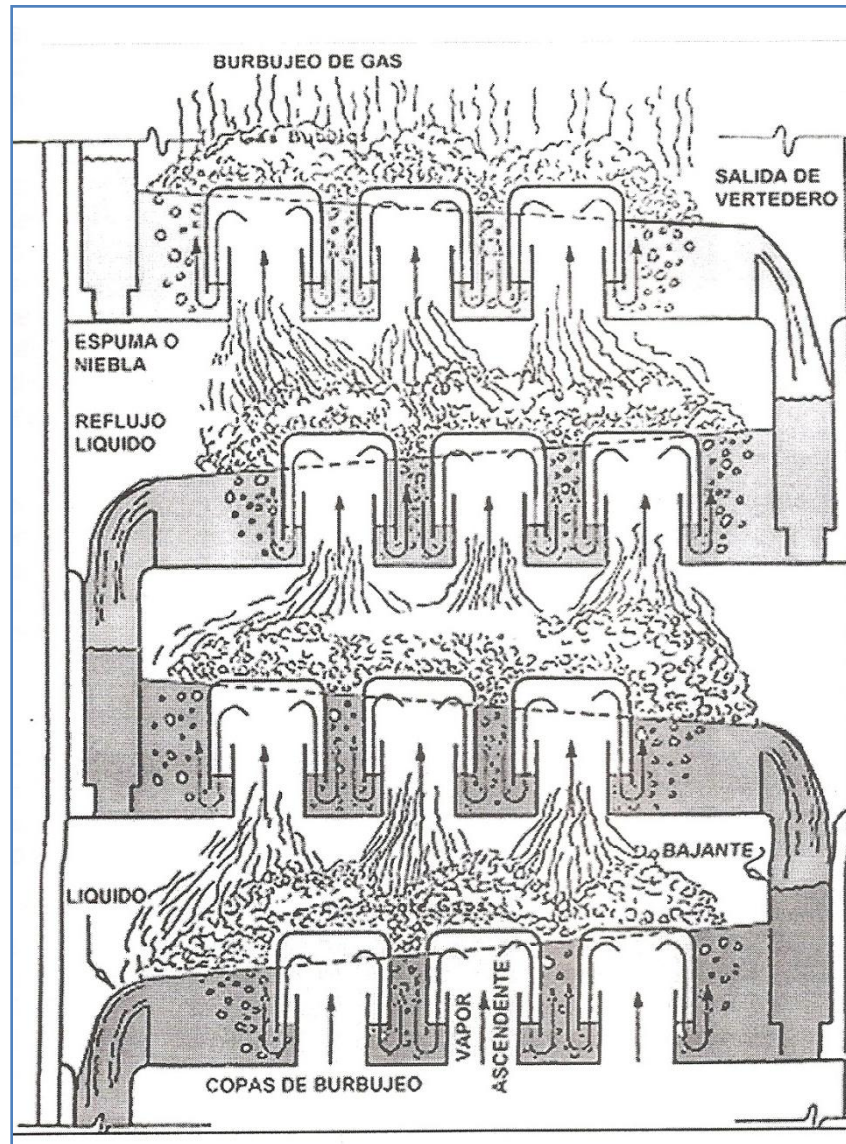
# DESHIDRATACIÓN



# DESHIDRATACIÓN



# DESHIDRATACIÓN

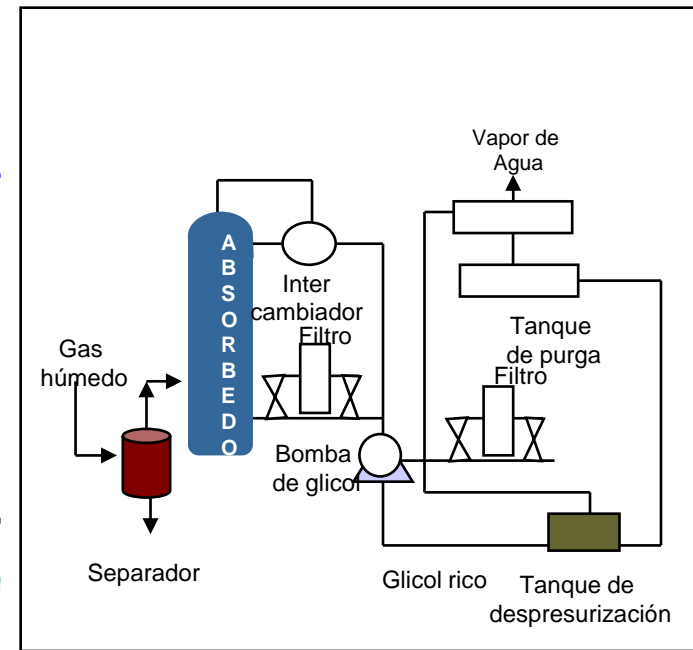


# DESHIDRATACIÓN

## LA DESHIDRATACIÓN

Los problemas de corrosión en las unidades de glicol pueden ser controlados mediante el chequeo ocasional del pH de la solución, estos valores deben ser mantenidos entre 6 y 8,5. **Para prevenir los problemas de corrosión es suficiente mantener el pH ligeramente alcalino.** Valores de pH por encima de 9 no son deseables por que pueden conducir a la formación de **emulsiones**.

Unos de los sitios críticos es el tope de la columna de regeneración del glicol, donde puede ocurrir condensación del vapor de agua, **el uso de monoetanolamina** en una dosificación de 0,25 lb./100 galones de glicol, **ha dado resultados satisfactorios para el control de la corrosión.**



**Esquema simplificado de una unidad de deshidratación con glicol.**