



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

'' ZARAGOZA ''

**CORROSION EN SISTEMAS DE RECOLECCION
Y TRANSPORTE DE GAS AMARGO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A

BENIGNO CARLOS ALONSO LEYA

MEXICO, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

C O N T E N I D O

	Página
1. INTRODUCCION.....	1
1.1 Fundamentación de la elección del tema.....	1
1.2 Planteamiento del problema.....	6
1.3 Objetivos.....	9
2. DESCRIPCION DEL FENOMENO.....	10
2.1 Análisis teórico de las condiciones de fractura.....	22
2.2 Factores que afectan la calidad del material en términos de condiciones ambientales.....	24
2.3 Influencia del H ₂ S sobre el CO ₂ y del CO ₂ sobre el H ₂ S cuando están en solución.....	32
2.4 Efecto de factores metalúrgicos sobre los fenómenos de corrosión...	36
3. CRITERIOS DE DISEÑO.....	47
3.1 Cálculos de diseño.....	49
3.2 Factores a controlar durante la operación.....	56
3.3 Consideraciones de diseño.....	57
3.3.1 Control del hidrato.....	60
3.3.2 Líneas de recolección con aislamiento.....	63
4. PROCESOS DE TRATAMIENTO DEL GAS EN SISTEMAS DE RECOLECCION MARINOS.....	66
4.1 Problemas ligados a la naturaleza del producto.....	67
4.2 Problemas ligados al medio ambiente marino.....	67
4.3 Criterios para las elecciones.....	68
4.4 Elección del tipo de tratamiento para el gas.....	70

	Página
4.4.1 Deshidratación.....	71
4.4.2 Endulzamiento.....	71
5. CRITERIOS PARA LA SELECCION DE MATERIA LES DE TUBERIA PARA SISTEMAS DE RECO- LECCION Y TRANSPORTE DE GAS AMARGO.....	83
5.1 Tipo de acero.....	87
5.2 Composición del acero.....	88
5.3 Tratamiento del acero.....	91
5.4 Especificaciones de material.....	92
6. INHIBIDORES DE CORROSION.....	94
6.1 Conceptos del mecanismo.....	95
6.2 Características principales de un inhibidor de corrosión.....	97
6.3 Clasificación de inhibidores.....	98
6.4 Métodos de aplicación.....	99
6.5 Selección de inhibidores.....	100
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	103
7.1 Conclusiones.....	103
7.2 Recomendaciones.....	105
8. ANEXOS.....	108
Anexo A. Desarrollo de una ecuación pa ra evaluar el pH de la fase condensada.....	108
9. INDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....	111
10. BIBLIOGRAFIA.....	113

1. INTRODUCCION

1.1 FUNDAMENTACION DE LA ELECCION DEL TEMA

En la actualidad, los sistemas de tubería son el medio más eficiente para el transporte de petróleo y gas que son las fuentes más importantes no sólo de energía, sino de materia prima para la industria. Sin embargo, las tuberías pueden fallar repentinamente como una consecuencia de la corrosión interna o externa.

Con el descubrimiento de los grandes yacimientos de petróleo y gas en México, las tuberías se han transformado en elementos clave para la economía del país, y con su crecimiento futuro, los kilómetros de tubería que, actualmente se estima, se construirán en México en los próximos 10 años, se muestran conjuntamente en las siguientes tres figuras (tablas 1, 2 y figura 1). Como se puede ver de estos datos, PEMEX se ha convertido en una fuerza mayor en la industria mundial del petróleo.

La responsabilidad de los ingenieros para el diseño y construcción de sistemas de tubería es muy grande, su ta-

rea es la de construir sistemas que sean eficientes, de bajo costo, fáciles de mantener, seguros, aceptables ecológicamente y construidos para durar varias décadas.

Esta tarea es exigente no sólo para los ingenieros de diseño sino para aquellos que suministran los materiales requeridos para cumplir con las más rígidas especificaciones.

Los dos problemas mayores de los sistemas de tuberías, involucran tanto su construcción como su comportamiento en operación.

TABLA 1

RESERVAS COMPROBADAS DE CRUDO Y GAS NATURAL POR PAIS

	C R U D O		G A S	
	Miles de millones de barriles	%	Miles de millones de pies cúbicos	%
Arabia Saudita	166	26	96	4
Kuwait	68	11	-	-
URSS	67	10	900	36
Iran	58	9	490	19
México*	31	5	61 ^a	2
Irak	31	5	-	-
Abu Dhabi	28	4	-	-
EUA	27	4	164	8
Libia	24	4	-	-
Venezuela	18	3	43	2
Otros países	124	19	453	18
Argelia	-	-	132	5
Canadá	-	-	86	3
Qatar	-	-	60	2
Países Bajos	-	-	60	2
T O T A L	642	100	2515	

FUENTE: Oil & Gas Journal.

*El potencial para petróleo y gas puede llegar a 200 mil millones de barriles equivalentes en petróleo.

^a61 Mil millones de pies cúbicos de gas es equivalente a 12 mil millones de barriles de petróleo.

TABLA 2

TUBERIA DE LATINOAMERICA - ACTUAL Y FUTURA
(en kilómetros)

	Actual	Futura	Total
México	4,400	2,400	6,800 ^a
Guatemala	-	360	360
Panamá	-	60	60
Sudamérica (en total)	3,325	19,732	23,057 ^b

FUENTE: Pipe Line Industry, noviembre 1980.

^a 6,800 km (4,700 km de tuberfa de gas y 2,100 km de tuberfa de productos y crudo).

^b Argentina - 6,624; Bolivia - 3,983; Brasil - 5,808; Colombia - 4,559; Chile - 941; Ecuador - 787; Venezuela - 355.

Como se puede observar de lo anterior, Latinoamérica tendrá gran importancia como proveedor mundial de petróleo y gas.

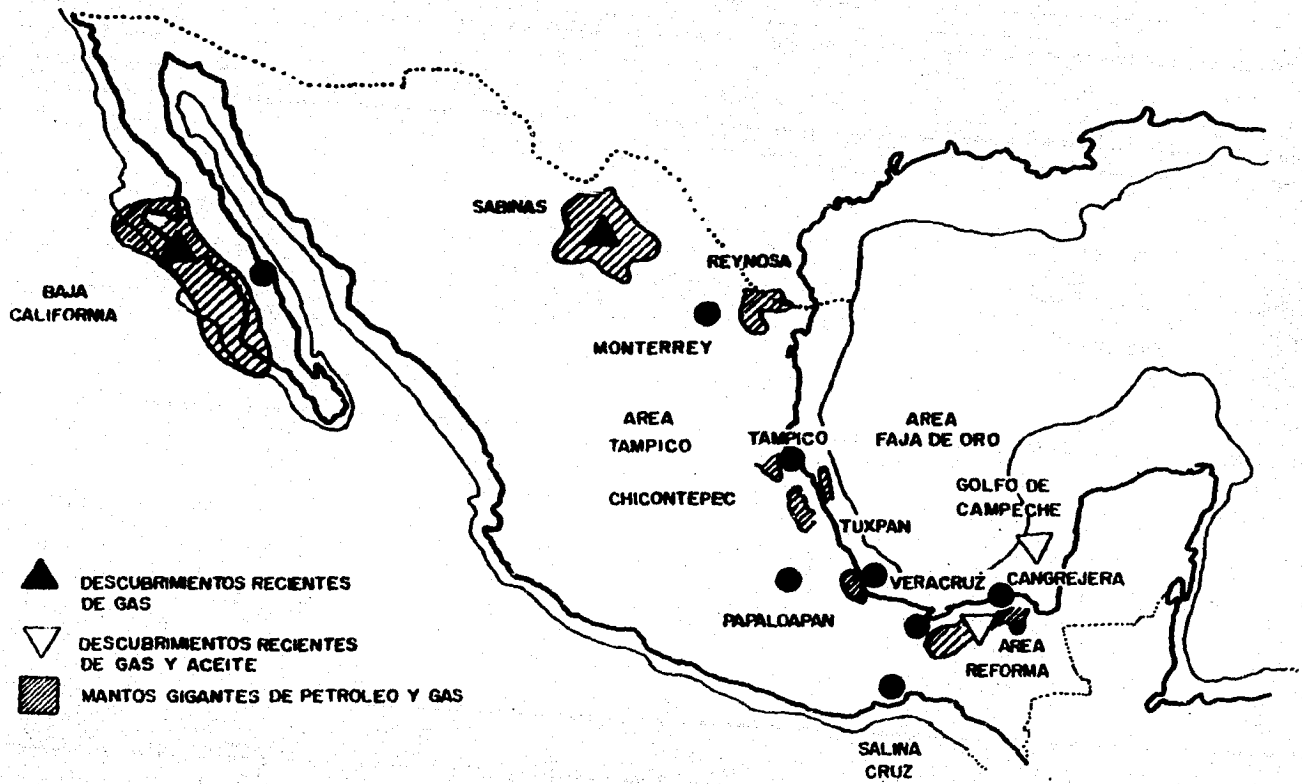


FIG. I MAPA PETROLERO DE MEXICO

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los programas de exploración para localizar nuevas fuentes de gas natural han involucrado en años recientes la perforación a mayores profundidades. Una gran parte del gas descubierto mediante estos programas, es gas amargo, es decir, gas que contiene cantidades significativas de $H_2S(g)$ y $CO_2(g)$. Los campos de producción de gas amargo generalmente están asociados con algunas cantidades de condensado y/o formación de agua producida con la corriente gaseosa.

Las corrientes de gas amargo son corrosivas al acero de la tubería en presencia de agua líquida y altamente tóxicas, éstas deben ser recolectadas y transportadas de los campos de gas a las plantas de tratamiento para procesar y producir gas de calidad comercial.

La vida útil del equipo en la industria del petróleo se acorta a menudo como un resultado del ataque al acero por el H_2S y CO_2 contenidos en las corrientes y que ocasionan fenómenos de corrosión homogénea con la consecuente pérdida de espesor y de corrosión localizada que ocasiona agrietamiento del material. Uno de los grandes problemas para llevar a cabo una adecuada selección de material y diseño de este tipo de instalaciones es el de evaluar la agresividad de las corrientes de gas amargo por medio del cono-

cimiento del grado de acidez o pH de la fase condensada, en función de las cantidades de H_2S y CO_2 , presión y temperatura de las corrientes de gas. En los últimos años se han tenido grandes adelantos en la detección y control del fenómeno, sin embargo, para efectos prácticos es casi imposible eliminar tal corrosión y el secreto efectivo de la ingeniería en este campo radica más en su control que en su eliminación.

A final de cuentas el principal problema no es la corrosión homogénea sino la corrosión localizada, dado que, la velocidad de propagación de las grietas es tan grande que no puede ser explicado por un proceso de disolución anódica.

El ingeniero que trabaja con este tipo de fluidos necesita saber dónde empezar y tener un conocimiento básico para reconocer este tipo de corrosión, cómo se produce, cómo impedir su severidad, qué herramientas son necesarias, técnicas de inspección, variables de diseño que afectan a la corrosión, selección de materiales, y la forma de interpretar y aplicar la información del problema corrosivo, así como saber dónde obtener ayuda.

Los paros en los sistemas de distribución y recolección de gas amargo pueden ocurrir y ocurren como un resulta

do de la corrosión provocando gastos directos e indirectos de aspectos económico y humano.

Dentro de los aspectos económicos tenemos:

- a) Paros de producción.
- b) Reposición de líneas y equipo.
- c) Coeficientes de sobrediseño para soportar la corrosión.
- d) Mantenimiento preventivo, como la aplicación de recubrimientos o inhibidores.

Dentro de los aspectos humanos y sociales tenemos:

- a) La seguridad, ya que las fallas violentas pueden producir incendios, explosiones e intoxicaciones.
- b) Condiciones insalubres, por ejemplo, contaminación del ambiente.

Naturalmente estos aspectos sociales, humanos y económicos como consecuencia de la corrosión en sistemas de recolección y distribución de gas amargo, de una manera u otra afectan los procesos productivos; así pues, se puede ver que hay muchas razones para el control de dicho fenómeno.

1.3 OBJETIVOS

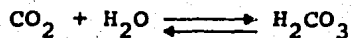
- Conocer los fenómenos corrosivos que tienen lugar en los sistemas de recolección y transporte de gas amargo.
- Definir las bases y el criterio de selección del material para tubería.
- Conocer y comparar las diferentes técnicas utilizadas actualmente para prevenir la corrosión por H_2S y CO_2 .
- Conocer los problemas que presenta el diseño de un sistema de recolección y transporte de gas amargo proveniente de los pozos petroleros.
- Dejar la pauta para posteriores estudios a nivel experimental, los cuales servirán para aclarar muchos puntos oscuros que aún existen en este campo.

2. DESCRIPCION DEL FENOMENO

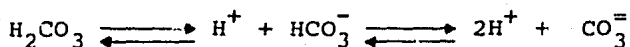
La presencia de una fase acuosa dentro de las tuberías que manejan gas con cantidades significativas de H_2S y CO_2 provoca dos formas de ataque al acero convencional o de baja aleación, conocidos como corrosión homogénea y corrosión localizada.

a) Corrosión homogénea. Este tipo de fenómeno ocasiona pérdida de peso y espesor al material metálico como consecuencia de diferentes reacciones entre la superficie metálica y los iones disueltos, además, como el CO_2 es más ácido que el H_2S , podemos suponer que el pH de la fase condensada es esencialmente gobernado por la presión parcial del CO_2 , en caso de encontrarse éste en mayor proporción, el mecanismo de corrosión causada por CO_2 puede ser descrito como sigue:

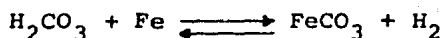
1. El CO_2 se disuelve en el agua y forma ácido carbónico de acuerdo a la siguiente reacción:



2. El ácido carbónico se disocia parcialmente en iones hidrógeno y iones carbonato.



3. El ácido reacciona con el hierro del acero de la tubería para formar carbonato ferroso.

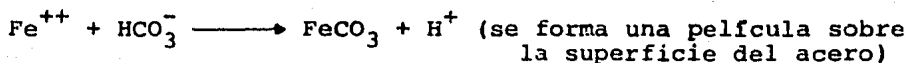
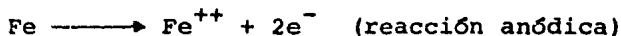


Las reacciones catódicas son:



La reacción catódica no es la reducción de los iones hidrógeno (H^+), sino la reducción directa de las moléculas de ácido carbónico. Hay que resaltar el hecho de la alta velocidad de corrosión que ocasiona este ácido en comparación con otros ácidos inorgánicos de la misma especie.

Las reacciones en la parte anódica son las siguientes:



Los factores que afectan la velocidad de corrosión son:

1. Presión parcial del CO_2
2. Temperatura
3. Composición y condiciones de la superficie del metal.

4. Condiciones de flujo
5. Esfuerzos mecánicos en la superficie de la tubería
6. Presencia de partículas sólidas en la corriente de gas

Los factores más importantes son el (1) y el (2). Los factores del (3) al (6) son de menor importancia, debido a que estos reflejan los daños mecánicos ocasionados por el carbonato ferroso. Para hacer un estimado de la velocidad de corrosión y poder determinar la tolerancia de corrosión adicional al espesor por presión, Woard y Williams desarrollaron la siguiente expresión:

$$\log V = 7.96 - \frac{2.32 \cdot 10^{-3}}{T + 273} - 5.55 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.67 \log P_{\text{CO}_2} \quad \dots (1)$$

V = velocidad de corrosión, mm/año

T = temperatura del sistema, °C

P_{CO_2} = presión parcial del CO_2 , atm

Las velocidades de corrosión para diferentes presiones parciales de CO_2 calculadas a partir de la ecuación (1) se presentan en la figura 2; de esta figura se pueden apreciar las altas velocidades de corrosión a temperaturas y presiones parciales moderadas.

Muchas mediciones efectuadas en tuberías que han es-

VELOCIDAD DE
CORROSION mm/año

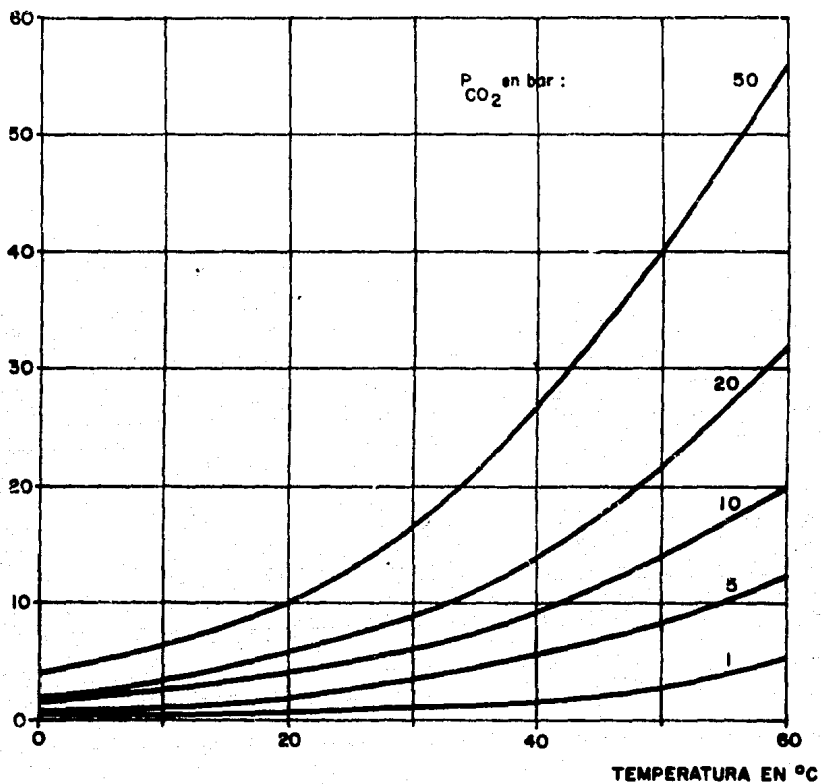
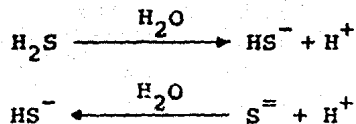


FIG. 2 VELOCIDAD DE CORROSION EN ACERO AL CARBON POR PRESENCIA DE CO₂ (SOLUCIONES ACUOSAS).

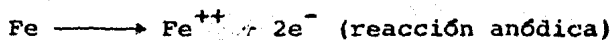
tado en operación durante largo tiempo confirman la veracidad de la ecuación (1), sin embargo, a temperaturas mayores de 70°C (158°F), las velocidades de corrosión que predice la ecuación (1) son mayores a las observadas en la práctica, esto puede deberse a la formación de una película protectora sobre la superficie del metal.

Otra forma de corrosión homogénea es la causada por la formación de sulfuro ferroso sobre la superficie del acero como consecuencia de la disolución del H₂S en la fase condensada, de acuerdo a las siguientes reacciones:

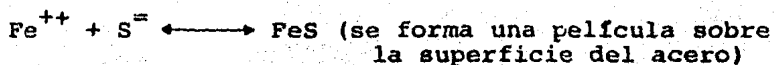
1. El H₂S se disocia en el agua en dos diferentes etapas:



2. La fuente de electrones para la reducción de los iones hidrógeno surgen de la siguiente reacción:



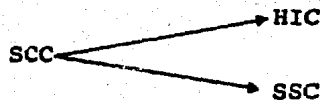
Por lo tanto:



Esta reacción ocasiona al igual que la formación de

carbonato ferroso la pérdida de material y espesor en la tubería.

b) Corrosión localizada. Este tipo de fenómeno es conocido como falla por corrosión en presencia de sulfuros, abreviada como SCC (Sulfide Corrosion Cracking), que a su vez se clasifica en falla por inducción de hidrógeno (HIC; "Hydrogen Induced Cracking") y falla bajo esfuerzo en presencia de sulfuros (SSC, "Sulfide Stress Cracking").

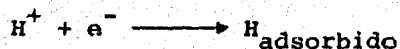


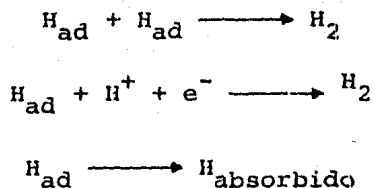
Corrosión localizada

Este tipo de corrosión está íntimamente ligado con el mecanismo de la corrosión uniforme, pues el daño de la corrosión localizada es ocasionado por la generación de hidrógeno atómico y la interacción de éste con la superficie del metal.

La cantidad de hidrógeno absorbido dentro del metal está determinada por las velocidades de varias reacciones parciales que determinan la evolución del hidrógeno en la superficie del material.

La reacción catódica es un proceso de varias etapas:





Los electrones requeridos para la reducción de los iones hidrógeno se generan a partir de la oxidación del hierro del acero de la tubería, lo que representa la reacción anódica.

El H_2S interfiere con las reacciones parciales de tal forma que impide la formación de hidrógeno molecular y además incrementa la cantidad de átomos adsorbidos y absorbidos. Esta característica especial del H_2S de incrementar la cantidad de absorción de hidrógeno dentro del acero, provoca la falla.

b.1) Falla por inducción de hidrógeno (HIC). Este tipo de corrosión es característica por ocasionar ampollamiento sobre la superficie metálica aún en ausencia de esfuerzos externos de tensión, el proceso de este fenómeno es representado en la figura 3.

Este tipo de falla es un resultado de la recombinación del hidrógeno atómico absorbido en el metal, el cual genera hidrógeno molecular en defectos microscópicos de la

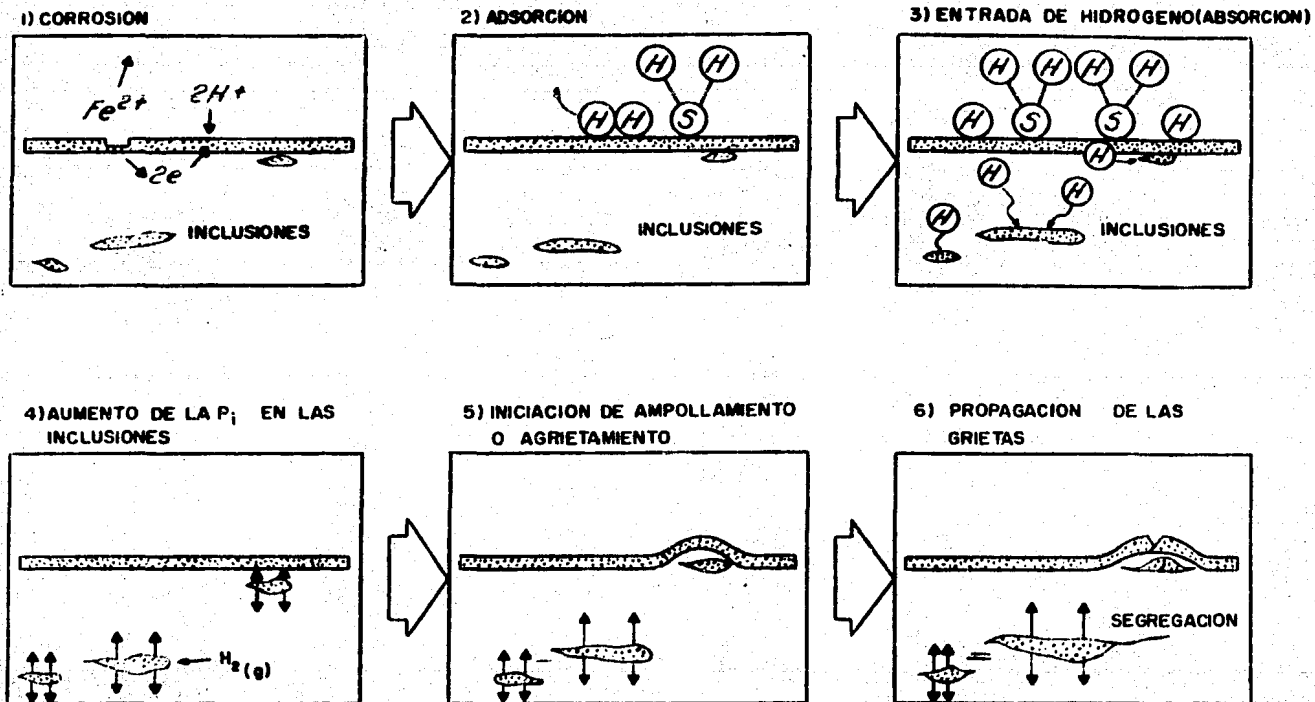


FIG. 3 MECANISMO DE LA INDUCCION DE HIDROGENO (HIC).

red o bien en inclusiones no metálicas, generando elevadas presiones internas con la consecuente generación de esfuerzos cortantes en la punta de la grieta, lo que ocasiona su crecimiento. Cuando el hidrógeno se encuentra disuelto en la red cristalina en cantidades sobrecríticas, la propagación de la grieta ocurre aún a niveles de esfuerzo mucho menores a los del punto de cedencia del material.

Las grietas en el interior del material son asociadas con inclusiones no metálicas, o bien con deshomogeneidad estructural de la red, esta falta de homogeneidad es generada por la formación de microestructuras de martensita y bainita no templada, en las cuales se aloja el hidrógeno y da lugar a la formación de grietas paralelas a la superficie del material, éstas pueden llegar a unirse entre sí y formar lo que se conoce como falla en escalón; la unión entre las grietas para formar el escalón surge como consecuencia de esfuerzos cortantes generados internamente.

Los factores que determinan el número y tamaño de las grietas son:

1. Cantidad de hidrógeno absorbido
2. Número, tamaño y forma de las inclusiones no metálicas como sulfuro de manganeso
3. Presencia de microestructuras, tales como martensita o bainita no templada.

b.2) Falla bajo esfuerzo en presencia de sulfuros.

Este tipo de falla ocurre en lugares en que el material se encuentra sujeto a esfuerzos externos; las grietas se desarrollan de manera normal a la dirección del esfuerzo y éstas pueden asociarse con fallas longitudinales y con microestructuras de alta dureza como martensita y bainita (ver figura 4); los factores que determinan la formación de este tipo de grietas son:

1. Cantidad de hidrógeno absorbido
2. Temperatura
3. Estado de esfuerzos de tensión en la tubería
4. Resistencia o dureza del material

Hay varias teorías sobre el ataque por hidrógeno que ocasiona fragilización del material:

1. El hidrógeno atómico difunde y forma hidrógeno molecular en algunos defectos estructurales de la red cristalina causando elevadas presiones internas;
2. El hidrógeno absorbido reduce la energía de superficie y facilita la propagación de la grieta;
3. El hidrógeno reduce las fuerzas de cohesión interatómicas;
4. El hidrógeno promueve la deformación plástica lo-

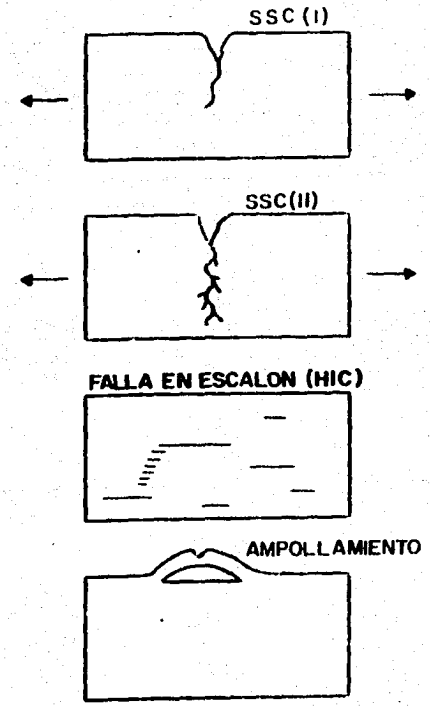
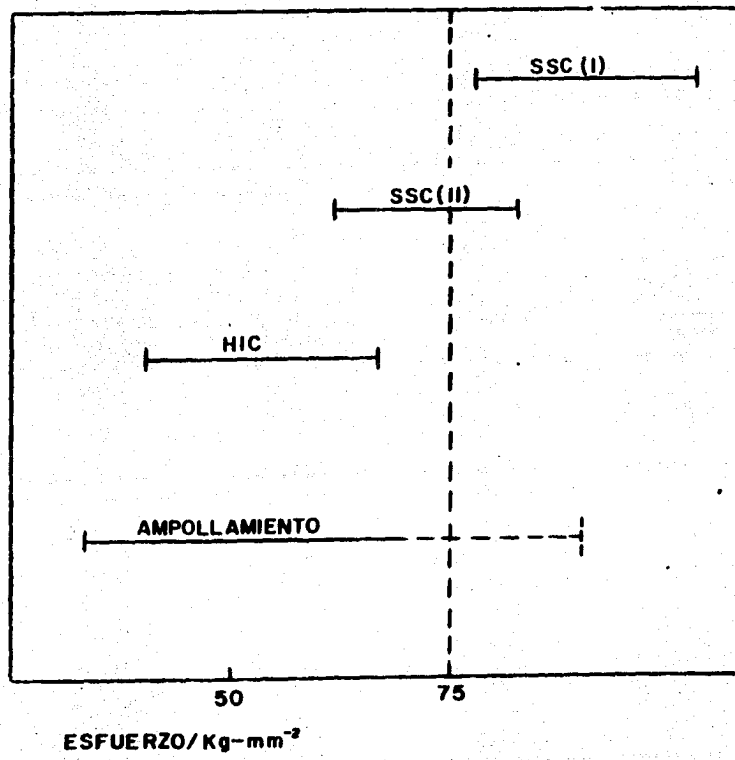


FIG. 4 FALLAS POR HIDROGENO.

cal, facilitando así la nucleación de la grieta.

El primer mecanismo es aplicable únicamente en algunas condiciones particulares, por ejemplo, soluciones sobresaturadas de H_2S y CO_2 que dan lugar a una gran disociación molecular con la consiguiente aparición de una gran cantidad de iones hidrógeno. Recientemente, muchos trabajos de investigación apoyan el tercer mecanismo y se argumenta que la reducción de energía de superficie por el hidrógeno (segundo mecanismo), ocurre pero no es una condición suficiente para la fragilización por hidrógeno. Heady² reevaluó el tercer mecanismo y considera que la teoría es aceptable.

Todos los mecanismos anteriores consideran que la nucleación y la propagación de la grieta es debido al proceso de decohesión de las caras atómicas bajo la acción de esfuerzos normales. Por el contrario, Beachem^{3,4} sugiere que la presencia de una suficiente concentración de hidrógeno disuelto en la red cristalina justamente delante de uno de los dos extremos de la grieta promueve esta última, sin importar el proceso de deformación permitido por la microestructura, esto es, el hidrógeno favorece la plasticidad y esta misma favorece la entrada de hidrógeno a la región crítica o de fractura. Este mecanismo está soportado básicamente por la presencia de plasticidad sobre la superficie de la fractura.

2.1 ANALISIS TEORICO DE LAS CONDICIONES DE FRACTURA

Desde el punto de vista de enlaces atómicos la falla ocurre cuando se rompen dichos enlaces entre dos átomos contiguos creándose dos superficies nuevas.

A nivel microscópico, la falla se puede considerar como el paso de una grieta a través de una región del material, lo cual produce la creación de dos caras nuevas que se separan al avanzar dicha grieta. De acuerdo con la separación de las caras y la aplicación del esfuerzo respecto de éstas, el avance de la grieta se puede clasificar en varias formas, como se ilustra en la figura 5.

La clasificación queda dada por tres categorías:

Modo I. El esfuerzo de tensión principal actúa normal a las caras de la grieta, paralelo al eje "Y", tanto en condiciones de deformación plana como de esfuerzo plano.

Modo II. El esfuerzo cortante principal se manifiesta sobre las caras del material paralelo al eje "X", produciendo un deslizamiento relativo a las caras, sea en condiciones de esfuerzo o de deformación de planos.

Modo III. El esfuerzo cortante principal actúa normal al plano "X" "Y", en el sentido del eje "Z" paralelo a

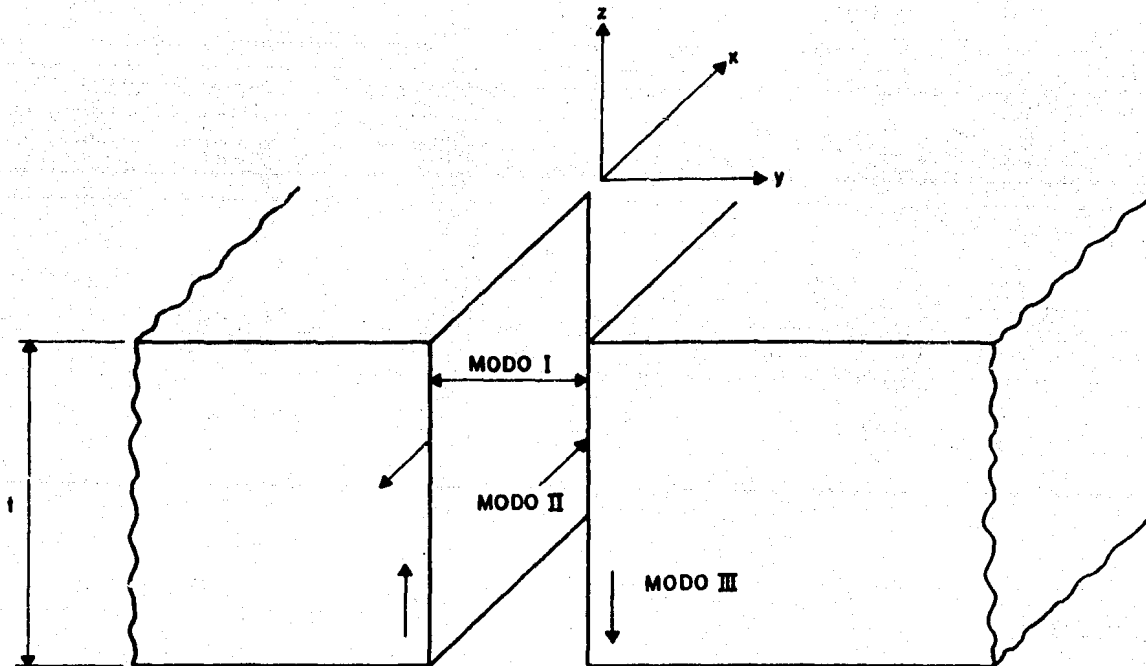


FIG. 5 FORMAS DE SEPARACION DE UNA GRIETA

las caras del material. Este tipo de deformación también se designa como deformación antiplana.

La forma de separación predominante será aquella que requiera la menor cantidad de deformación local en el fondo de la grieta para que ésta avance.

Para caracterizar el avance de una grieta debe contarse con un criterio similar para considerar su formación. A nivel atómico parece evidente que la fractura se llevará a cabo cuando el esfuerzo aplicado alcance o sobrepase el valor de la resistencia teórica cohesiva.

2.2 FACTORES QUE AFECTAN LA CALIDAD DEL MATERIAL EN TERMINOS DE CONDICIONES AMBIENTALES

La presión parcial del sulfuro de hidrógeno y del bióxido de carbono es uno de los factores determinantes para producir el fenómeno de corrosión, influye en la difusión del hidrógeno a través de la red cristalina del metal y en el pH de la fase condensada; ésto está determinado por la solubilidad del sulfuro de hidrógeno y del bióxido de carbono en el agua a la presión y temperatura del sistema.

- a) Presión parcial. Esta variable es determinada por la concentración de H_2S en el gas y la presión de operación del sistema (ver figura 6).

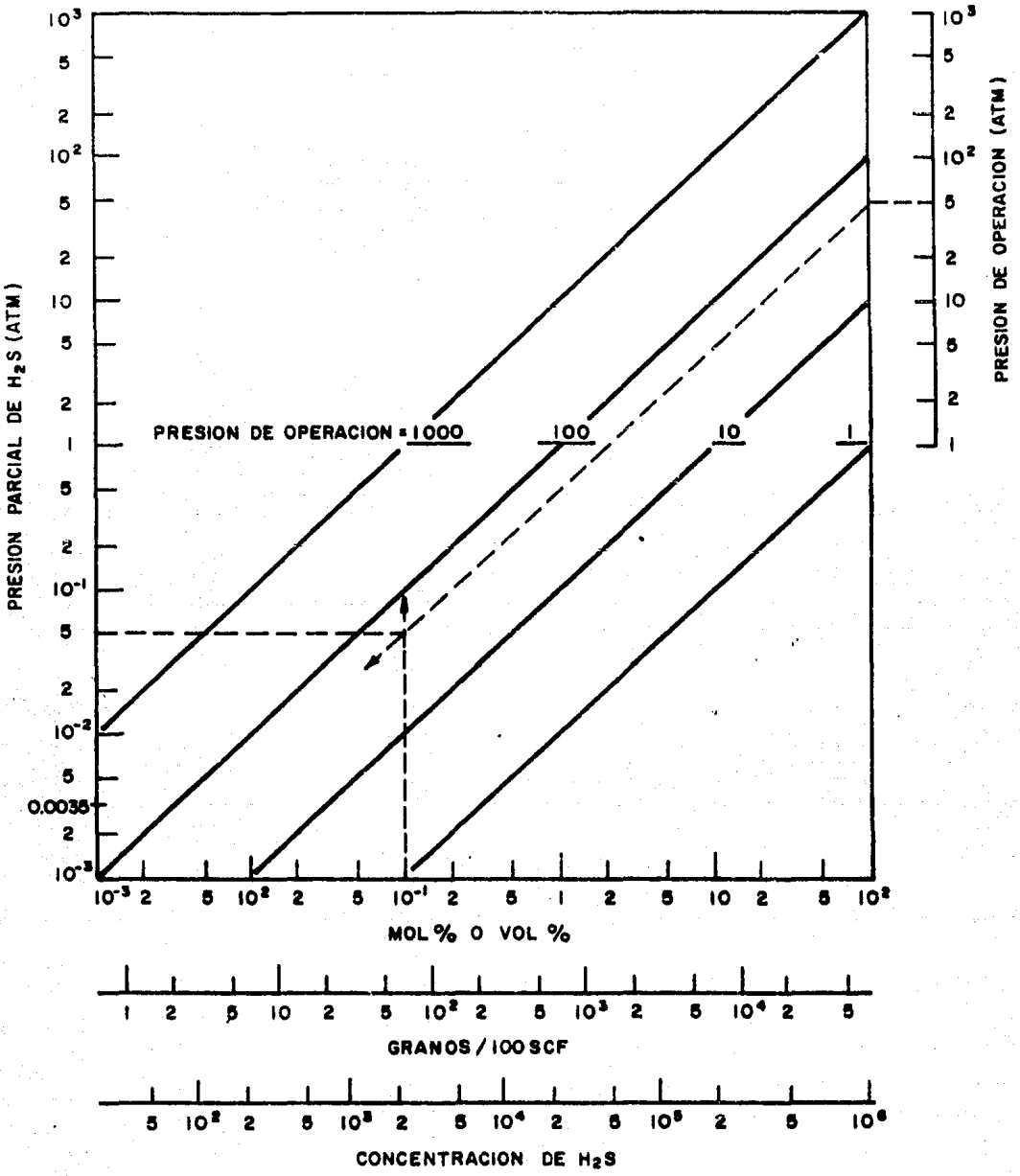


FIG.6 RELACION ENTRE PRESION TOTAL Y PRESION PARCIAL DE H₂S

La Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE) especifica en su estándar MR-01-75 Rev. 1980, que los gases que contienen H_2S tal que su presión parcial es mayor de 0.0035 atm (0.05 psia) son amargos.

- b) pH de la fase condensada. La agresividad del gas amargo es una consecuencia de la formación de una fase acuosa dentro de la tubería de transporte, esta fase acuosa actúa como disolvente del bióxido de carbono y del sulfuro de hidrógeno; en función de la cantidad de estos gases que se encuentre disuelta en la fase acuosa estará el pH.

El grado de solubilidad depende de la naturaleza del gas y del disolvente, la presión y la temperatura.

Frecuentemente, la semejanza entre el soluto y el disolvente conducen a una solubilidad más alta, como lo evidencia el hecho de que los vapores de hidrocarburos se disuelven más fácilmente en hidrocarburos y otros solventes orgánicos que en el agua. Sin embargo, la semejanza química no constituye aún un criterio infalible de solubilidad.

El efecto de la presión en la solubilidad de un gas dado, en un líquido particular, a temperatura constante, se

puede obtener fácilmente invirtiendo el proceso; en efecto, consideremos el gas como un soluto que vaporiza hasta establecer una presión de vapor sobre la solución. En estas condiciones aplica la ecuación siguiente:

$$\frac{f_2(g)}{a_2} = K$$

Donde $F_2(g)$ es la fugacidad del gas sobre la solución y a_2 es la actividad de dicho gas en la solución. Si la fase de gas y la solución se comportan idealmente, entonces, $F_2(g) = P_2$; $a_2 = N_2$ y la ecuación anterior se transforma en:

$$\frac{P_2}{N_2} = K''$$

P_2 = presión parcial del gas en la mezcla

$$N_2 = K' P_2$$

6

$$P_2 = K' N_2$$

N_2 = fracción molar del gas en la mezcla

Esta ecuación representa la Ley de Henry, que establece que a temperatura constante la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión del gas sobre el líquido. El factor de proporcionalidad "K" es la constante de la Ley de Henry. Su magnitud depende de la

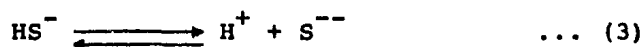
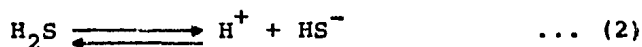
naturaleza del gas y el disolvente, temperatura y unidades en que se expresa P_2 .

Cuando varios gases se disuelven simultáneamente en un disolvente, la ecuación que representa la Ley de Henry es válida para cada gas independientemente. Por lo tanto, es posible establecer que la solubilidad de cada gas en una mezcla de ellos es directamente proporcional a su presión parcial en la mezcla.

La estricta aplicación de la Ley de Henry se limita a presiones bajas. A presiones elevadas la ley es menos exacta ya que las constantes de proporcionalidad presentan una variación considerable.

Generalmente, cuanto mayor es la temperatura y menor la presión, más exactamente se cumple. Además, la ley establecida antes, no es aplicable cuando los gases disueltos reaccionan con el disolvente, o bien, se "ionizan". Cuando la ionización es completa, la ley no se cumple de ninguna manera. Las desviaciones en el caso de reacción química y de disociación parcial se comprenden y corrigen fácilmente; considerando las restricciones planteadas si tenemos en cuenta que la Ley de Henry es aplicable a la concentración en solución de las mismas especies moleculares, como existen en la fase de gas y no a la concentración total en solución. Así,

cuando el sulfuro de hidrógeno se disuelve en el agua, tiene lugar la ionización del ácido diprótico de manera escalonada, cada etapa tiene su propia constante de ionización.



El grado de ionización disminuye en cada etapa sucesiva. La constante de ionización de cada etapa se formula de la siguiente manera:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad \dots (4)$$

$$K_2' = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{--}]}{[\text{HS}^-]} = 1.2 \cdot 10^{-13} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad \dots (5)$$

Puesto que la segunda ionización es extremadamente débil como indica el pequeño valor numérico de la constante de la ecuación (5), no contribuye de forma apreciable a la concentración total del ión hidrógeno en la disolución; desde un punto de vista práctico, $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$, teniendo esto en cuenta, la ecuación (5) queda:

$$[\text{S}^{--}] = 1.2 \cdot 10^{-13} \quad \dots (6)$$

Simplificando la ecuación (4):

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$[H^+]^2 = K_2 [H_2S]$$

$$[H^+] = \sqrt{K_2 [H_2S]} \quad \dots (7)$$

$[H_2S]$: es la cantidad de H_2S que ha pasado de la fase gas a la fase líquida.

De acuerdo a la Ley de Henry tenemos:

$$X_{H_2S} = \frac{1}{H} P_{H_2S}$$

P_{H_2S} = presión parcial de H_2S

H = Cte. de Henry del sistema H_2S - Agua

Por lo tanto, la ecuación (7) se transforma en:

$$[H^+] = \sqrt{K_2 \frac{1}{H} P_{H_2S}}$$

Sin embargo, como se analizó anteriormente, la Ley de Henry no se cumple satisfactoriamente para el H_2S y el CO_2 , esto con mayor razón a presiones elevadas como las que se manejan en los gasoductos; sin embargo, para el sistema: metano (lo podemos suponer como gas natural) - H_2S - CO_2 - H_2O ; Froning, Jacoby y Richards⁶ reportan las constantes de equilibrio desde presión atmosférica hasta 1014 psia y de 85 a 115°F; estas constantes están representadas por las siguientes ecuaciones:

$$K_{\text{metano}} = 306,000/P + 2.19 T + 3910 T/P - 145.0 \text{ AG} - 121.6R$$

... (8)

$$K_{\text{CO}_2} = -3500/P + 0.12 T + 360.0 T/P + 8.3 \text{ AG} - 5825 R/P \dots (9)$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 4.53 - 1087/P + 110.0 T/P + 4.65 \text{ AG} \dots (10)$$

K = fracción mol en la fase gas/fracción mol en la fase líquida (Y/X)

P = presión del sistema, psia

T = temperatura del sistema, °F

AG = fracción mol de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ en la fase gaseosa

R = fracción mol de $\text{H}_2\text{S}/\text{AG}$

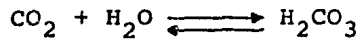
Así pues, tomando en cuenta las ecuaciones anteriores, podemos hacer un mejor desarrollo para evaluar la cantidad de iones hidrógeno existentes en la solución como consecuencia de la solubilidad del $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ y el $\text{CO}_2(\text{g})$ a la temperatura y presión del sistema.

De acuerdo al desarrollo que se presenta en el anexo A, se llega a las siguientes expresiones para la concentración de iones hidrógeno debido al H_2S y al CO_2 en la fase acuosa:

Para el H_2S :

$$[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{S}} = \sqrt{K_2 \left[\frac{Y_{\text{H}_2\text{S}} \text{H}_2\text{O}}{P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2\text{S}} \left(1 - \frac{Y_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} - \frac{Y_{\text{CO}_2}}{K_{\text{CO}_2}} \right)} \right]} \dots (11)$$

Para el CO_2 :



La constante de ionización es:

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.6 \cdot 10^{-7} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

Por lo tanto

$$[\text{H}^+]_{\text{CO}_2} = \sqrt{K_3 \left[\frac{y_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{y_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} - \frac{y_{\text{CO}_2}}{K_{\text{CO}_2}} \right)} \right]} \quad \dots (12)$$

Finalmente, la expresión para evaluar el pH de la fase condensada en líneas de transporte de gas amargo es:

$$\text{pH}_{\text{sol}} = -\log ([\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{S}} + [\text{H}^+]_{\text{CO}_2}) \quad \dots (13)$$

2.3 INFLUENCIA DEL H_2S SOBRE EL CO_2 Y DEL CO_2 SOBRE EL H_2S CUANDO ESTAN EN SOLUCION

Las ecuaciones (11) y (12) son aplicables para el sistema metano- CO_2 - H_2O -Agua, por lo tanto, con estas expresiones

siones podemos predecir la variación en la contribución de iones hidrógeno por la presencia de H_2S y CO_2 en el sistema.

Si se desvía un poco la atención hacia el desarrollo que se hace en el anexo A, se puede observar que utilizando las soluciones de las constantes de equilibrio se puede determinar la cantidad de H_2S y CO_2 que ha pasado de la fase gas a la fase acuosa condensada, es decir, se puede evaluar la solubilidad de estos gases cuando uno de ellos se encuentra en presencia del otro; para efectuar estos cálculos se lleva a cabo lo siguiente:

1. Fijar la presión y temperatura del sistema.
2. Fijar las concentraciones (fracciones mol) de H_2S y CO_2 en el gas.
3. Evaluar las constantes de equilibrio de H_2S y CO_2 .
4. Evaluar las concentraciones (fracciones mol) de H_2S y CO_2 en la fase acuosa condensada.
5. Evaluar la cantidad de iones hidrógeno generados por la ionización del H_2S y el CO_2 .
6. Evaluar el pH de la fase condensada.

Para esto, se seleccionaron tres niveles de presión y temperatura así como cinco niveles de concentración en la fase gaseosa, los valores son los siguientes:

Presión:	a) 1014 psia	Temperatura:	a) 115°F
	b) 760 psia		b) 86°F
	c) 500 psia		c) 68°F
Y_{CO_2} :	a) 0.005	Y_{H_2S} :	a) 0.005
	b) 0.010		b) 0.010
	c) 0.015		c) 0.015
	d) 0.020		d) 0.020
	e) 0.025		e) 0.025

Para visualizar claramente el comportamiento del sistema, se muestra en la tabla 3 los resultados obtenidos a una presión de 1014 psia con todos los niveles de temperatura y concentración.

De estos resultados se puede observar que si aumentamos la concentración de CO_2 en el gas y mantenemos la del H_2S constante, la concentración de CO_2 aumenta proporcionalmente en el líquido y la del H_2S se mantiene constante tanto en la fase líquida como en la fase gas, sin embargo, si aumentamos la concentración de H_2S en el gas y la de CO_2 se mantiene constante en el gas, la concentración de CO_2 en el líquido se incrementa gradualmente y la de H_2S aumenta proporcionalmente conforme aumenta en el gas, es decir, la solubilidad del CO_2 se incrementa cuando la cantidad de H_2S es mayor en el gas, cabe señalar que el CO_2 tiene mayor in-

P (psia)	T (°F)	Y _{CO₂}	Y _{H₂S}	P _{CO₂} (psia)	P _{H₂S} (psia)	K _{CO₂}	K _{H₂S}	X _{CO₂}	X _{H₂S}	[H ⁺] _{H₂S}	[H ⁺] _{CO₂}	pH	
1014	115	0.005	0.005	5.07	5.07	48.38	15.98	0.00010	0.00031	1.31871 * 10 ⁻⁶	1.62549 * 10 ⁻⁶	5.53	
		0.010		10.14	5.07	49.38	16.00	0.00020	0.00031	1.31796 " "	2.27551 " "	5.44	
		0.015		15.21		49.90	16.02	0.00030	0.00031	1.31720 " "	2.77250 " "	5.38	
		0.020		20.28		50.23	16.04	0.00040	0.00031	1.31644 " "	3.19103 " "	5.34	
		0.025		25.35		50.46	16.07	0.00050	0.00031	1.31527 " "	3.59971 " "	5.31	
		0.005	0.005	5.07	5.07	48.38	15.98	0.00010	0.00031	1.31871 * 10 ⁻⁶	1.62549 * 10 ⁻⁶	5.53	
		0.010		10.14		47.47	16.00	0.00011	0.00062	1.86407 " "	1.64126 " "	5.45	
		0.015		15.21		47.03	16.02	0.00011	0.00094	2.28194 " "	1.64917 " "	5.40	
		0.020		20.28		46.78	16.05	0.00011	0.00125	2.63291 " "	1.65383 " "	5.36	
		0.025		25.35		46.63	16.07	0.00011	0.00156	2.94230 " "	1.65675 " "	5.33	
		86	0.005	0.005	5.07	5.07	34.61	12.83	0.00014	0.00039	1.47181 * 10 ⁻⁶	1.92195 * 10 ⁻⁶	5.46
			0.01		10.14	"	35.61	12.85	0.00028	"	1.47076 " "	2.67980 " "	5.38
			0.015		15.21	"	36.13	12.88	0.00042	"	1.46915 " "	3.25858 " "	5.32
			0.020		20.28		36.45	12.90	0.00055	"	1.46811 " "	3.74638 " "	5.28
			0.025		25.35		36.69	12.92	0.00068	"	1.46707 " "	4.17514 " "	5.24
		0.005	0.005	5.07		34.61	12.83	0.00014	"	1.47181 * 10 ⁻⁶	1.92195 * 10 ⁻⁶	5.46	
		0.01		"	10.14	33.69	12.85	0.00015	0.00078	2.08024 " "	1.94840 " "	5.39	
		0.015		"	15.21	33.25	12.88	"	0.00116	2.54529 " "	1.96163 " "	5.34	
		0.020		"	20.28	33.01	12.90	"	0.00155	2.93734 " "	1.96913 " "	5.30	
		0.025		"	25.35	32.86	12.92	"	0.00193	3.28213 " "	1.97400 " "	5.27	
	68	0.005	0.005	5.07	5.07	26.06	10.88	0.00019	0.00046	1.59836 * 10 ⁻⁶	2.21504 * 10 ⁻⁶	5.41	
		0.01		10.14	"	27.05	10.90	0.00037	"	1.59704 " "	3.07496 " "	5.33	
		0.015		15.21	"	27.58	10.92	0.00054	"	1.59571 " "	3.73000 " "	5.27	
		0.020		20.28	"	27.90	10.95	0.00072	"	1.59366 " "	4.28263 " "	5.23	
		0.025		25.35	"	28.14	10.97	0.00089	"	1.59235 " "	4.76807 " "	5.19	
	0.005	0.005	5.07	5.07	26.06	10.88	0.00019	0.00046	1.59836 * 10 ⁻⁶	2.21504 * 10 ⁻⁶	5.41		
	0.01		5.07	10.14	25.14	10.90	0.00020	0.00092	2.25888 " "	2.25573 " "	5.34		
	0.015		"	15.21	24.70	10.92	"	0.00137	2.76465 " "	2.27626 " "	5.29		
	0.020		"	20.28	24.46	10.95	"	0.00138	3.18870 " "	2.28792 " "	5.26		
	0.025		"	25.35	24.31	10.97	0.00021	0.00228	3.56263 " "	2.29549 " "	5.23		

TABLA 3. EVALUACION DE LA SOLUBILIDAD DE CO₂ Y H₂S.

cidencia sobre el pH de la fase condensada.

En las figuras 7 a la 12 se pueden observar claramente estos resultados.

2.4 EFECTO DE FACTORES METALURGICOS SOBRE LOS FENOMENOS DE CORROSION

Cuando el valor del pH es 5 o más, aceros aleados con Cu-Ni forman una película protectora en la superficie como consecuencia de la disolución del metal seguida por una redeposición de cobre, esta película previene la absorción de hidrógeno. Bajo tales condiciones, el fenómeno de HIC o SSC no ocurre. Sin embargo, cuando los valores de pH son menores de 5 la adición de Cu-Ni no es condición suficiente para formar la película protectora. Valores de pH más bajos son favorables para la ocurrencia del HIC y el SSC.

Las inclusiones de MnS en la microestructura de la matriz del acero son las más susceptibles para la iniciación del fenómeno de HIC, incluyendo también inclusiones masivas de alúmina. Sin embargo, en estudios recientes se ha encontrado que niveles elevados de azufre en el metal influyen de manera considerable favoreciendo al fenómeno de corrosión localizada. Para evitar esto, se recomienda que el acero sea exhaustivamente refinado por medio de degasifica-

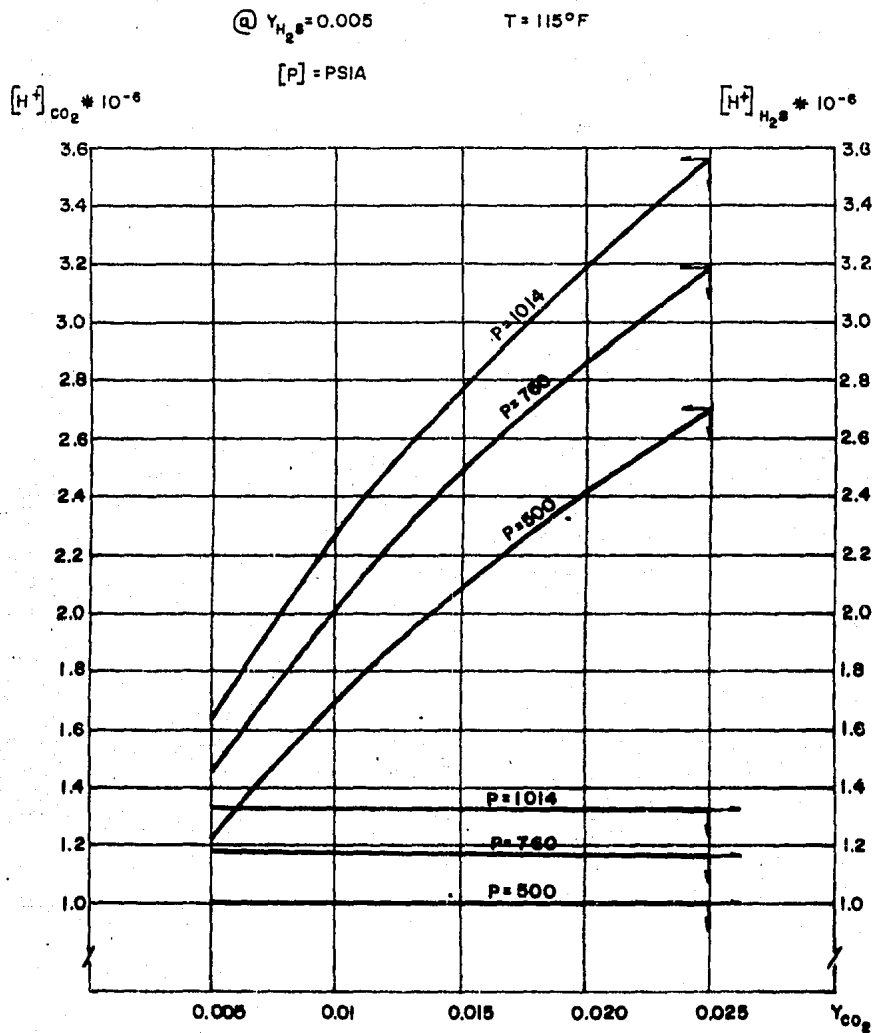


FIG. 7 COMPORTAMIENTO DEL CO_2 EN PRESENCIA DE H_2S @ 0.5% mol
Y $T = 115^\circ F$.

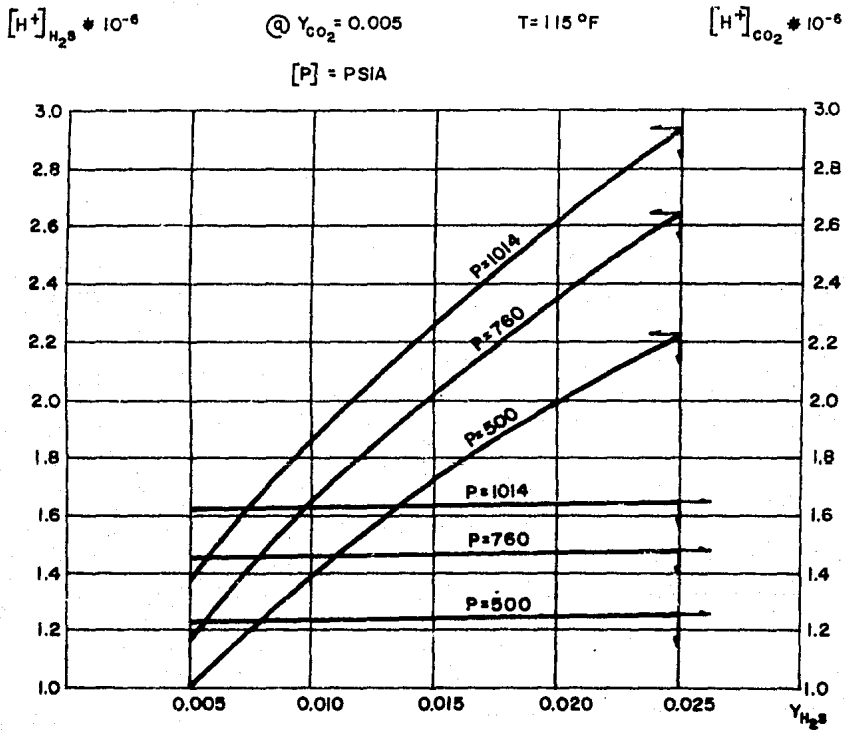


FIG. 8 COMPORTAMIENTO DEL H_2S EN PRESENCIA DE CO_2 @ 0.5% mol
 Y $T = 115^\circ F$

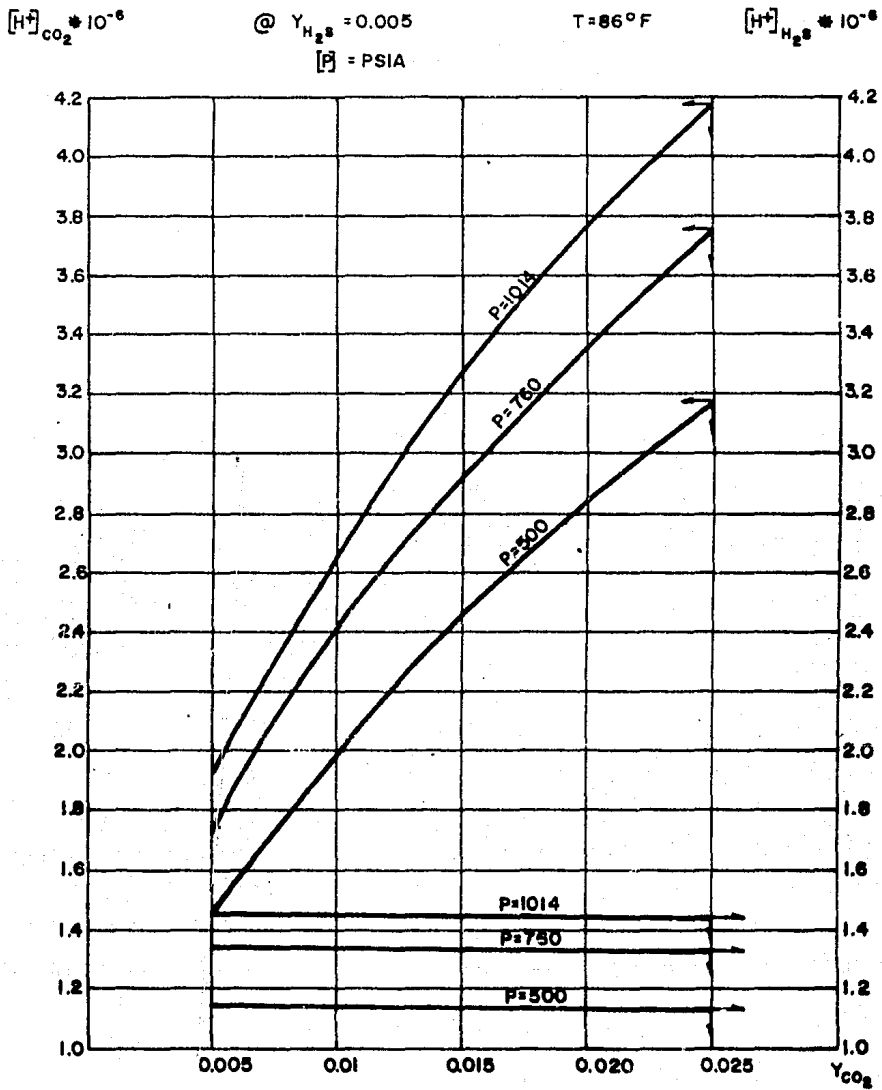


FIG. 9 COMPORTAMIENTO DEL CO_2 EN PRESENCIA DE H_2S @ 0.5% mol
Y $T = 86^\circ F$.

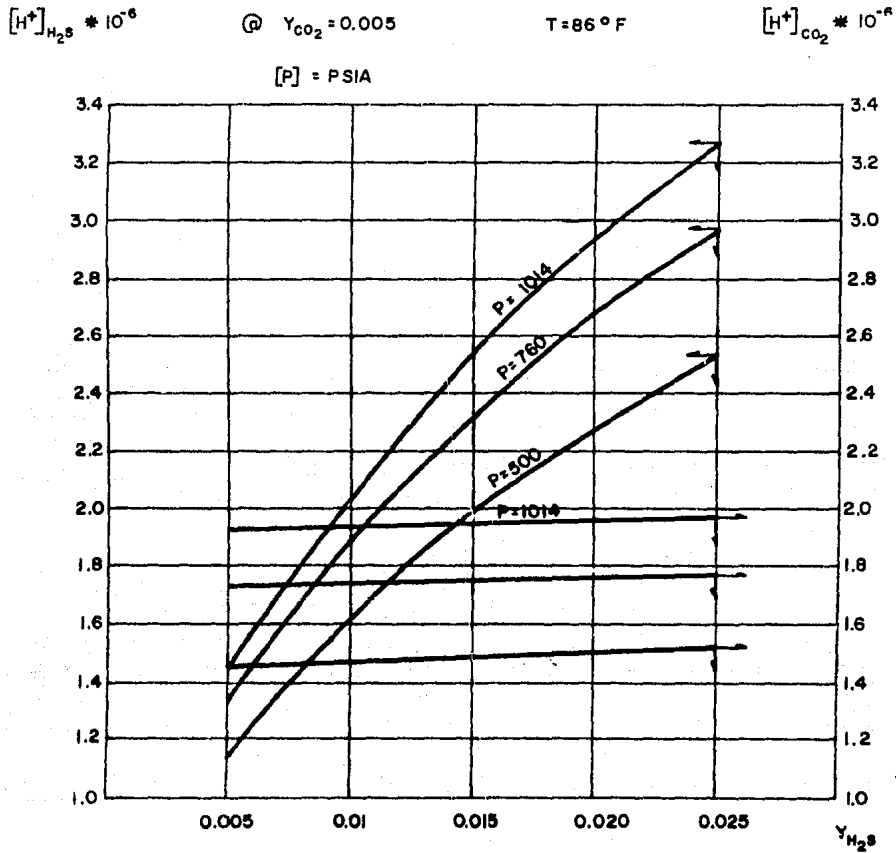


FIG. 10 COMPORTAMIENTO DEL H_2S EN PRESENCIA DE CO_2 @ 0.5% mol
Y $T = 86^\circ F$

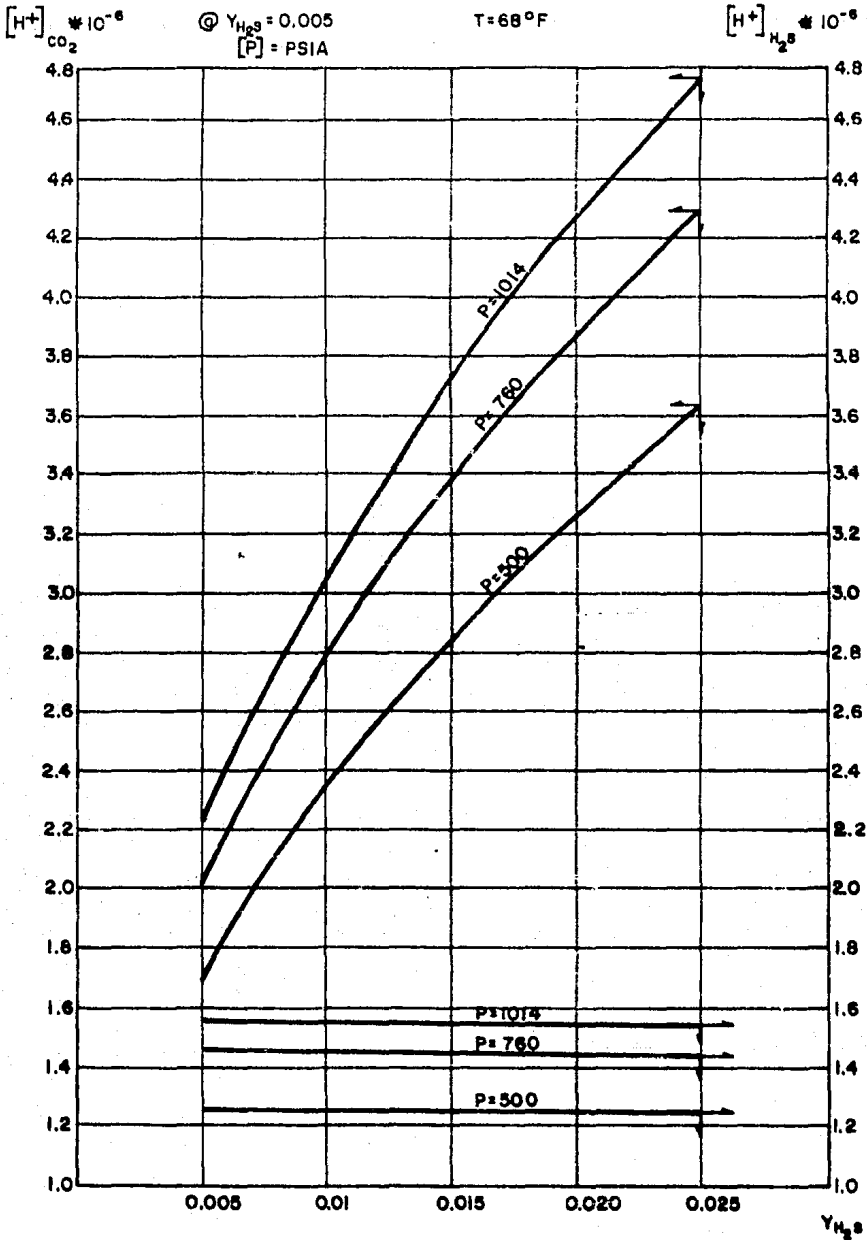


FIG. 11 COMPORTAMIENTO DEL CO_2 EN PRESENCIA DE H_2S @ 0.5% mol
Y $T = 68^\circ F$.

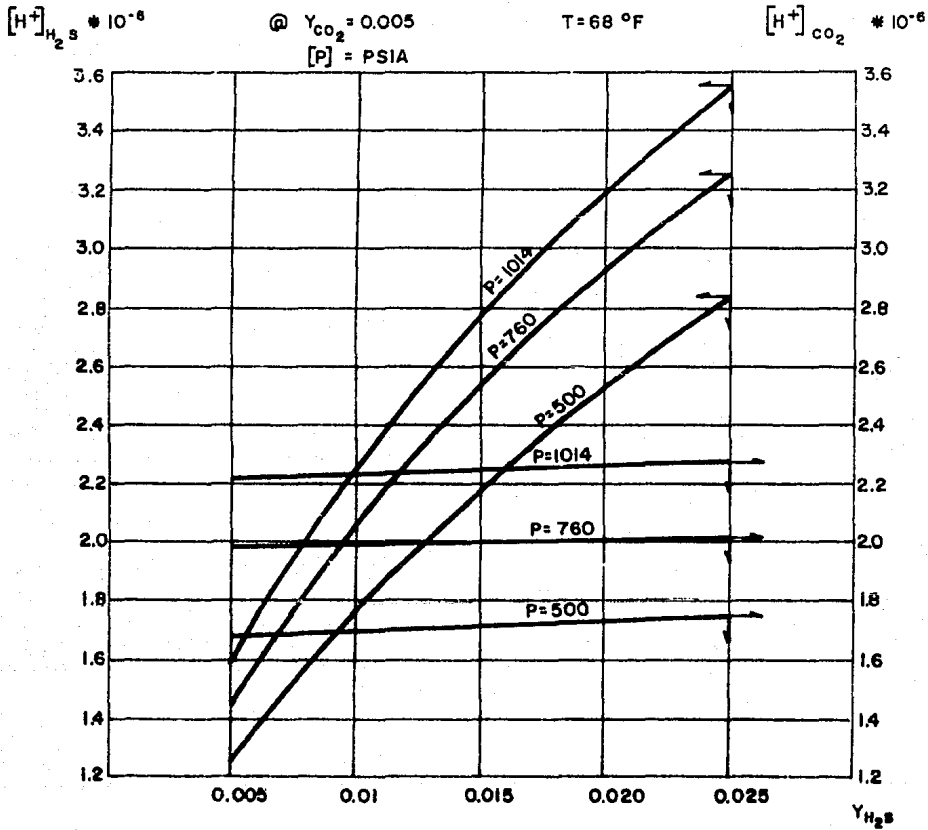


FIG.12 COMPORTAMIENTO DE H_2S EN PRESENCIA DE CO_2 @ 0.5 % mol
 Y $T = 68^\circ F$.

ción o un proceso de exhaustiva desulfurización, o bien, controlar la forma alargada del sulfuro por medio de un tratamiento de calcio que esferoidiza la forma del sulfuro, estos aceros son conocidos como de extra bajo azufre o superlimpios, los cuales reducen la ocurrencia del HIC.

El fenómeno de HIC tiende a propagarse a lo largo de microestructuras de transformación a baja temperatura, asociadas con segregaciones como bandas de bainita o puntos de martensita. Existen evidencias de que ciertos elementos como el cromo, níquel, bismuto, paladio, así como platino y cobalto influyen favorablemente para evitar la absorción del hidrógeno, sin embargo, no se conoce con certeza los efectos que estos causan.

En cuanto al nivel óptimo de manganeso en la microestrutura, éste debe corresponder a las propiedades físicas requeridas para el material de la tubería y de la soldadura. Sin embargo, el manganeso tiende a incrementar la macrosegregación en la estructura solidificada y dar origen a la formación de microestructuras sensitivas a la fragilización por hidrógeno. El normalizado (tratamiento térmico) es útil para incrementar la resistencia al HIC debido a que homogeneiza la microestructura del material.

Para incrementar la resistencia al SSC, hay que con-

trolar ciertas variables un tanto diferentes a las consideradas para incrementar la resistencia al HIC, estas propiedades incluyen la dureza, composición química y factores metalúrgicos.

El estándar del NACE el MR-01-75 (rev. 1980) recomienda un valor de dureza de 22 Rc¹ (Hv 248)² como el límite máximo para líneas de tubería que transportan gas amargo.

En el caso de tuberías con costura o líneas unidas por soldadura, la zona afectada por el calor (HAZ)³ generalmente se hace más dura que el metal base. Esto se presenta a lo largo de todo el cordón de soldadura debido a la relativa pequeña cantidad de calor que se difunde a través de esa área. Esta área con una dureza mayor es más susceptible al SCC.

Es importante señalar que si el metal de aporte se solidifica y enfría rápidamente, forma estructuras de dendritas con inclusiones de óxidos dispersos en forma de finos glóbulos que favorecen los fenómenos corrosivos. La composición del metal de aporte debe ser lo más semejante posible a la composición del metal base. La figura 13 mues

¹Rc: Dureza en unidades Rockwell C.

²Hv: Dureza en unidades Vickers.

³(HAZ): Heat affected zone (Zona afectada por el calor).

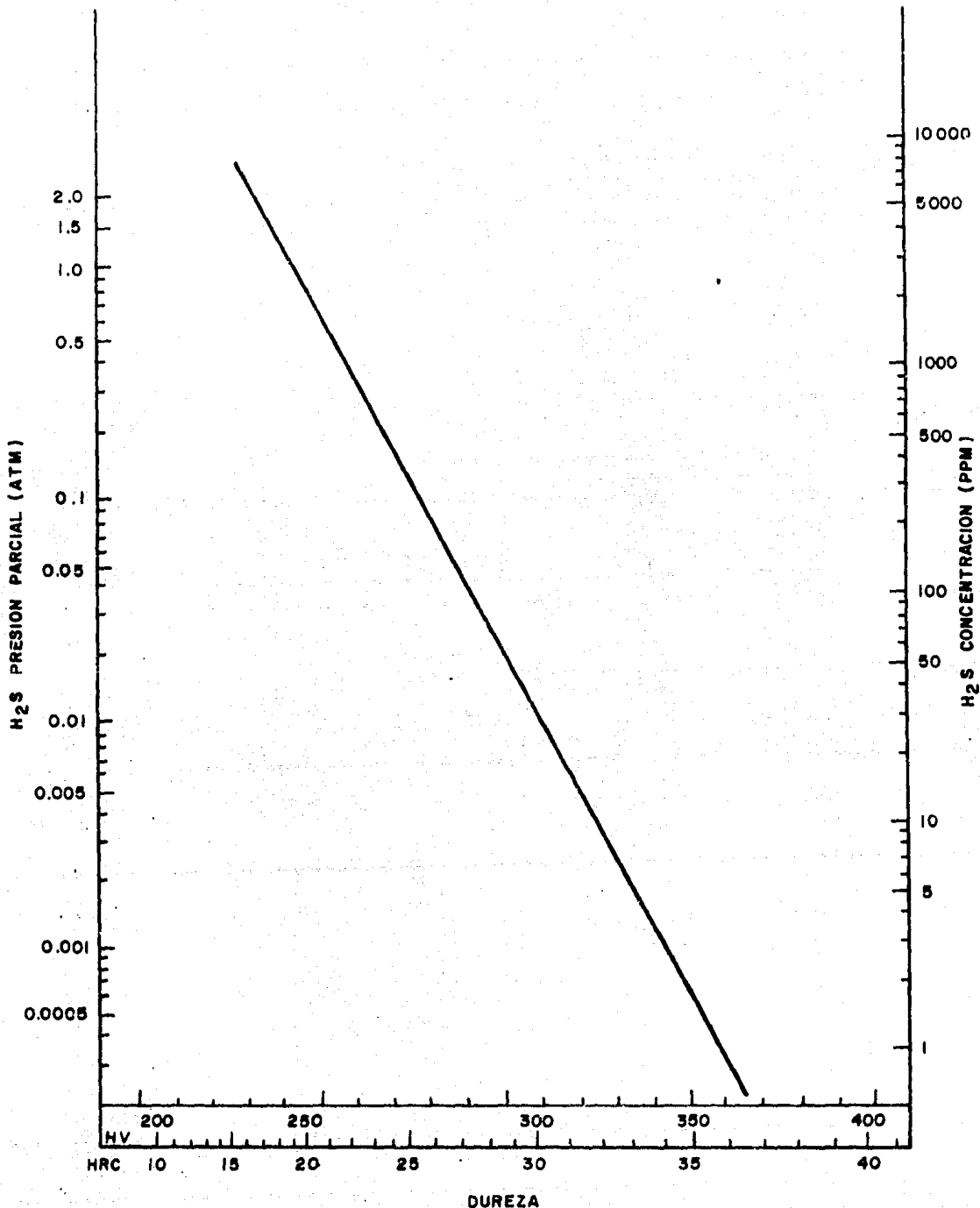


FIG. 13 RELACION ENTRE CONCENTRACION DE H₂S, PRESION PARCIAL Y DUREZA EN LA ZONA AFECTADA POR EL CALOR (HAZ)

tra las condiciones críticas para la corrosión de SSC en relación a la máxima dureza en la junta de soldadura y la presión parcial del H_2S . Esta figura indica que la dureza crítica en el HAZ depende de la presión parcial del H_2S y no del método de soldadura.

La dureza del metal base y de la junta de soldadura es el factor más importante a controlar para evitar el fenómeno de SSC la dureza crítica está entre 248 y 280 Hv, naturalmente el endurecimiento del HAZ es ampliamente afectado por el carbono equivalente del acero y específicamente el contenido de carbono y las condiciones de soldadura. Cuando el contenido de carbono es menor que 0.15% el problema de endurecimiento del HAZ no se presenta.

3. CRITERIOS DE DISEÑO

El criterio que debe ser establecido y usado en el diseño de sistemas de recolección de gas amargo debe incluir:

1. Mapa del campo de gas mostrando la localización de los pozos de producción y las unidades de recepción y tratamiento.
2. Requisitos de flexibilidad para operación del sistema.
3. Flujos de producción máxima y mínima por día, así como los flujos de producción estimados por cada pozo.
4. Estudios del depósito, producción esperada y datos de disminución de presión.
5. Datos de flujo en la cabeza del pozo.
6. Sistema de operación y presiones de entregas.
7. Análisis químico de los gases.
8. Condiciones climatológicas.
9. Propiedades del suelo y datos de temperatura.

El ingeniero de diseño hará algunos arreglos con di-

ferentes configuraciones para el sistema de recolección, en los cuales se unirán los pozos de gas con las plantas de tratamiento. Una importante consideración en la selección de la configuración de tubería es la flexibilidad requerida para la operación del sistema de recolección.

Una configuración de tubería debe ser seleccionada de tal forma que minimice la reducción en la producción diaria cuando se requiera remover o dar mantenimiento a una sección del sistema de recolección. Líneas troncales múltiples o diferentes interconexiones entre los pozos de gas y la planta de tratamiento, usualmente serán requeridas para dar al sistema una adecuada flexibilidad en la operación. Las configuraciones de tubería deben ser analizadas para determinar las características de flujo bajo condiciones de producción máxima y mínima.

La presión de operación para el sistema de recolección será seleccionada sobre la base de la producción esperada, los datos de pérdida de presión y la presión de entrega en la planta de tratamiento. Datos de prueba en la cabeza del pozo pueden establecer las presiones iniciales disponibles. La presión de entrega en la planta de tratamiento es requisito esencial para los parámetros de diseño del equipo. Debe aprovecharse la energía de presión de la fuente

te de gas para transportar la corriente y minimizar la posible utilización de compresores.

El análisis de gases del manto es bastante importante dado que la composición de gas y la concentración de $H_2S(g)$ afectan las propiedades físicas del gas y la severidad de los problemas de corrosión, como se analizó anteriormente.

Las condiciones climatológicas del área donde se encuentra el campo de gas deben ser estudiadas para determinar el rango de temperatura de diseño para la tubería, el equipo y los problemas de movilidad con los que puede encontrarse el personal operario.

Las propiedades del suelo en conjunción con las condiciones climatológicas determinan la fluctuación en la temperatura del suelo y en consecuencia de la tubería subterránea, durante las estaciones del año. La temperatura del suelo se usa para el cálculo de las temperaturas de flujo, las cuales determinan los requerimientos para el control del hidrato.

3.1 CALCULOS DE DISEÑO

Las propiedades del gas basadas en el resultado del análisis químico, deberán ser establecidas prioritariamente

al desarrollo de los cálculos de diseño. Las concentraciones de $H_2S(g)$ y $CO_2(g)$ en el gas, afectan las propiedades del gas con respecto a:

1. Su compresibilidad
2. El punto de rocío del agua en el gas
3. La temperatura de formación de hidrato en el gas

La compresibilidad del gas natural se incrementa con las altas concentraciones de $H_2S(g)$ y $CO_2(g)$. El procedimiento de cálculo desarrollado por Wichert y Aziz para cuantificar los efectos del $H_2S(g)$ y del $CO_2(g)$ sobre el factor de compresibilidad del gas natural es descrito en el Engineering Data Book⁷ GPSA. El incremento substancial en las concentraciones de $H_2S(g)$ y $CO_2(g)$ incrementa la capacidad del gas para retener agua en la fase gaseosa. Campbell⁸ presenta cartas que dan el contenido efectivo de agua en corrientes de gas natural saturadas con H_2S y CO_2 y pueden ser usadas con una simple ecuación para predecir el contenido de agua en corriente de gas amargo. Campbell⁸ también presenta un método desarrollado por Campbell y Sharma, el cual es un procedimiento más riguroso y exacto para predecir el contenido de agua en el gas.

La temperatura de formación del hidrato en el gas natural también se incrementa con las altas concentraciones

de $H_2S(g)$ y $CO_2(g)$.

Un método para predecir las temperaturas de formación del hidrato en corrientes de gas que tienen H_2S y CO_2 basado en un desarrollo empírico de las constantes de equilibrio sólido-vapor fue desarrollado por el Dr. D. L. Katz y sus asociados en la Universidad de Michigan. Este procedimiento es descrito en el GPSA Engineering Data Book.⁷ Campbell ilustra el procedimiento de Katz y presenta curvas desarrolladas por Campbell y Trekell para calcular las temperaturas de formación del hidrato a presiones de 1000 a 10,000 psia; las figuras 14, 15 y 16 muestran los efectos sobre las propiedades físicas en una corriente de gas natural que contiene 20% de $H_2S(g)$ y 5% de $CO_2(g)$.

Los sistemas de recolección deben ser diseñados para mantener velocidades de flujo de aproximadamente 10 ft/s bajo condiciones de producción mínima. La velocidad de flujo de aproximadamente 10 ft/s es requerida para barrer los líquidos a través del sistema de recolección y prevenir la acumulación de estos en los puntos bajos del mismo y agravar el problema de corrosión. La velocidad de flujo para condiciones de producción diaria máxima debe ser determinada por las consideraciones de caída de presión y estará normalmente en el rango de 20 a 25 ft/s. El diseño por presión de las tuberías debe incluir un mínimo de tolerancia a

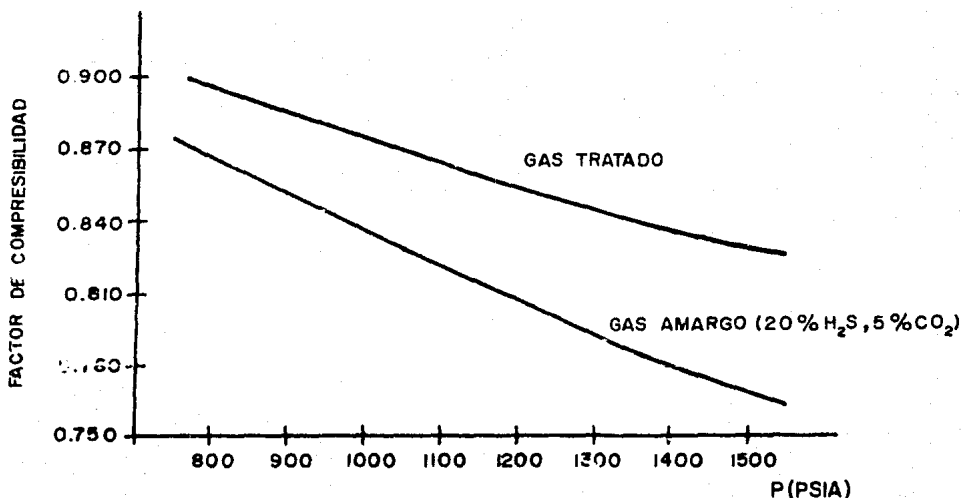


FIG. 14 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD V_o. PRESION @ T = 100°F¹⁵

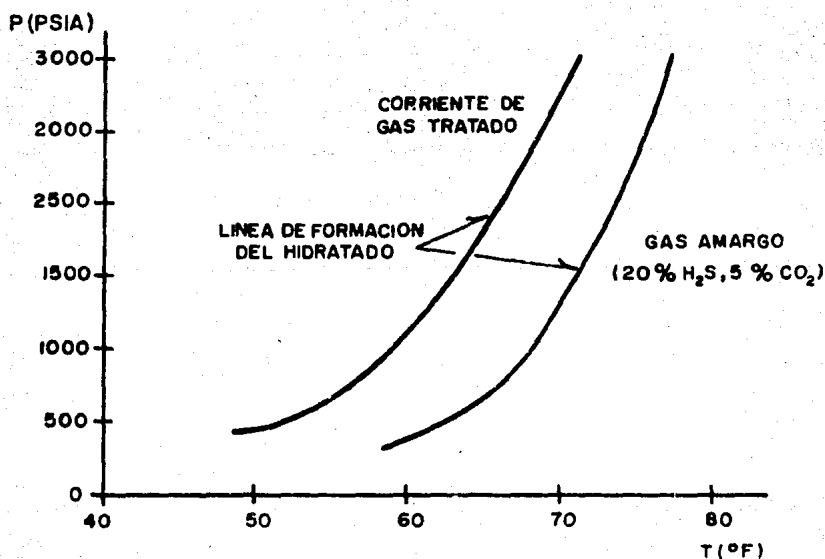


FIG. 15 TEMPERATURA DE FORMACION DEL HIDRATO V_o. PRESION¹⁵

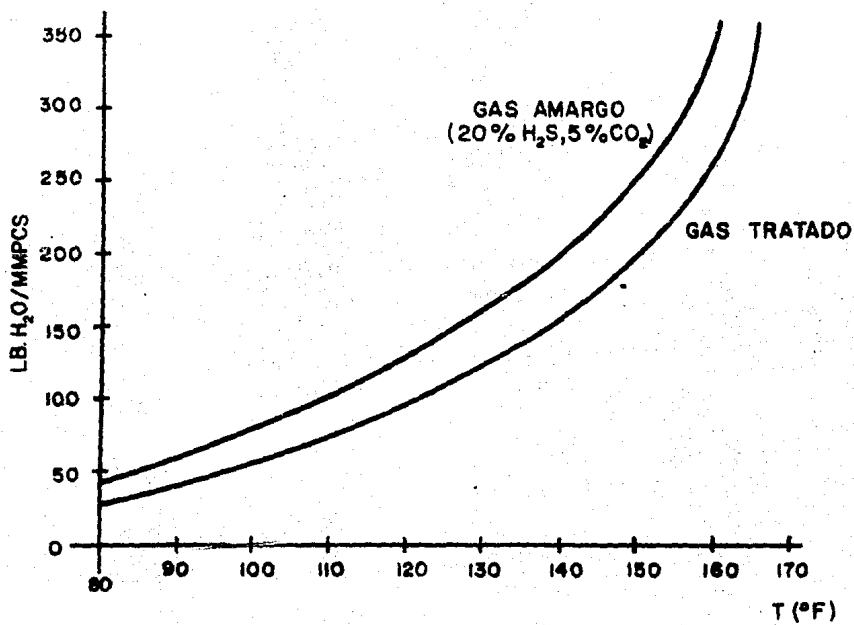


FIG. 16 PUNTO DE ROCIO DEL AGUA Vs. TEMPERATURA @ 1000 PSIG. ¹⁵

la corrosión de 0.125 pulg y debe ser suficiente para dar un adecuado margen para los valores correspondientes a las condiciones máximas de operación.

El método usado en la ejecución de los cálculos de caída de presión será seleccionado bajo la consideración de la relación líquido-gas en la corriente.

La cantidad líquido-gas que entra al sistema puede ser determinada de los datos de prueba en la cabeza del pozo. Las fórmulas convencionales para el flujo de gas seco pueden ser usadas si la relación líquido-gas es pequeña, y si además se considera un factor de eficiencia apropiado para la tubería. Baker⁹ presenta una correlación para la eficiencia de la tubería para flujo horizontal a dos fases, como una función de la relación líquido-gas. Flanigan¹⁰ desarrolló una correlación para la eficiencia de la tubería basada sobre la ecuación de Panhandle para pérdidas por fricción en flujo a dos fases como una función de la relación líquido-gas y la velocidad de flujo. Flanigan también presenta una correlación para la pérdida de presión debido a cambios de elevación.

Para relaciones líquido-gas arriba de 10 bbl/MMCFD, es recomendable que los cálculos de caída de presión sean ejecutados usando una o más de las correlaciones de flujo a

dos fases, para determinar el rango de pérdidas que se espera. Si la velocidad de flujo es menor que 10 ft/s, es recomendable el uso de dos correlaciones para relaciones líquido-gas hasta de 1 bbl/MMCFD.

Se requiere un perfil exacto del sistema de recolección para calcular las pérdidas de presión debidas a cambios de elevación.

Han sido desarrollados algunos métodos para calcular el perfil de temperaturas a lo largo de la tubería. El método presentado por Haynes⁶ da resultados exactos de velocidades de flujo y rangos de caída de presión normalmente encontrados en líneas de gas. Se requieren valores mínimos de temperatura y conductividad térmica del terreno para la ejecución del cálculo del perfil de temperaturas.

Deben tomarse datos de temperatura del terreno a la profundidad donde se ubica la tubería; idealmente se deberían hacer por períodos de un año. Si las medidas de temperatura del terreno no están disponibles, puede ser usado un estimado conservador basado sobre el conocimiento de datos de temperatura en áreas de condiciones climatológicas y características de terreno similares.

Debe tomarse una serie de muestras del terreno para determinar la variación en la densidad y la conductividad

térmica. El cálculo del perfil de temperaturas para cada segmento de las líneas de recolección debe ser ejecutado usando las condiciones máximas de operación y así poder determinar la temperatura de flujo que se requiere para evitar la temperatura de formación del hidrato.

3.2 FACTORES A CONTROLAR DURANTE LA OPERACION

- a) La condensación de agua está determinada por la temperatura y la presión del gas y la cantidad de materia acuosa en el seno del gas. Si el gas es deshidratado de antemano y no existe condensación de agua, la tubería no sufre SSC. El contenido de humedad permisible en el seno del gas para líneas de distribución, normalmente debe ser 7 lb/MMSCF o menor a presiones de operación hasta de 70 atm (1,000 psi) y llega a ser hasta 4 lb/MMSCF o menor en regiones frías.

$$7 \text{ lb/MMSCF} = 0.112 \text{ g/m}^3$$

$$4 \text{ lb/MMSCF} = 0.064 \text{ g/m}^3$$

- b) La existencia de CO_2 y O_2 dentro de la solución acuosa en la tubería acelera la reacción de corrosión. Para eliminar esto, se hace necesaria la adición de una cantidad considerable de aleantes en el material de la tu-

berfa, sin embargo, esto es antieconómico y es más recomendable deshidratar, inyectar un inhibidor de corrosión.

- c) El uso de un inhibidor es efectivo ya que retarda la corrosión sobre la superficie del metal y reduce la cantidad de hidrógeno que entra al acero; esto contribuye a la prevención del SSC. Hay muchos inhibidores comercialmente disponibles; los de tipo amina forman una película protectora sobre la superficie del metal y son los más recomendables. El espesor de la película de inhibidor es controlado a partir de su densidad.
- d) La aplicación de sistemas de monitoreo de la corrosión para estimar la reducción del espesor de pared durante la operación de la tubería es considerado un método de mantenimiento efectivo.

3.3 CONSIDERACIONES DE DISEÑO

Dentro de las consideraciones de diseño para el sistema y equipo de recolección se deberá incluir:

- a) Aspectos de seguridad
- b) Control de formación del hidrato
- c) Control de la corrosión interna

Además, deberá emplearse equipo para detectar y monitorear el nivel de $H_2S(g)$ en la vecindad de las instalaciones del campo de gas. Se requerirán quemadores elevados para permitir la depresurización de las líneas de recolección por requisitos de operación y mantenimiento. El sulfuro de hidrógeno es un gas altamente tóxico y puede causar rápidamente la muerte si se inhala en concentraciones suficientes. También es altamente inflamable con límites explosivos de 4.3 a 46% por volumen en aire.

La densidad relativa del $H_2S(g)$ es 1.54 y como es más pesado que el aire se puede acumular en edificios o áreas bajas. La exposición a concentraciones moderadas puede causar dolor de cabeza, vértigos y náusea, en ese orden. Una exposición continua puede ocasionar pérdida del sentido, fallas respiratorias o muerte. El sulfuro de hidrógeno en bajas concentraciones tiene un olor característico a huevos podridos. Debido a que el $H_2S(g)$ ocasiona rápidamente la pérdida del olfato, el olor no es una buena medida para detectar la presencia del gas. Los efectos de diferentes concentraciones de $H_2S(g)$ sobre los humanos se muestra en la tabla 4.

La exposición a altas concentraciones causa rápidamente la pérdida del conocimiento y fallas respiratorias después de unos pocos minutos. Se puede recuperar la con-

TABLA 4
RIESGOS A LA SALUD

1. Valor límite para exposiciones	10 ppm
2. Valor recomendable	4 ppm
3. Ligeros síntomas después de algunas horas de exposición	70-150 ppm
4. Concentración máxima que puede ser inhalada por una hora sin serios efectos	170-300 ppm
5. Peligrosa exposición después de treinta minutos a una hora	400-700 ppm
6. Exposición fatal en treinta minutos	> 700 ppm

ciencia después de un tratamiento pero pueden ocurrir daños permanentes al cerebro. Una prolongada exposición a bajas concentraciones tiene efectos irritantes a las membranas mucosas, oídos y tracto respiratorio. Los daños al oído han sido reportados a concentraciones de 20 ppm o menores.

Las construcciones para estaciones de medición y equipo de control deben contar con una ventilación adecuada para prevenir la acumulación de H_2S arriba de 10 ppm; deben tener un mínimo de dos salidas para prevenir situaciones de peligro y ninguna instalación u oficina debe estar a más de 75 pies de alguna puerta. El equipo para la detección del H_2S debe contar con alarmas audibles y visibles.

Los quemadores deben contar con luces indicadoras pa

ra los pilotos; todas las válvulas de depresurización, lanzadores, recibidores y líneas asociadas al sistema de recolección deben estar conectados al sistema de desfogue de gas para convertir el H_2S en SO_2 y H_2O bajo condiciones controladas. Los dispositivos de protección por sobrepresión de cada pozo deberán estar conectados a los quemadores elevados.

3.3.1 Control del hidrato

Se requiere un sistema efectivo para controlar la hidratación del sistema y así prevenir la formación de condensados en las líneas de recolección. Los condensados pueden bloquear la línea si se permite su desarrollo. Las condiciones que promueven la formación del hidrato en tubería de gas natural son:

1. La temperatura de flujo de la corriente gaseosa que puede estar debajo del punto de rocío del agua contenida en el gas
2. Altas presiones de operación
3. Bajas temperaturas de operación
4. Altas velocidades de flujo
5. Algún tipo de agitación

La presión de operación y las condiciones climatológicas son variables importantes para cualquier método de prevención de hidrato, especialmente en los meses fríos del año.

Los métodos de control del hidrato que pueden ser usados en sistemas de recolección son:

1. Deshidratación del gas en la salida o lo más cercano al pozo.
2. Inyección de metanol a la salida del pozo para abatir la temperatura de formación del hidrato y permitir que la temperatura se mantenga por debajo de la mínima temperatura que alcanza el terreno donde está enterrada la tubería.
3. Mantener la temperatura de flujo unos cuantos grados por encima de la temperatura de formación del hidrato.

El equipo de deshidratación fue ampliamente usado durante los primeros años de producción de gas amargo en los Estados Unidos de América y Canadá para prevenir la formación del hidrato y reducir la corrosividad del gas amargo por eliminación del agua libre en la corriente gaseosa.

La experiencia de algunas compañías que usaron equipo de deshidratación en servicios de gas amargo estableció que métodos alternativos de control de la corrosión interna fueron necesarios y los problemas de operación con los que se encontraron fueron:

1. Dificultad en el manejo de agua amarga y conden-

- sados, removidos por el equipo de deshidratación.
2. Daños al equipo de deshidratación por corrosión interna severa.
 3. Altos niveles de H_2S emitidos a la atmósfera por el equipo de deshidratación causando atmósferas peligrosas para los empleados y excediendo los niveles de emisión requeridos por las instituciones reguladoras.
 4. Altos costos de operación y mantenimiento del equipo de deshidratación.
 5. Daños por corrosión interna en las líneas de recolección ocurridos durante los paros del equipo de deshidratación.

Debido a estos problemas, los operadores experimentados de Estados Unidos y Canadá únicamente continúan usando equipo de deshidratación para corrientes de gas amargo que contienen H_2S en el rango de 0.1% a 0.2% mol o menor.

Por otro lado, si se inyectara metanol a la corriente de gas para evitar la formación del hidrato, se tendría que efectuar una evaluación económica, debido a que se requieren grandes cantidades de metanol, además del equipo necesario para recuperar, tratar y recircular el metanol; este método no es ampliamente usado.

3.3.2 Líneas de recolección con aislamiento

El control de la temperatura de la corriente de gas debe estar por encima de la temperatura de la formación del hidrato; este es el método más ampliamente usado para la producción de gas amargo. Desde 1968 el uso de líneas de recolección aisladas ha tenido amplia aceptación, ya que es un método que permite bajas pérdidas de calor desde la línea de recolección hacia los alrededores y minimiza los requerimientos de combustible de calentamiento necesario para mantener una adecuada temperatura de flujo.

El uso de aislamiento con calentadores en la línea para prevenir la formación del hidrato ofrece las siguientes ventajas con respecto al uso de equipo de deshidratación:

1. Los líquidos son transportados con la corriente gaseosa a la planta de tratamiento, eliminando el problema del manejo de líquidos.
2. Baja inversión de capital.
3. Bajos costos de operación y mantenimiento.
4. Requisitos bajos de combustible.
5. Sistemas cerrados, previniendo la emisión de H_2S a la salida de los pozos.

Debido a la buena experiencia en cuanto a la operación de los sistemas de deshidratación por parte de compa-

ñas de Estados Unidos y Canadá, este método de control de temperatura para prevenir la formación del hidrato en sistemas de recolección de gas amargo ha ganado amplia difusión y aceptación por todo el mundo; además, calentadores a la salida del pozo y un espesor de aislamiento adecuado pueden ser capaces de mantener una temperatura de flujo adecuada para condiciones de mínimos y máximos flujos.

La figura 17 muestra la temperatura de flujo a la entrada, que se requiere al inicio de la tubería, y los perfiles de temperaturas para varios gastos en una sección de tubería de 20 millas y 12" de diámetro con 1" de aislamiento de poliuretano para mantener una temperatura de 75°F corriente abajo de la línea.

D = 12 in CON 1 in DE AISLAMIENTO , TEMPERATURA DEL SUELO = 40 °F

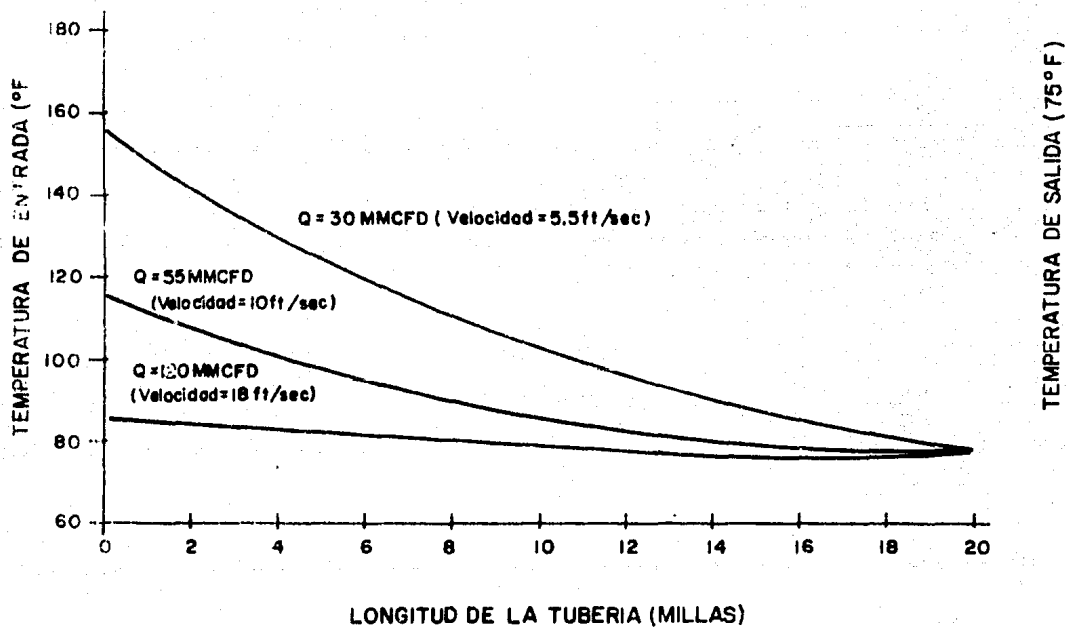


FIG. 17 PERFIL DE TEMPERATURA PARA UNA TUBERIA DE D = 12" CON 1" DE AISLAMIENTO DE POLIURETANO ¹⁵

4. PROCESOS DE TRATAMIENTO DEL GAS EN SISTEMAS DE RECOLECCION MARINOS

Debido a los grandes volúmenes de gas que se obtienen en la sonda de Campeche, no es posible tener plantas endulzadoras costa afuera.

La elección del sitio y del tipo de tratamiento del gas costa afuera depende de:

- a) Factores geográficos: profundidad de agua, distancia del yacimiento a tierra, temperatura del agua de mar.
- b) Económicos: costos de las plataformas, del gasoducto y del personal que trabaja en la explotación.
- c) Técnicos: composición del gas, presencia de gases ácidos.

Esta es una decisión importante que requiere un estudio profundo y, por otro lado, de esta elección depende la confiabilidad del sistema de explotación y la rentabilidad económica de la inversión.

4.1 PROBLEMAS LIGADOS A LAS CARACTERISTICAS DEL GAS

Al salir de los pozos, el efluente es, generalmente, una mezcla de hidrocarburos líquidos y gaseosos, vapor de agua, a veces agua líquida libre, bióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

Esta mezcla sólo puede ser transportada a distancias que no excedan de algunos kilómetros, debido a que la formación de los hidratos que obstruyen las tuberías es inevitable a la temperatura de los fondos marinos; esta temperatura se alcanza con bastante rapidez por el gas como consecuencia del intercambio de calor a través de la pared de la tubería.

Por otra parte, la corrosión puede llegar a ser severa de acuerdo a los parámetros que se analizaron anteriormente.

La presencia de hidrocarburos líquidos es un problema para el transporte de gas a grandes distancias debido a las pérdidas de presión, como consecuencia del flujo a dos fases.

4.2 PROBLEMAS LIGADOS AL MEDIO AMBIENTE MARINO

El problema más grave provocado por el mar es la fal

ta de espacio (plataformas) disponible para el tratamiento del gas.

El ideal técnico sería quitarle al gas todos los "in^udeseables" (H_2S , CO_2 , agua, ligeros).

Sin embargo, este ideal llevaría a tener unidades de tratamiento que ocuparían una amplia superficie y serían muy costosas.

El segundo problema ligado al medio ambiente marino consiste en la necesidad de seguridad y confiabilidad máximas en las instalaciones sobre las plataformas, lo que lleva a evitar tratamientos muy complejos o que implican desechos contaminantes y/o peligrosos.

4.3 CRITERIOS PARA LAS ELECCIONES

Conviene en un primer momento determinar, por un lado, lo que es indispensable y, por otro, lo que puede eventualmente esperarse en tierra firme.

LO QUE ES INDISPENSABLE

- Es indispensable evitar la formación de hidratos que detendrían el flujo de gas.
- Es indispensable evitar la corrosión en las tuberías.
- La formación de hidratos se puede resolver de dos

maneras: deshidratando el gas o inyectando inhibidores como el metanol y el dietilenglicol que por su sola presencia impiden la formación de hidratos.

- La corrosión se puede evitar igualmente, deshidratando el gas, inyectando inhibidores de corrosión que protegerán la superficie interna de los tubos, o bien, usar materiales metálicos con las características que se indican en el tema 5; la deshidratación del gas y la inyección de inhibidores depende de la situación geográfica del yacimiento e igualmente de las cantidades de gas que se transportan.

En el caso de un yacimiento situado a poca distancia de tierra (decenas de kilómetros) y para cantidades de gas limitadas a algunos millones de metros cúbicos por día, la inyección de inhibidores de hidratos e inhibidores de corrosión puede ser económicamente preferible y técnicamente confiable.

Esta solución puede ser elegida también en el caso de un yacimiento que tenga varias plataformas; la inyección de inhibidores se realiza en las plataformas satélites para permitir el transporte de gas.

Sin embargo, en el caso de distancias de transporte

grandes y de cantidades de gas importantes, la solución es la deshidratación del gas, o bien, usar materiales de acuerdo a lo que será indicado en el tema 5.

LO QUE EVENTUALMENTE PUEDE ESPERARSE

Aún cuando la presencia de hidrocarburos líquidos en el gas conduzca a pérdidas de presión más elevadas, no detiene el flujo del gas y no pone en peligro la longevidad de las tuberías.

No obstante, conviene determinar de manera precisa la incidencia de la presencia de líquido en el gas con respecto al diámetro de la tubería y comparar el costo de un gasoducto único que transportará líquido y el gas, con el de las dos tuberías especializadas, una para gas y la otra para líquido; especialmente cuando se trata de yacimientos de gas en condensación o de gas asociado.

En general, los estudios llevan a preferir, por razones económicas, una única tubería, además de que la presencia de hidrocarburos líquidos inhibe en cierta forma los fenómenos de corrosión.

4.4 ELECCION DEL TIPO DE TRATAMIENTO PARA EL GAS

No entra en el marco de este trabajo llevar a cabo un estudio comparativo exhaustivo de los distintos procedi-

mientos de deshidratación y endulzamiento, el estudio se limita a mencionar los resultados confirmados por la elección que ha sido hecha en casi todo el mundo para el tratamiento del gas fuera de costa.

4.4.1 Deshidratación

Como se ha visto anteriormente, es importante deshidratar el gas para asegurar el transporte a tierra. Existen varios procedimientos para la deshidratación de los gases naturales:

- Absorción por vía húmeda con glicoles.
- Absorción con sales de silicio, aluminio o aminas moleculares.
- Refrigeración con inyección de inhibidores de hidratos.

El procedimiento más utilizado en plataformas es la absorción por vía húmeda con glicoles.

4.4.2 Endulzamiento

Existen diferentes procesos de endulzamiento de gas y entre los factores que deben considerarse para su evaluación, se encuentran los siguientes:

- a) Tipo de impurezas en la corriente gas/líquido.

- b) Concentración de las impurezas y nivel al cual deben removerse.
- c) Selectividad requerida para el gas ácido.
- d) Volumen del gas que va a procesarse y condiciones de temperatura y presión a las que se encuentra el gas.
- e) Posibilidad de recuperación de azufre.

Debido a que las condiciones que se tienen en una plataforma marina son muy diferentes a las que se encuentran en las instalaciones terrestres, los criterios principales que deben considerarse serán: dimensiones, peso, confiabilidad del proceso, la disponibilidad de los reactivos en el país y, por último, los costos.

En la actualidad se cuenta con diversos procesos para eliminar el CO_2 y el H_2S de la corriente de gas natural, pero casi todos operan de la misma forma: mediante absorción física y/o química de dichos gases, por medio de productos químicos en solución acuosa. El resto basa su operación en la adsorción física de los gases ácidos en sólidos. A continuación, y a manera de sumario, tenemos una clasificación de los principales procesos:

"Absorción con solventes orgánicos":

Adip

Fluor
Estasolván
Purisol
Selexol
Strettford
Sulfinol

"Absorción con alcanolaminas":

Diglicol Amina (Econamina)
Girbotol - MEA
- DEA
- TEA
SNPA - DEA

"Absorción con carbonatos calientes y sales
inorgánicas":

Amoniaco
Benfield
Carbonato de Potasio Caliente
Catacarb
Gianmarco Vetrocoke (CO_2)
Gianmarco Vetrocoke (H_2S)

"Adsorción física":

Mallas moleculares

Oxido férrico
Carbón activado

A continuación se discuten las ventajas y desventajas de los procesos más comunmente usados en la industria y que son factibles de utilización en las plataformas marinas.

a) Proceso "Sulfinol"

Se trata de un proceso muy similar al conocido proceso "Girbotol" que se describe más adelante, excepto por el disolvente que utiliza, el cual está compuesto de una mezcla de "Sulfolane" (bióxido de tetrahidrotiofeno) y una alcanolamina, la composición típica de la solución absorbadora es: "Sulfolane" 40%, Di-isopropanolamina 45% y agua 15%. Este proceso fué desarrollado por la Compañía Shell Int.; las ventajas que presenta son:

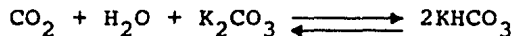
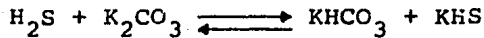
1. Requiere únicamente del 50% al 75% de la recirculación de un proceso "Girbotol" usando MEA.
2. La carga térmica de los equipos es menor.
3. La velocidad de degradación del sulfinol es sólo una octava parte de la correspondiente a la MEA.
4. Se reducen los problemas de formación de espuma.

Las desventajas principales para su aplicación en plataforma son:

1. Requiere pago de derechos de patente.
2. Necesidad de importar el disolvente, por ser una marca registrada.

b) Proceso con Carbonato de Potasio en caliente

Como otros procesos de absorción mediante disolvente, este proceso utiliza una torre absorbedora y una torre regeneradora, recirculando una solución de carbonato de potasio en caliente, llevándose a cabo las siguientes reacciones:



Este proceso no alcanza a reducir el contenido de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a la especificación recomendable de 4 ppm, por lo que comunmente se acompaña de una planta convencional de amina para lograr esta especificación.

c) Procesos de Gianmarco-Vetrocoke

Estos procesos remueven independientemente el H_2S y CO_2 , y usan aire para la regeneración. La remoción del CO_2 es mediante una solución alcalina conteniendo aditivos inorgánicos tales como el óxido de arsénico y/o selenio y ácido teluroso. El H_2S se remueve con una solución alcalina de arsenitos y arsenatos.

Estos procesos no son aplicables cuando el contenido de H_2S en la alimentación es mayor del 1.5% mol.

Procesos de adsorción física. De estos hay dos procesos principalmente usados en la industria, que son: con mallas moleculares y con óxido férrico hidratado (Fe_2O_3).

d) Proceso con óxido férrico hidratado (Fe_2O_3)

Este adsorbente consiste de astillas de madera impregnadas con cantidades variables de óxido férrico hidratado. Este reacciona con el H_2S para formar FeS_3 , lo cual se regenera con aire, el cual convierte el sulfato de hierro a óxido férrico y libera el azufre como azufre elemental.

Este proceso no es recomendable ya que se trata de un proceso por lotes "batch", por lo que requiere una doble instalación para obtener un flujo ininterrumpido de gas dulce con los consiguientes requerimientos de espacio. Además, la efectividad del adsorbente decrece después de algunas regeneraciones, lo que obliga a reemplazar los lechos con cierta frecuencia.

e) Procesos con mallas moleculares

Los procesos con mallas moleculares son ampliamente usados para remover los compuestos de azufre y mercaptanos del gas natural. El grado de la malla molecular se selecciona sobre la base de las condiciones de operación. El sulfu-

ro de hidrógeno (H_2S) puede ser removido hasta 4 ppm.

Las camas de mallas pueden ser diseñadas para deshidratar y endulzar simultáneamente. En general, la duración de los ciclos de regeneración depende de la concentración de gases ácidos.

La razón de que las mallas moleculares no sean utilizadas en plataformas marinas es el gran requerimiento de espacio y peso, y la necesidad de contar con altas temperaturas durante la regeneración ($350^{\circ}C$).

f) Procesos "Girbotol" o procesos de aminas

Estos procesos son sin duda alguna, los más conocidos y empleados para el endulzamiento del gas natural en todo el mundo. Fueron patentados originalmente por R. R. Bottoms [Patente Norteamericana 1,783,798 (1930)].

Actualmente se tienen seis principales procesos de endulzamiento de gas con aminas que a continuación se describen:

1. El proceso con solución acuosa de monoetanolamina (MEA), el cual ha sido extensamente usado en el endulzamiento del gas natural.

2. El proceso con solución acuosa de dietanolamina (DEA), que ha sido usado principalmente en refinerías, pero

que actualmente está encontrando una gran aplicación en el endulzamiento de gas natural.

3. El proceso diglicol-amina (DGA) o proceso Fluor Econamine. Este proceso es similar al "Girbotol", y fue desarrollado y patentado conjuntamente entre las compañías Fluor Corporation, El Paso Natural Gas Co. y Jefferson Chemical Co. Inc., el reactivo empleado es 2-2 amino etoxi etanol, cuyas características son similares a las de la MEA, excepto que su baja presión de vapor permite su uso en concentraciones de 40 a 60%, que resultan en una menor circulación de la solución y un menor consumo de calor. Sus desventajas son: que requiere pago de derechos de uso de patente; alta corrosión debido a las altas concentraciones de gases ácidos en la solución (hasta 5.5 SCF/galón de solución de DGA), así como el alto costo del reactivo.

4. El proceso de glicol-amina (MEA-DEG ó TEG). Se trata de un proceso desarrollado originalmente por Hutchinson en 1939, que emplea mezclas de monoetanolamina con dietilenglicol y/o trietilenglicol, para remover simultáneamente los gases ácidos y la humedad presente en el gas; su principal desventaja es que las altas temperaturas requeridas para la generación inducen a una severa corrosión a los intercambiadores de calor, torre agotadora y en algunos casos del rehervidor, cuya única solución práctica es mediante el uso

de aleaciones resistentes a la corrosión; otra desventaja es la elevada pérdida de amina por vaporización.

5. El proceso con solución acuosa de trietanolamina (TEA) que ha sido desplazado por la mono y dietanolamina.

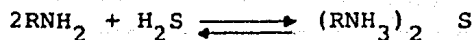
6. El proceso de metil-dietanolamina. Este proceso no resulta comercialmente competitivo, por el costo del reactivo.

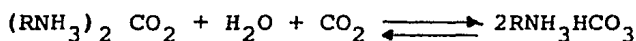
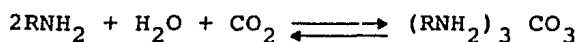
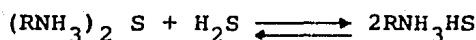
De todos los procesos del tipo "Girbotol" mencionados, los que emplean MEA o DEA son los más convenientes por la alta reactividad y bajo costo del reactivo, y además de que han sido los más comprobados en la industria del endulzamiento de gas natural.

Las propiedades de absorción que exhiben las alcanolaminas dependen de la reactividad del grupo amino hacia la naturaleza ácida del H_2S y CO_2 . La función del grupo hidroxilo es la de reducir la presión de vapor mediante la asociación entre moléculas y el aumento del peso molecular.

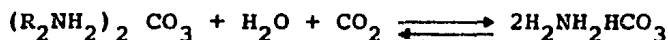
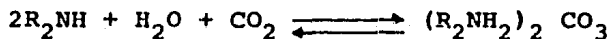
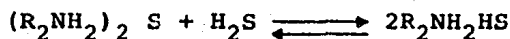
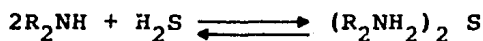
Las reacciones primarias que se llevan a cabo entre las alcanolaminas y los gases ácidos son:

Monoetanolamina:

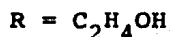




Dietanolamina:



Donde



El equilibrio de estas reacciones se desplaza hacia la derecha para bajas temperaturas (35°C aproximadamente), y hacia la izquierda a temperaturas altas (150°C aproximadamente), lo que permite la regeneración de la solución de amina mediante el calor.

La MEA es la base más fuertes de las diferentes alcoholaminas y reacciona más rápidamente con los gases ácidos. La MEA remueve tanto el H_2S como el CO_2 y se considera no selectiva entre estos gases ácidos. Con el más bajo peso mo-

lecular de las aminas comunes, tiene una gran capacidad para absorber los gases ácidos por unidad de peso o volumen de solución, esto significa generalmente menos circulación de solución para remover una cierta cantidad de gases ácidos. Además, la MEA es químicamente estable, lo cual minimiza la degradación de la solución, y puede separarse fácilmente de los gases ácidos por agotamiento con vapor. La reacción de la MEA con el sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS₂) y mercaptanos es irreversible y esto da como resultado la formación de productos de degradación en la solución de MEA y una pérdida de la misma solución. Asimismo, las soluciones de MEA son apreciablemente más corrosivas que las soluciones de DEA, particularmente si la concentración de la MEA excede del 20% y la solución tiene una gran concentración de gases ácidos. Este factor limita la capacidad de la solución de MEA en casos donde la alta presión parcial de los gases ácidos permitiría sustancialmente más alta carga.

La solución de DEA acuosa ha sido usada por muchos años para el tratamiento de gases que contienen apreciables cantidades de COS y CS₂, además de H₂S y CO₂. La DEA es mucho menos reactiva con COS y CS₂ que la MEA. Consecuentemente, la DEA u otras aminas secundarias son la elección natural para el tratamiento de corrientes conteniendo COS, CS₂ y mercaptanos, ya que estos no dañan a la solución. La DEA

no es selectiva y removerá tanto el H_2S como el CO_2 . La baja presión de vapor de la DEA hace a ésta adecuada para operaciones de baja presión, ya que las pérdidas por vaporización son casi despreciables. En general, las soluciones de DEA son menos corrosivas que las soluciones de MEA, porque los gases ácidos son agotados más fácilmente.

Por lo tanto, los productos de descomposición de reacción, son esencialmente no corrosivos, aparte de que los productos de descomposición que se pueden formar en la solución de DEA, se remueven fácilmente por filtración a través de carbón activado, por lo que se utiliza ampliamente este proceso en plataformas para el endulzamiento de gas combustible.

5. CRITERIOS PARA LA SELECCION DE MATERIALES DE TUBERIA PARA SISTEMA DE RECOLECCION Y TRANSPORTE DE GAS AMARGO

Uno de los aspectos más importantes en el diseño de un sistema de recolección y distribución de gas es la selección del material con el cual se debe fabricar, esto es debido a la influencia significativa que tiene en todas las demás actividades que componen el diseño del mismo.

La selección para cualquier aplicación dada deberá seguir las recomendaciones de códigos aplicables y especificaciones de materiales establecidas.

Numerosas son las consideraciones que se involucran en la selección del material adecuado, como son: concentración de H_2S y CO_2 , pH, humedad relativa, dureza, estado de esfuerzos, composición del material, ductilidad, microestructura, tratamientos térmicos, condiciones operacionales, vida útil, condiciones ambientales, procedimientos de construcción, seguridad de operación y mantenimiento.

Para el caso de las líneas de recolección y transporte de gas, se aceptan códigos internacionales de reconocido prestigio como son: API, ANSI, DET NORSKE VERITAS, ASTM, AWS,

NACE, ASME, CSA.

Se observa que debido a las características específicas de las condiciones de operación de los sistemas de transporte de gas amargo general es hacia el uso de los aceros al carbón.

Sin embargo, estos sistemas generalmente son operados a grandes presiones, debido a que normalmente así se obtienen los productos extraídos del subsuelo, además, las distancias que recorren a los centros de exportación, distribución, o procesamiento son considerables, lo cual implica mantener o aumentar estas presiones para manejar esos volúmenes. La utilización de los aceros al carbono convencionales, cuyas propiedades mecánicas son bajas, llevan consigo la necesidad de grandes espesores, lo cual encarece los diseños y dificulta las operaciones requeridas por el exceso de material que se tiene que manejar, ésta es la razón fundamental por la que se tiene la tendencia de utilizar los aceros de alta resistencia, ya que con estos se logran secciones más esbeltas para las mismas condiciones de servicio.

Además de las condiciones de operación y de servicio se deben tomar en consideración los efectos de la corrosión interna y externa, erosión, etc., que pueden en un momento dado ser más importantes en la selección del material;

en el manejo de corrientes de gas amargo se incrementa la probabilidad de que aparezcan problemas de corrosión, lo cual nos conduce a utilizar aceros de mediana resistencia y de baja dureza.

En el comportamiento del agrietamiento por sulfuros, la velocidad de entrada y de movimientos del hidrógeno a través del acero está marcadamente influida por la microestructura del mismo. Los poros o partículas de segunda fase como carburos o inclusiones, pueden entorpecer el paso del hidrógeno y, si en el acero es atrapada una cantidad suficiente de hidrógeno, las grietas pueden iniciarse.

La martensita, que aumenta el entrampamiento del hidrógeno, puede disolverse usando:

- a) Prolongados tratamientos térmicos y bajas temperaturas
- b) Templado doble
- c) Un bajo contenido de carbono

Los tratamientos térmicos en materiales ferrosos, como en otras aleaciones, tienen como objeto fundamental modificar sus propiedades, ya sea para mejorarlas o bien para corregir condiciones indeseables inducidas durante el proceso de fabricación. Esta modificación se logra por cambios en la estructura que pueden ser morfológicos o de proporción en

tre las fases presentes.

La principal característica del tratamiento térmico está en que el cambio de propiedades se lleva a cabo en el estado sólido.

Así, el acero adquiere determinadas condiciones estructurales y sus propiedades varían de acuerdo a la severidad producida por la deformación mecánica en frío de la fabricación y/o por el grado de recocido, a estas condiciones se les denomina temple y sus características están dadas principalmente por valores de las propiedades mecánicas.

Los temples se dividen en dos grandes grupos: temples por recocido y temples por deformación en frío.

Los temples por recocido reducen la dureza del acero, esto por austenitizado de la pieza enfriándola muy lentamente para obtener estructuras suaves, como ferrita y perlita gruesa.

Acero con bajo contenido de carbono. El carbono en una concentración relativamente pequeña, afecta las propiedades del acero de tal forma que con baja proporción es dúctil, maleable y de regular resistencia pero al aumentar se reducen las dos primeras y se aumenta la última; asimismo, aumenta la dureza y disminuye la tenacidad. Los aceros de

bajo carbono contienen menos del 0.25% de dicho elemento y las cantidades de manganeso varían de 0.30 a 0.60%. Entre mayor sea el contenido de carbono mayor dureza se obtiene al temple y disminuye la soldabilidad.

La susceptibilidad de los aceros al SSC en servicio amargo no es una función de la dureza exclusivamente sino que existe una estrecha relación entre la dureza y la concentración de H_2S . La figura 6 muestra dicho efecto.

5.1 TIPO DE ACERO

Hasta la fecha se han llevado a cabo diferentes estudios experimentales para mejorar la susceptibilidad de los aceros al carbón, al ataque de hidrógeno, algunos de los puntos más importantes a los que se ha llegado, son los siguientes:

1. Adicionar cobre en un porcentaje mínimo, 0.20%, y máxima de 0.35% para reducir la cantidad de átomos de hidrógeno absorbidos dentro del acero.
2. Adicionar Cu-Ni para formar una película protectora, la cual previene la difusión de hidrógeno a través del acero. No se mencionan porcentajes mínimos y máximos de níquel, sin embargo, el NACE MR-01-75 Rev. 80 permite hasta el 1% de níquel. Ambas medidas funcionan siempre y cuando

el pH de la fase acuosa de la tuberfa sea mayor de 5.

3. Minimizar la cantidad de azufre. El contenido de azufre en un acero normal está entre 0.04 y 0.05 máximo, sin embargo, en aceros de extra bajo azufre varfa de 0.001 o menor a 0.005 máximo, esto favorece la no formación de inclusiones de sulfuro de manganeso que favorecen el ataque por hidrógeno.

5.2 COMPOSICION DEL ACERO

La adición de aleantes aumenta la resistencia del acero, sin embargo, en muchos casos incrementa el endurecimiento al retardar la relación de formación de carburos y la aglomeración. Esto muestra el efecto primario de reforzamiento de algunos elementos que retardan la relación de formación de carburos y el desarrollo de pequeñas partículas en aceros de alta dureza. Sin embargo, varios elementos tienen diferentes grados de tendencia de formación de carburos. El manganeso es un fuerte formador de carburos. El culombio es el más fuerte formador de carburos de todos los elementos usados.

Estudios del mecanismo por el cual el culombio contribuye al incremento de resistencia de un acero indican que

el elemento no se limita a la formación de carburos, sino que también forma parte de un fenómeno de precipitación y reforzamiento que además eleva la resistencia del acero.

Otro factor es que el culombio como adicionador para reforzamiento, retarda la cristalización que sigue al último paso en la operación de rolado en caliente en la plancha de formado.

Esto resulta en un grano ferrítico más fino, el cual también contribuye a incrementar la resistencia y la tenacidad.

Esto es de seguro más importante que la adecuada tenacidad que acompaña al incremento en la resistencia. La industria del acero está en general logrando esta deseable combinación de factores que contribuyen a una buena resistencia y dureza. Esto se logra gracias a una estructura de grano muy fino en combinación con la precipitación del reforzamiento y buena soldabilidad con moderado endurecimiento.

El vanadio también ha sido, y en algunos casos está siendo usado como un reforzador en aceros de alta resistencia para tuberías, sin embargo, la mayoría parece preferir el culombio en lugar de este elemento. El titanio también ha sido mencionado en algunos reportes, pero el único caso conocido es un acero australiano conteniendo 0.026% de cu-

lombio con 0.028% de titanio.

Sin embargo, aunque el titanio en muchas formas se comporta como el culombio, éste no ha sido generalmente usado, porque el problema es llevarlo dentro del acero, debido a su extrema afinidad por el oxígeno.

El estándar API permite el uso de cualquiera de los tres. En el acero para tubería de alta resistencia el usado más extensamente es el culombio.

Níquel. Cuando este elemento está presente en los aceros, estos son más resistentes y tenaces, no presentan carburos difíciles de disolver durante los tratamientos térmicos por lo que estos son fáciles de aplicar, sin embargo, se ha encontrado experimentalmente que cuando el contenido de níquel excede el 1%, la susceptibilidad al SCC a durezas menores 22 Rc aumenta.

Manganeso. Se encuentra en los aceros por ser parte esencial durante el proceso de aceración donde actúa como desoxidante, además neutraliza el efecto perjudicial del azufre cuando se añade en cantidades de 0.6% a 0.9%. Un acero se considera aleado por el Mn cuando su contenido rebasa el 1%.

Vanadio. Este elemento tiene su acción principalmente sobre el tamaño del grano en los aceros. Por su gran ten

dencia a formar carburos, refina el grano. Con excepción del Cb y el Ti, el vanadio es el más fuerte formador de carburos y bastan pequeñas cantidades como 0.02% para ejercer este efecto. En los aceros para grandes esfuerzos los porcentajes utilizados son de 0.10% a 0.3%.

Titanio. Al igual que el vanadio, es un elemento desoxidante y refinador del grano, además de su fuerte tendencia a formar carburos, se combina con el nitrógeno.

Fósforo. Es un elemento indeseable porque aumenta la fragilidad de la ferrita y provoca la segregación del carbono. Normalmente su contenido se limita 0.04% máximo.

Azufre. Este elemento es indeseable porque produce fracturas en caliente durante la solidificación del acero, así como durante la forja o laminación. Disminuye las propiedades mecánicas. Solamente se añade en forma controlada para mejorar la maquinabilidad junto con el fósforo.

5.3 TRATAMIENTO DEL ACERO

El tratamiento con silicato de calcio para reducir las inclusiones de sulfuro de manganeso en aceros de extra bajo azufre es un resultado de diferentes industrias japonesas fabricantes de acero, sin embargo, los laboratorios

Battelle, en su último informe,¹² no mencionan nada de esto como recomendación, sólo indican que se deben apegar los requerimientos de fabricación de la tubería para manejo de gas amargo al estándar NACE MR-01-75 Rev. 1980 e inyectar inhibidor de corrosión.

Por otra parte, se recomienda que el acero utilizado para líneas de transmisión sea normalizado, sin embargo, hasta la fecha no se ha comprobado realmente la efectividad de este tratamiento térmico en favor del comportamiento del acero en ambientes amargos.

5.4 ESPECIFICACIONES DE MATERIAL

Las especificaciones para material de tuberías normalmente hacen referencia a algunos de los siguientes códigos y estándares.

ANSI (American National Standards Institute) (Instituto Nacional Americano de Estándares)

Los estándares y códigos ANSI, anteriormente ASA (American Standards Association), se dividen básicamente en dos partes, la primera compuesta de varios estándares que establecen las dimensiones, tolerancias, rangos de presión, marcado, requerimientos de bisel, tipos de rosca, etc., pa-

ra tubería, conexiones, bridas, válvulas, empaques y tornillería; y la segunda parte, constituida por varios códigos que describen los requerimientos mínimos para el diseño, materiales y fabricación, tendido, pruebas e inspección para sistemas de tuberías.

ASTM (American Society for Testing and Materials)
(Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)

Las especificaciones ASTM, cubren materiales, métodos de fabricación, composición química, tratamiento térmico, propiedades mecánicas, pruebas, tolerancias dimensionales, etc., para materiales no sólo de tubería sino en general.

Muchas de estas especificaciones comprenden varios grados, tipos o números de aleación diferenciándolos entre sí por la composición química o propiedades mecánicas.

API (American Petroleum Institute)
(Instituto Americano del Petróleo)

Los estándares API cubren los mismos aspectos que las especificaciones ASTM, sólo que para sistemas de tuberías relacionados con la industria petroquímica. Primeramente se encuentra la norma 5L que abarca tubería de línea con varios grados de material y con o sin costura y, por

consiguiente con diversos procesos de fabricación. La necesidad de crear materiales de alta resistencia como consecuencia de las altas presiones a las que se transportan los hidrocarburos, llevó a la creación de la norma 5LX, pudiendo ser con costura o sin costura y con varios grados de resistencia del material. .

Algunos materiales adecuados para los sistemas de recolección y transporte de gas amargo son los siguientes:

TUBERIA

API especificación 5L Gr. B
 5LX Gr. 42 al 60
 ASTM especificación A-106 Gr.B
 A-333 Gr. 6

VALVULAS

ASTM especificación A-216 Gr. WCB	(El material en
A-285 Gr. B	contacto con el
A-234 Gr. WPB	fluido será en-
A-105	durecido al cro
A-283	mo)

6. INHIBIDORES DE CORROSION

En la lucha contra la corrosión debida al gas amargo, uno de los métodos más modernos para combatirla en el interior de líneas de transporte de gas, ha sido la utilización de soluciones que al ser aspersadas en la corriente del gas, proporcionan una protección al acero contra los componentes corrosivos existentes, estas soluciones reciben el nombre de inhibidores de corrosión.

Los recubrimientos anticorrosivos proporcionan una barrera entre el equipo y el medio corrosivo siendo empleadas en la protección de superficies de fácil acceso tales como: tanques de almacenamiento y tuberías.

Las alteraciones al medio son efectuadas de diferentes maneras y normalmente son específicas del sistema con el que se esté trabajando. El uso de inhibidores de corrosión es un método bastante efectivo y tiene su aplicación en la protección de partes de equipos de difícil acceso, donde no es posible efectuar otro tipo de protección, por ejemplo en el interior de: tuberías, válvulas, intercambiadores de calor, generadores de vapor, tanques de balance, unidades de

producción de crudo y gas, etc.

Un inhibidor se puede definir como todo producto que, agregado en pequeñas cantidades a la corriente de un flujo corrosivo, reduce parcial o totalmente el poder agresivo en contra del metal o aleación de la tubería que transporta dicho fluido. Por lo tanto, lo podemos considerar como un catalizador que tiende a disminuir e incluso anular una velocidad de reacción determinada.

6.1 CONCEPTOS DEL MECANISMO

El estudio sistemático del mecanismo de la acción de los inhibidores es muy reciente pero ya se cuenta con varias teorías.

a) Teoría de la absorción

Con esta teoría se trata de explicar el hecho de que con cantidades muy pequeñas de inhibidor (unas cuantas partes por millón) se reduce la velocidad de corrosión de un 50% a un 90%, tal como sucede en la aplicación de productos orgánicos de compleja estructura molecular.

Aun cuando estos no tengan efectos sobre el acero, se acepta que los grupos polares hidrófilos como la función ácida (COO) o la función amina (NH₂) se fijan sobre la superficie del metal en una capa monomolecular o plurimolecular,

orientándose la molécula orgánica perpendicularmente a la superficie del metal con los grupos hidrófilos hacia el medio corrosivo, formándose así una barrera protectora que se opone al acceso del ente corrosivo y creando además una resistencia eléctrica para el caso de que localmente se produzca una acción de pila.

Sin embargo, se supone que en algunos casos no intervinen directamente los inhibidores agregados, sino nuevas especies que se forman al reaccionar con el medio corrosivo.

La adición de inhibidores catódicos, en general menos activos que los inhibidores anódicos, no representa ningún peligro. En cambio, la adición de inhibidores anódicos se debe controlar cuidadosamente, ya que si la capa protectora que se forma no recubre el metal de la tubería, puede promoverse la activación de la corrosión en determinados puntos, ocurriendo así la formación de picaduras profundas en el metal.

Por otro lado, hay que hacer notar que los inhibidores anódicos oxidantes, como los cromatos, los nitritos, los molibdatos, etc., exigen en su empleo dosis aproximadamente diez veces menores que las correspondientes a los inhibidores anódicos salinos; fosfatos, carbonatos, silicatos, taninos, y sus resultados son igualmente satisfactorios.

b) Teoría de la película protectora

Explica el fenómeno de la inhibición de la corrosión mediante la suposición de la formación de un compuesto insoluble en el medio.

Este compuesto insoluble está formado por el metal a proteger y el inhibidor; esta teoría argumenta que hay intercambio de electrones entre el inhibidor y la superficie metálica y no una simple fuerza electrostática de atracción.

6.2 CARACTERISTICAS PRINCIPALES DE UN INHIBIDOR DE CORROSION

- a) Debe proteger el sistema de la corrosión eficientemente.
- b) Debe ser soluble en el sistema a proteger.
- c) No debe alterar el proceso del sistema a proteger.
- d) Ser libre de formación y/o deposición de cenizas.
- e) Ser permanente en su efectividad y no ser removido o perder su efectividad por manejo o almacenamiento.
- f) Ser compatible con otros inhibidores o aditivos.
- g) No ser tóxico ni contaminante.
- h) Debe ser de fácil manejo y almacenamiento.

- i) Debe ser económico.

6.3 CLASIFICACION DE INHIBIDORES

Los inhibidores de la corrosión pueden clasificarse de diferentes maneras: inhibidores orgánicos que a su vez se pueden clasificar como: pasivadores, precipitadores, de fase vapor, catódicos, neutralizantes, y los inhibidores inorgánicos que se pueden clasificar como anódicos y catódicos o ambos. Aunque si bien, como consecuencia de que el fenómeno corrosivo es, en su mayoría, un proceso electroquímico, es común clasificar a los inhibidores de la corrosión como anódicos y catódicos, los primeros reciben ese nombre porque retardan las reacciones anódicas de la corrosión y los segundos las reacciones catódicas, pudiendo haber un tercer tipo de inhibidores llamados mixtos, ya que retardan ambas reacciones.

Experimentalmente se ha observado que es difícil distinguir entre uno u otro tipo de inhibidor según esta clasificación, ya que si se suspende la reacción anódica de corrosión la catódica también se ve afectada.

Por lo anterior, la clasificación más útil es aquella que la hace según su modo de actuar. En esta clasificación encontramos a dos grupos: inhibidores que forman una ca

pa protectora en la superficie metálica, e inhibidores que reducen la agresividad del medio.

6.4 METODOS DE APLICACION

TRATAMIENTO CONTINUO

Cuando es practicado este método, la adsorción del inhibidor es lenta y la desorción es rápida, siempre y cuando la concentración de las gotas del fluido estén a un nivel adecuado para su protección. El tratamiento comienza inyectando inhibidor a altas concentraciones para producir inicialmente una película firme. Si se continúa con este tratamiento a altas concentraciones, no se pueden mejorar los resultados y sí ocasionar costos elevados, por lo que las altas concentraciones generalmente se aplican durante una semana, para después bajar a la mitad de ellas.

La protección obtenida usando un tratamiento continuo puede ser de un 95% y reducir uniformemente la velocidad de corrosión, a menos de una milésima por año. Un inhibidor inadecuado o con una concentración insuficiente puede incrementar el promedio de corrosión o bien cambiarla de una corrosión uniforme a una corrosión por picaduras.

Los niveles de tratamiento usualmente varían desde 25 a 100 partes por millón (0.0025% a 0.01%) de inhibidor.

TRATAMIENTO INTERMITENTE

El tratamiento intermitente permite la formación de películas permanentes por medio de dosificaciones no frecuentes de una gran cantidad de inhibidor. Este tratamiento es más económico y se obtiene frecuentemente la misma protección que con el tratamiento continuo.

La protección alcanzada puede ser hasta un 99% con velocidad de corrosión uniforme, y así obtener menos de 0.1 milésimas de pulgada por año.

El uso económico de los inhibidores, para producir largas y fuertes películas protectoras dependen de la frecuencia de inyección del tratamiento.

Generalmente, los tratamientos se hacen a intervalos regulares; bajo condiciones óptimas, en un rango de tres a seis meses.

6.5 SELECCION DE INHIBIDORES

Desafortunadamente, no existen todavía reglas precisas para definir con certeza el inhibidor óptimo utilizable en un caso determinado. Así sucede que la adición de una misma sustancia a un medio dado puede provocar la inhibición para un metal y la activación de corrosión para otro.

El empleo de una misma sustancia para un mismo metal, pero agregado a dos diferentes medios corrosivos puede provocar inhibición o activación.

La adición de una misma sustancia a un medio pero en dosis diferentes, puede provocar para un metal dado la inhibición o activación.

Dos sustancias que separadas inhiben la corrosión de un metal dado en el mismo medio, puede ocasionar una activación de la corrosión de ese metal en el mismo medio cuando se utiliza en conjunto.

Por lo tanto, la adición en un medio corrosivo de una sustancia que se venda bajo el nombre de inhibidor, no origina necesariamente la inhibición en ese medio, puede incluso promover la aceleración de la corrosión.

Cada problema de inhibición debe ser por lo tanto objeto de un estudio muy detallado en condiciones idénticas a las condiciones reales si se desea evitar peligrosos errores de interpretación como sucede con frecuencia.

En la selección de inhibidores que se pueden usar en sistemas de recolección y transporte de gas amargo, es recomendable considerar los del tipo bivalente, es decir que tienen que ser efectivos tanto para prever la corrosión electro

química, como para evitar el ataque por hidrógeno. Esta característica la presentan los inhibidores orgánicos y dentro de estos los catiónicos tales como los de tipo amina.

En base a lo anterior, se recomienda efectuar pruebas estáticas y dinámicas con sales amígenas de ácidos grasos polimerizados o sean aminas aromáticas del tipo anilina para poder determinar con precisión la dosificación y el tipo de inhibidor para cada sistema específico.

Como consecuencia favorable de utilizar inhibidores en sistemas de recolección y transporte de gas se tiene:

1. Evitar el desgaste de la pared de la tubería.
2. Evitar el incremento del factor de fricción.
3. Aumentar la eficiencia en el transporte.
4. Evitar el incremento en la potencia necesaria para manejo de gas.
5. Disminuir la frecuencia de las corridas de limpia tubos (diablos).
6. Evitar formación de hidratos.
7. Evitar fragilización del material.
8. Por último, disminuir al mínimo la formación de sulfuro de hierro.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 CONCLUSIONES

1. Existen tres soluciones para los problemas de daño por hidrógeno en los sistemas de recolección y transporte de gas amargo y son:
 - a) Prevenir que la molécula de sulfuro de hidrógeno se disocie, por medio del control de la composición del gas, es decir, evitar la formación de agua líquida por medio de la deshidratación.
 - b) Crear una película protectora sobre la superficie del acero que permita inhibir el proceso corrosivo electroquímico y de fragilización por inducción de hidrógeno (agregando inhibidores).
 - c) Eliminar los sitios favorables dentro del acero en donde el hidrógeno atómico pueda difundirse y nuclearse. Desde el punto de vista metalúrgico, esto parece la solución más viable.
2. En el fenómeno de corrosión bajo esfuerzo, la velocidad de propagación de fisuras es demasiado grande para ser explicada por un proceso de solución anódica. Por otra parte, hay evidencia indiscutible de que en tales

casos el hidrógeno juega un papel primordial.

El hidrógeno atómico es absorbido por el metal; éste migra hacia inclusiones no metálicas (MnS) de muy alta concentración de esfuerzos. En las inclusiones, el hidrógeno no forma burbujas de hidrógeno molecular no difundible a muy alta presión o actúa de alguna otra forma que conduce a la decohesión del metal. El mecanismo aún no es muy bien conocido.

3. El H_2S en presencia de agua corroe el acero de la tubería pero en ausencia de CO_2 tiene una inherente habilidad de formar una capa protectora de FeS , sin embargo, si la corriente de gas tiene H_2S y CO_2 y agua libre, el CO_2 forma ácido carbónico que rompe la capa protectora y hace más severo el problema de corrosión, asimismo el pH disminuye, incrementando la cantidad de iones hidrógeno existentes en la fase acuosa.
4. La presencia de puntos de alta dureza y presiones parciales elevadas de H_2S y CO_2 favorecen el fenómeno corrosivo.
5. El endulzamiento de todo el gas proveniente de los campos no es posible llevarlo a cabo en instalaciones fuera de costa debido a los grandes volúmenes de gas que son manejados, sin embargo, para el gas combustible que se utiliza en las instalaciones fuera de costa, el mejor

proceso de endulzamiento es con dietilénamina, dado que son volúmenes relativamente bajos.

7.2 RECOMENDACIONES

1. Para eliminar el fenómeno corrosivo es necesario eliminar la fase acuosa, cumpliendo con las condiciones de diseño del proceso de deshidratación.
2. Aplicar un procedimiento de soldadura que garantice durezas de acuerdo a la presión parcial del H_2S (ver figura 12), el HAZ es la zona más favorable para la formación de estructuras de alta dureza.
3. Para líneas de transmisión es recomendable utilizar aceros al carbón microaleados de acuerdo a la siguiente composición:

Carbono	0.15 máx
Manganeso	1.15 máx
Silicio	0.35 máx
Azufre	0.005 máx
Fósforo	0.02 máx
Cobre	0.25 min - 0.35 máx
Níquel	0.25 máx
Molibdeno	0.08 máx
Cromo	0.20 máx

Aluminio	0.05 máx
Vanadio	0.06 máx
Culombio	0.05 máx
Titanio	0.05 máx
Nitrógeno	0.009 máx
Carbono equivalente	0.38 máx
V + Cb + Ti	0.12

4. Es recomendable aplicar al acero un tratamiento con silicato de calcio para esferoidizar las inclusiones de MnS y aumentar su energía de superficie evitando así la posible nucleación del hidrógeno.
5. Si por razones económicas o restricciones de fabricación nacional no es posible conseguir materiales microaleados, se recomienda utilizar aceros al carbono convencionales (API) siempre y cuando cumplan con los requerimientos del estándar NACE MR-01-75 última revisión.
6. Es recomendable que los sistemas de recolección sean diseñados para mantener velocidades de flujo de aproximadamente 10 ft/s bajo condiciones de producción mínima.
7. Debido a que a altas temperaturas disminuye la solubilidad de los gases en los líquidos, es recomendable que los sistemas de recolección y transporte de gas amargo sean mantenidos a una temperatura mínima de flujo de 83°C.

8. Es necesario que se efectúe una evaluación adecuada del grado de agresividad del gas amargo hacia el material de la tubería, esto se puede lograr haciendo uso de las ecuaciones y la información presentadas en este trabajo. Es recomendable a su vez, evaluar la humedad relativa del gas, ya que se considera para estos casos, que si la humedad relativa del gas es mayor del 60% aumenta la probabilidad de condensación de la fase acuosa.
9. Se podrían hacer pruebas de laboratorio con materiales tratados térmicamente, tratados con calcio, microaleados con níquel y materiales de acuerdo al estándar NACE MR-01-75, a niveles de concentración de H_2S , CO_2 y agua semejantes a las que existen en los pozos de la zona sureste del país, asimismo con valores de presión y temperatura basados en estudios de operación estadísticos, y así, poder hacer una mejor discriminación de los factores que determinan los fenómenos corrosivos antes mencionados en los materiales de tubería.

Por todo lo anterior, una buena especificación de material en cuanto a composición, requerimientos mecánicos y de soldadura así como requisitos de operación y mantenimiento de los sistemas de distribución y recolección de gas amargo pueden ahorrar muchos millones de pesos al país.

8. Anexos

Anexo A: Desarrollo de una ecuación para evaluar el PH de la fase condensada.

Sistema:

Metano (gas natural) - H_2S - CO_2 - H_2O

Se considera que en la fase acuosa solo están el H_2S y el CO_2 disueltos.

$$m_T = m_{H_2O} + m_{H_2S} + m_{CO_2} \quad (a)$$

$$n_T = n_{H_2O} + n_{H_2S} + n_{CO_2} \quad (b)$$

$$1 = X_{H_2O} + X_{H_2S} + X_{CO_2} \quad (c)$$

Para H_2S :

$$X_{H_2S} = \frac{n_{H_2O}}{n_T} \quad ; \quad n_{H_2S} = \frac{m_{H_2S}}{PM_{H_2S}}$$

$$X_{H_2S} = \frac{m_{H_2S}}{PM_{H_2S} n_T} \quad (d)$$

$$m_{H_2S} = X_{H_2S} PM_{H_2S} n_T \quad (e)$$

Para encontrar el n_T , tenemos:

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_T}$$

$$n_T = \frac{n_{H_2O}}{X_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O} X_{H_2O}} \quad (f)$$

de la ecuación (c):

$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2S} - X_{CO_2}$$

Sustituyendo en (f):

$$n_T = \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O} (1 - X_{H_2S} - X_{CO_2})} \quad (g)$$

Si sustituimos la expresión anterior en la ecuación (e) tenemos que la masa de H_2S es:

$$m_{H_2S} = \frac{X_{H_2S} PM_{H_2S} M_{H_2O}}{PM_{H_2O} (1 - X_{H_2S} - X_{CO_2})} \quad (h)$$

Si suponemos que un litro de solución es aproximadamente igual a un litro de agua entonces la concentración de H_2O en un litro de solución es:

de la ecuación (h); tenemos:

$$\frac{m_{H_2S}}{m_{H_2O}} = \frac{X_{H_2S} PM_{H_2S}}{PM_{H_2O}(1 - X_{H_2S} - X_{CO_2})} \quad (i)$$

$$\rho_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{V_{H_2O}}$$

$$m_{H_2O} = \rho_{H_2O} V_{H_2O} \quad (j)$$

Sustituyendo (j) en (i)

$$\frac{m_{H_2S}}{V_{H_2O}} = \frac{X_{H_2S} PM_{H_2S} \rho_{H_2O}}{PM_{H_2O}(1 - X_{H_2S} - X_{CO_2})}$$

$$\frac{m_{H_2S}}{PM_{H_2O} V_{H_2O}} = \frac{X_{H_2S} \rho_{H_2O}}{PM_{H_2O}(1 - X_{H_2S} - X_{CO_2})}$$

$$\frac{n_{H_2S}}{V_{H_2O}} = \frac{X_{H_2O} \rho_{H_2O}}{PM_{H_2O}(1 - X_{H_2S} - X_{CO_2})} \quad (k)$$

La ecuación (k) representa la concentración de H_2S por volumen de solución.

La ecuación (7) esta expresada por:

$$[H^+] = \sqrt{K_2 [H_2S]} \quad (7)$$

entonces:

$$[H_2S] = \frac{n_{H_2S}}{V_{H_2O}}$$

Sin embargo, la evaluación de las fracciones en la fase líquida, es el verdadero problema; como se cuenta con las constantes de equilibrio (ecuaciones 8, 9 y

10), tenemos:

$$K_{H_2S} = \frac{Y_{H_2S}}{X_{H_2S}}$$

$$X_{H_2S} = \frac{Y_{H_2S}}{K_{H_2S}} \quad (l)$$

Sustituyendo la expresión (1) para el H_2S y CO_2 en la ecuación (k), tenemos:

$$[H_2S] = \frac{n_{H_2S}}{V_{H_2O}} = \frac{Y_{H_2S} P_{H_2O}}{P_{M_{H_2O}} K_{H_2S} \left(1 - \frac{Y_{H_2S}}{K_{H_2S}} - \frac{Y_{CO_2}}{K_{CO_2}}\right)}$$

Si sustituimos la expresión anterior en la ecuación (7) tendremos la concentración de iones hidrógeno en función de la cantidad o fracción mol de H_2S existente en la fase gaseosa:

$$[H^+]_{H_2S} = \sqrt{K_2 \left[\frac{Y_{H_2S} P_{H_2O}}{P_{M_{H_2O}} K_{H_2S} \left(1 - \frac{Y_{H_2S}}{K_{H_2S}} - \frac{Y_{CO_2}}{K_{CO_2}}\right)} \right]} \quad (11)$$

Para el CO_2 el desarrollo es idéntico y se llega a la misma expresión, solo que en función de la concentración de CO_2 en la fase gaseosa y de la constante de ionización para la reacción entre el CO_2 y el agua:

$$[H^+]_{CO_2} = \sqrt{K_3 \left[\frac{Y_{CO_2} P_{H_2O}}{P_{M_{H_2O}} K_{CO_2} \left(1 - \frac{Y_{H_2S}}{K_{H_2S}} - \frac{Y_{CO_2}}{K_{CO_2}}\right)} \right]} \quad (12)$$

9. INDICES DE FIGURAS Y TABLAS

Figuras

- 1 Mapa petrolero de México.
- 2 Velocidad de corrosión en aceros al carbón por presencia de CO_2 .
- 3 Mecanismo de la inducción de hidrógeno (HIC).
- 4 Fallas por hidrógeno.
- 5 Formas de separación de una grieta.
- 6 Relación entre presión total y presión parcial de H_2S .
- 7 Comportamiento del CO_2 en presencia de H_2S a 0.5% mol y $T = 115^\circ\text{F}$.
- 8 Comportamiento del H_2S en presencia de CO_2 a 0.5% mol y $T = 115^\circ\text{F}$.
- 9 Comportamiento del CO_2 en presencia de H_2S a 0.5% mol y $T = 86^\circ\text{F}$.
- 10 Comportamiento del H_2S en presencia de CO_2 a 0.5% mol y $T = 86^\circ\text{F}$.
- 11 Comportamiento del CO_2 en presencia de H_2S a 0.5% mol y $T = 68^\circ\text{F}$.
- 12 Comportamiento del H_2S en presencia de CO_2 a 0.5% mol y $T = 68^\circ\text{F}$.
- 13 Relación entre concentración de H_2S , presión parcial y dureza en la zona afectada por el calor (HAZ).
- 14 Factor de compresibilidad Vs presión a $T = 100^\circ\text{F}$.
- 15 Temperatura de formación del hidrato Vs presión.

- 16 Punto de rocío del agua Vs temperatura a 1000 psig.
- 17 Perfil de temperatura para una tubería de diámetro de 12" con 1" de aislamiento de poliuretano.

Tablas

- 1 Reservas comprobadas de crudo y gas natural por país.
- 2 Tubería de Latinoamérica, actual y futura, en kilómetros.
- 3 Evaluación de la solubilidad de CO_2 y H_2S .
- 4 Riesgos a la salud.

10. BIBLIOGRAFIA

1. Microsegregation in Steel Plates
C. A. Cappffe
Trans. ASM, Vol. 39, 1947, pág. 191.
2. Corrosion Failures of hydrogen
R. B. Heady
Corrosion, Vol. 33, 1977, pág. 441.
3. Hydrogen Damage
C. D. Beachem
Met. Trans., Vol. 3, 1972, pág. 437.
4. Hydrogen Damage
C. D. Beachem
ASM, 1977, pág. 12.
5. See of Welded Line Pipe in Sour Gas Service
Nippon Kokan Steel
Technical Bulletin, 1980, págs. 1-27.
6. Equilibrium hydrogen-sulfide carbon-methane-
water
Dely, J. G.
U. S. Patent 2.029.411, 1936.
7. Engineering Data Book
Gas Processors Suppliers Association
1972.
8. Gas Conditioning and Processing Vol. 2
John M. Campbell
Campbell Petroleum Series, 1976, págs. 266-290.
9. Design of Pipelines for the Simultaneous Flow
of Oil and Gas
Baker, Ovid
Oil and Gas Journal, July 26, 1954.

10. Effect of Uphill Flow on Pressure Drop in Design of two Phase Gathering Systems
Flanigan, Orin
Oil and Gas Journal, March 10, 1958.
11. Selection of Materials Designed for Use in Sour Gas
Technical Paper
Material Protection, Vol. 9, No. 4, April 1970.
12. Guidelines of Materials for H₂S Services
Experimental Study
Battelle Memorial Institute, 1983.
13. Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Steels in H₂S
Wu-Yang Chu, Shi-Qun Li
NACE, Vol. 36, No. 9, sep. 1980.
14. Gas Purification
Arthur L. Kohl, Fred C. Reisenfeld
CPC, Ber ed., 1979.
15. How to Design and Build Sour Gas Gathering Systems
Richard L. Moore
PGJ, Dec. 1977.
16. Steel Making Process Affects H₂ Damage Resistance for Sour Gas Pipelines and Vessels
P. F. Timmins
Oil and Gas Journal, sep. 27, 1982.
17. Inhibitors can control Gas-Systems Corrosion
Colin Aaron
Oil and Gas Journal, sep. 13, 1976.
18. Encounters with Internal Corrosion in Offshore Gas Pipelines
R. P. Badrak and C. J. Schoppe
Tennessee Gas Pipeline Company, 1979.
19. How to Control Corrosion in Sour Gas Pipelines
D. R. Fincher, James W. Ward, M. R. Chande
Pipe Line Industry, June 1978.

20. Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Material for Oil Field Equipment
NACE
Material Requirement - 01 - 75, Rev. 1980.
21. Corrosion, Control on Steel, Fixed Offshore Platforms Associated with Petroleum Production
NACE
Recommended Practice - 01-76, Rev. 1976.
22. Control of Internal Corrosion in Steel Pipelines and Piping Systems
NACE
Recommended Practice - 01 - 75, Rev. 1975.
23. Control of Corrosion Steel Pipeline
NACE
Recommended Practice - 06 - 75, Rev. 1975.
24. Internal Coating of Line Pipe for Gas Transmission Service
API
Recommended Practice - 5L2, Rev. 1980.
25. Overview of Economics and Engineering Aspects of Corrosion in Oil and Gas Production
C. J. Cron, G. A. Marsh. Journal of Petroleum Technology, June 1983, pág. 1033.