



CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 PURIFICACIÓN DE GAS NATURAL

2.1.1 Gas natural

El gas natural (GN) es una mezcla de hidrocarburos, generalmente gaseosos, presentes de forma natural en estructuras subterráneas. Como se ilustra en la Figura 1, la mayor proporción del gas natural la compone el metano (>80 %) aunque también contiene, en cantidades variables, hidrocarburos de dos o más carbonos. De igual forma, el gas puede presentar, en menores cantidades, diversas impurezas como dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfhídrico (H₂S), nitrógeno (N₂), vapor de agua (H₂O), etc. La proporción de contaminantes en el gas natural es específica de su formación geológica y puede tener importantes variaciones aún en una misma región. (Cavenati, et. al; 2006)

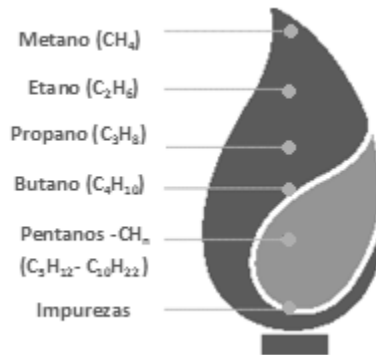


Figura 1. Composición del gas natural

Khol y Nielsen, en su libro Gas Purification, reportan los contaminantes más importantes encontrados en los yacimientos de gas natural. En la Tabla 1 se muestran dichos contaminantes así como su fórmula química (Khol y Nielsen, 1997).



Tabla 1. Principales impurezas del gas natural

	Contaminante	Fórmula
1	Ácido sulfhídrico	H ₂ S
2	Dióxido de carbono	CO ₂
3	Vapor de agua	H ₂ O
4	Dióxido de azufre	SO ₂
5	Óxidos de nitrógeno	NO _x
6	Compuestos orgánicos volátiles	VOC _s
7	Compuestos volátiles de cloro	
8	Compuestos volátiles de flúor	
9	Nitrógeno	N ₂
10	Monóxido de carbono	CO
11	Sulfuro de carbonilo	COS
12	Bisulfuro de carbono	CS ₂
13	Compuestos orgánicos de azufre	
14	Ácido cianhídrico	

2.1.1.1 Clasificación

Existe una clasificación para el gas natural la cual considera la forma en que éste se puede encontrar en un yacimiento y la presencia o ausencia de impurezas. De esta forma se pueden considerar los siguientes tipos (Jáuregui, 2005) :

- *Gas natural asociado:* Es el gas natural se encuentra en el yacimiento junto con petróleo crudo.
- *Gas natural no asociado:* Es el gas que se obtiene cuando en el yacimiento no existe crudo.
- *Gas natural mezclado:* Es el gas que se encuentra en solución con el crudo.
- *Gas natural húmedo:* Se denomina gas natural húmedo a la mezcla que compone el gas natural en los yacimientos con contenido alto de hidrocarburos, los cuales se licuan en la superficie y pueden recuperarse comercialmente.



- *Gas natural seco*: Es el gas que no presenta un contenido de hidrocarburos líquidos que puedan recuperarse y comercializarse.
- *Gas natural amargo*: Corresponde a la mezcla gas natural con compuestos gaseosos e impurezas que se encuentran en el yacimiento.

2.1.1.2 Uso del gas natural y marco regulatorio.

En los últimos años el mercado de gas natural a nivel internacional ha crecido de forma importante. Dicho mercado se ha caracterizado por un mayor uso en los sectores de consumo, resultado de los beneficios ecológicos y económicos que ofrece respecto a otros combustibles. La Secretaría de Energía de México con base en información de la *BP Statistical Review of World Energy 2007*, reportó en el 2006 que el gas natural ocupaba el tercer lugar en el consumo de energía mundial con un porcentaje de consumo de 23.7 % (Figura 2).

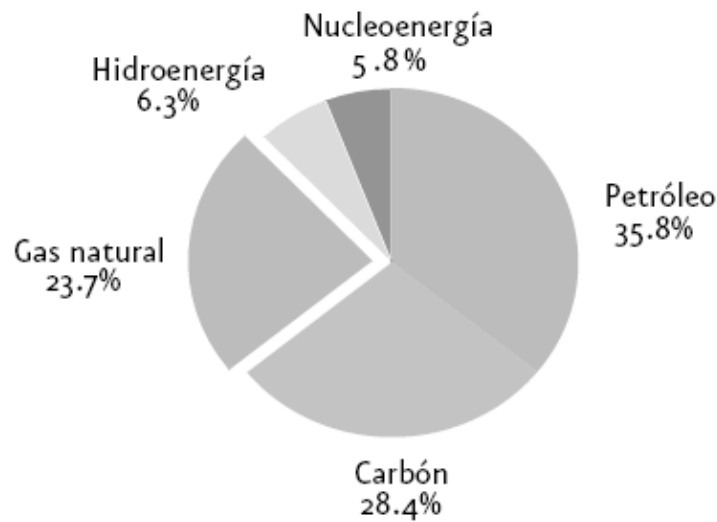


Figura 2. Consumo mundial de energía primaria por tipo de fuente (Kesse, et, al; 2007)



En el caso de México, desde el 2003 se mantiene una tendencia creciente en la producción de gas natural, permitiendo alcanzar un volumen de 152 millones de metros cúbicos diarios (mmcd) en el 2006. Por otra parte, se estima que para el 2016 las empresas energéticas paraestatales obtengan un ahorro en gas natural, del orden de los 3 mmcd, por medidas de eficiencia energética; mientras que las empresas del sector privado podrían lograr ahorros de energía de 0.11 mmcd (Kesse, et, al; 2007).

Alrededor del mundo, una gran cantidad de yacimientos contienen gas de tipo amargo donde la concentración de contaminantes es grande, como sucede en fuentes en Alemania (Pannonian Basin) o Australia. Debido a ello, muchos países han establecido estándares para la concentración de los contaminantes presentes en el gas natural a fin de que éste pueda ser distribuido y comercializado. En México, las especificaciones sobre la calidad del gas natural se establecen en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2003. En la Tabla 2 se muestran las propiedades del gas natural necesarias para que éste cumpla con la norma.



Tabla 2. Especificaciones del gas natural según la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2003

Propiedad	Unidades	Especificación	
		Mínimo	Máximo
Oxígeno	% vol.	--	0.2
<i>Inertes</i>	% vol.	--	
Nitrógeno (N ₂)	% vol.	--	5.0
Bióxido de carbono (CO ₂)	% vol.	--	3.0
Contenido de licuable a partir del propano (C ₃ ⁺), o temperatura de rocío de hidrocarburos de 1 a 8000 kPa	l/m ³	--	0.059
	K (°C)	--	271.15 (-2)
Humedad (H ₂ O)	mg/m ³		112
Poder calorífico superior	MJ/m ³	35.42	41.53
Ácido sulfhídrico	mg/m ³	--	6.1
Azufre total	mg/m ³	---	150.0
Material sólido	--	Libre de sólidos, gomas y cualquier tipo de sólidos que pueda causar problemas en los ductos e instalaciones	

2.1.2 Remoción de CO₂ y H₂S del gas natural

En la actualidad existen diferentes tecnologías mediante la cual es posible la remoción de H₂S y CO₂ en el gas natural. Existen siete tipos de tecnologías que pueden ser empleadas para la remoción de impurezas, o endulzamiento del gas natural. (Khol y Nielsen, 1997). En la Figura 3 se muestran dichas tecnologías.

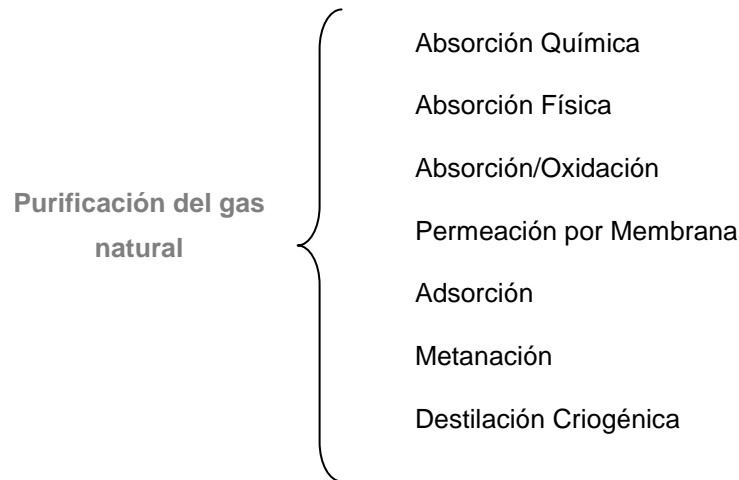


Figura 3. Tipos de tecnologías empleadas para purificación del gas natural

Las tres tecnologías principales que dominan el mercado son: la absorción química con soluciones acuosas de alcanolaminas, la absorción física y la destilación criogénica. A continuación se describen brevemente cada una de ellas.

La absorción química emplea soluciones acuosas de alcanolaminas para remover el CO_2 de la corriente de gas. En este tipo de proceso, las alcanolaminas que son de mayor interés comercial son la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), la *N*-metildietanolamina (MDEA), o combinaciones de las mismas. El gas natural es endulzado en una torre de absorción a una temperatura de aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, las alcanolaminas son regeneradas a temperaturas de entre 110 y $120\text{ }^\circ\text{C}$. Este proceso es muy empleado a nivel comercial aunque su costo de operación es alto debido a la cantidad de energía que se emplea para la regeneración del solvente. En el caso de la absorción física los solventes empleados son glicoles u otros solventes orgánicos en donde la interacción con el CO_2 no es tan fuerte en comparación de las alcanolaminas. Consecuentemente, se requiere una menor cantidad de energía en la regeneración. Finalmente, en la destilación criogénica el CO_2 es licuado reduciendo la temperatura de la corriente de gas natural. Este tipo de proceso es considerado una tecnología atractiva debido a que el gas natural puede ser transportado como gas natural licuado (LNG), lo cual reduce el volumen cerca de 600 veces.



2.1.2.1 Proceso de endulzamiento por absorción con alcanolaminas

Operación de absorción

La absorción es una operación unitaria en la cual los componentes solubles de una mezcla de gas son disueltos en un líquido. La operación inversa se denomina desorción, la cual es empleada cuando se requiere transferir los componentes volátiles de una mezcla líquida a un gas. Estas operaciones se realizan generalmente en torres verticales que en su interior tienen platos, empaques u otros dispositivos que aumentan el contacto entre ambas fases las cuales fluyen a contracorriente (PerryGreen, 2003).

Entre los factores más importantes para las operaciones de absorción y desorción se encuentran:

- La velocidad, composición, temperatura, y presión del gas entrante a la columna
- La recuperación requerida de los solutos
- La elección del disolvente
- La presión y temperatura de operación de la columna
- La velocidad mínima del disolvente
- El número de etapas de equilibrio
- Los efectos del calor y las necesidades de enfriamiento
- El tipo de absorbedor
- Las dimensiones de la torre

Uno de los factores más importantes en el diseño de la torre de absorción es el disolvente. En la elección del disolvente se debe asegurar que éste sea más lo más compatible posible con el soluto y que sus pérdidas sean mínimas, a fin de conseguir un proceso lo más económico posible. (McCabe et al., 2001)



En una torre de absorción la corriente gaseosa circula en contracorriente con el líquido. El contacto entre las dos fases produce la transferencia del soluto del gas al líquido, al presentar mayor afinidad de este por el disolvente. En este tipo de operaciones se busca que el contacto entre ambas corrientes sea el mayor posible, además de que el tiempo en que de contacto sea suficiente para que el soluto pueda pasar en su mayor parte de una fase a otra.

Descripción del proceso de endulzamiento de gas natural con soluciones de alcanolaminas

Los procesos de absorción de contaminantes del gas natural que emplean soluciones acuosas de alcanolaminas fueron desarrollados en 1930. En la actualidad, las plantas de endulzamiento de gas natural desempeñan un papel fundamental en las industrias del petróleo y gas (Tanthapanichakoon y Veawab, 2006).

En un típico sistema de purificación con soluciones de alcanolaminas el gas natural a purificar ingresa desde una unidad de adsorción, cuya función es remover agua e hidrocarburos líquidos, a la torre absorbedora donde se pone en contacto con la solución acuosa de alcanolaminas. El gas de alimentación contiene CO_2 y H_2S , o mezcla de ambos, los cuales son conocidos como *gases ácidos*. El gas que se alimenta fluye al fondo de la torre, empacada o de platos, donde entra en contacto con la solución acuosa de alcanolaminas. Los gases ácidos se remueven del gas natural a través del contacto entre estos y las soluciones de alcanolaminas (Khol y Nielsen, 1997).

La solución de alcanolaminas cargada con los gases ácidos, solvente rico, se deja en el fondo de la torre absorbedora. Esta solución es separada en un tanque para remover los gases de hidrocarburos y los condensados disueltos. Luego del tanque de separación líquido vapor la solución de alcanolaminas pasa por un intercambiador (alcanolamina rica/pobre) para poder entrar a la torre de desorción. En esta torre los enlaces de amina con CO_2 y H_2S son rotos por efecto de la temperatura provista a la torre por medio del rehervidor. De forma general el calor del rehervidor es provisto por vapor de agua saturada de 45 a 55 libra/ pulgada² absoluta (psia), produciendo una temperatura de desorción de alrededor 120 °C.



Dependiendo el diseño de la planta puede existir un tanque de balance, el cual es un sistema de destilación por lotes operando de forma semi-continua, construido para destilar agua y amina y dejar en el fondo sólidos, sales disueltas y productos de degradación. Su volumen puede ser 3 % del total del circuito (GPA, 2008). El gas libre de CO_2 y H_2S se conoce como *gas dulce* y es el producto del proceso. En la Figura 4 se muestra el diagrama de este proceso.

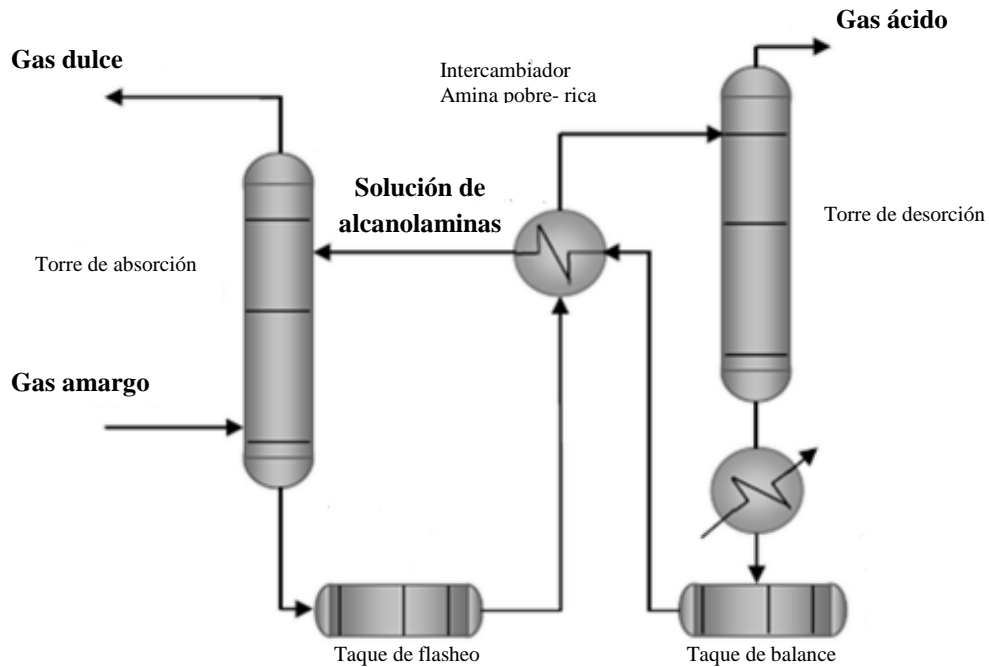


Figura 4. Proceso de endulzamiento de gas natural por absorción con alcanolaminas (PEMEX, 2008)



2.1.2.2 Selección la solución de alcanolamina

La selección de la solución de alcanolamina a emplear en los procesos de absorción química está influenciada por diversos factores. Uno de ellos, corresponde a las condiciones de presión temperatura a las cuales es posible tratar las corrientes de gas. Otro aspecto es la composición de la corriente a purificar y los requerimientos de pureza deseados. Además, al seleccionar la solución de amina, se debe tomar en cuenta el grado de remoción de CO_2 y H_2S . Finalmente, en los procesos de absorción química con alcanolaminas es deseable que la solución a emplear presente alta selectividad de H_2S .

Como se mencionó entre los principales tipos de alcanolaminas se encuentran empleadas en los procesos de absorción son la MEA, DEA y MDEA; aunque también se emplean diglicolamina (DGA), diisopropilamina, (DIPA) o mezclas de varias alcanolaminas. A continuación se describen brevemente algunas de ellas.

- Monoetanolamina

Las soluciones acuosas de este tipo de alcanolamina fueron empleadas durante un gran número de años para remover CO_2 y H_2S de las corrientes de gas natural y gases de síntesis. Este tipo de alcanolamina es recomendada cuando la concentración de CO_2 y H_2S es pequeña y no existen COS y CS_2 entre los contaminantes o su concentración es mínima.

Entre las ventajas de la MEA su gran alcalinidad y fácil regeneración. Por otra parte, su baja masa molecular le confiere, alta capacidad de absorción a la soluciones, incluso a moderadas concentraciones, de MEA. La mayor desventaja de las soluciones de MEA es que presentan mayor corrosividad en comparación de otros tipos de alcanolaminas, sobre todo cuando se excede 20 % (m/m) de concentración. Otra desventaja es que el calor de reacción con el CO_2 y H_2S es alto, 30 % más que el de dichos gases con DEA, por lo cual los requerimientos energéticos para su desorción son elevados. Finalmente, la presión de vapor alta que tiene esta alcanolamina causa pérdidas por vaporización significantes.



- *Dietanolamina*

Las soluciones acuosas de DEA han sido empleadas por varios años en las plantas de endulzamiento de gas natural cuyas corrientes de alimentación contienen apreciables cantidades de CO₂ y H₂S. Debido a que las alcanolaminas secundarias presentan poca reactividad con COS y CS₂, a la vez que los productos de sus reacciones no son corrosivos, la DEA es una buena elección para purificar gas con este tipo de contaminantes. La baja presión de vapor que ésta presenta hace que pueda ser empleada en operaciones de baja presión, donde las pérdidas por vaporización son prácticamente nulas. La principal desventaja de las soluciones de DEA es que ésta reacciona de forma irreversible con el CO₂ dando lugar a productos de degradación que provocan problemas de corrosión.

- *Diglicolamina*

El empleo de soluciones acuosas de DGA, 2-(2-aminoetoxi) etanol, fue comercializada por primera vez por la Corporación Flour, en conjunto con la Compañía de gas Natural el Paso. La DGA presenta muchas similitudes con respecto a la MEA, con excepción de que su baja presión de vapor permite emplearla a concentraciones relativamente altas (entre 40 y 60 % m/m). El empleo de estas concentraciones da como consecuencia menores flujos de recirculación y consumo de vapor cuando se compara con soluciones de MEA (Khol y Nielsen, 1997).

- *Diisopropilamina*

La DIPA es empleada en el proceso Sulfinol, patentado por la Compañía Internacional del Petróleo de Mastaschappij (SIPM), el cual emplea una mezcla de solventes físicos y químicos para remover las impurezas presentes en el gas natural. Sin embargo, desde hace algunos años la DIPA está siendo reemplazada por la MDEA como solvente en dicho proceso.



- *N-Metildietanolamina*

La MDEA es considerada una alcanolamina de nueva generación puesto que tiene una gran selectividad de H_2S aún con la presencia de CO_2 (Khol y Nielsen, 1997). La corporación Flour Daniel ha realizado diversos estudios que han demostrado que las alcanolaminas terciarias, en específico la MDEA, pueden absorber H_2S de forma selectiva bajo condiciones de operación apropiadas, resultando en tiempos de contacto cortos. Por otra parte, la baja presión de vapor de esta alcanolamina, le permite ser empleada en concentraciones superiores al 60 % masa sin pérdidas considerables por evaporación. Además, la MDEA es altamente resistente a la acción térmica y degradación química, tienen bajos requerimientos energéticos para su regeneración, se considera muy poco corrosiva y tiene calores de reacción bajos con H_2S y CO_2 .

- *Mezclas de alcanolaminas*

Las mezclas de alcanolaminas para las soluciones acuosas se emplean cuando se quiere incrementar alguna propiedad o el desempeño del solvente en los procesos de absorción química. Por ejemplo, el uso de la MDEA en los procesos de endulzamiento de gas natural ha crecido de forma importante, debido a sus propiedades favorables (Khol y Nielsen, 1997). Sin embargo, la principal desventaja que presenta esta alcanolamina es baja velocidad de reacción con el CO_2 . Por ello, en desde hace algunos años, se adicionan alcanolaminas primarias o secundarias, como MEA y DEA, para incrementar la velocidad de reacción de las soluciones de MDEA, sin disminuir de forma importante sus propiedades. (Khol y Nielsen, 1997)

2.1.2.3 Concentración de las soluciones

La concentración de las soluciones acuosas de alcanolaminas en muchas ocasiones es arbitraria y es usualmente realizada con base a experiencia de operación. En la Tabla 3 se reportan los rangos de concentración de algunas soluciones de alcanolaminas empleadas en plantas de endulzamiento de gas natural (Khol y Nielsen, 1997).



Tabla 3. Concentración de soluciones de alcanolaminas para endulzamiento de gas natural

Alcanolamina	Rango de concentración % masa	Concentración recomendada % masa
MEA	12 - 32	15
DEA	20 - 30	20
MDEA	35 -55	50

De forma general, se puede notar que el incremento de la concentración de las soluciones de alcanolaminas reduce el flujo de recirculación y por consiguiente el costo de la planta, al disminuir las dimensiones de los equipos.

2.2 CORROSIÓN

2.2.1 Definición de corrosión

La corrosión se puede definir como el deterioro de una sustancia, por lo general de un metal, o de las propiedades de la misma a causa de una reacción con su ambiente. (NACE, 1984); (Sheler et al, 1995). En principio el proceso de corrosión estaba ligado a la teoría electroquímica; sin embargo, en los últimos años se han considerado las actividades moleculares y las interacciones entre iones y electrones.

Una de las formas de detectar la corrosión en los materiales es mediante la presencia de productos de corrosión. El término productos de corrosión hace referencia a las sustancias que se forman durante una reacción de corrosión, pudiendo ser solubles o insolubles.



2.2.2 Mecanismo de corrosión

La corrosión es un proceso complejo en el cual intervienen diversos factores y variables. Una de las variables a considerar en los procesos y estudios de corrosión es el ambiente al que está expuesto el metal; aunque la definición de las características de éste resulta un tanto compleja (Roberge, 2000). Considerando esto, el proceso de corrosión se puede dividir en dos grandes categorías: corrosión húmeda y la corrosión seca. El término corrosión húmeda se aplica al proceso de corrosión electroquímica que ocurre en presencia de agua, vapor o mezclas de condensados. Por su parte, corrosión seca se refiere al ataque directo que se presenta cuando un metal es expuesto a un gas oxidante a temperaturas altas.

Electroquímica de la corrosión

El mecanismo por el cual ocurre la corrosión en soluciones acuosas involucra algunos aspectos de la teoría electroquímica. Es posible que en dichas soluciones acuosas exista un flujo de electricidad desde ciertas áreas de la superficie de un metal a otras áreas del mismo. Este flujo se da a través de soluciones con la propiedad de conducir electricidad (Verink, 1994).

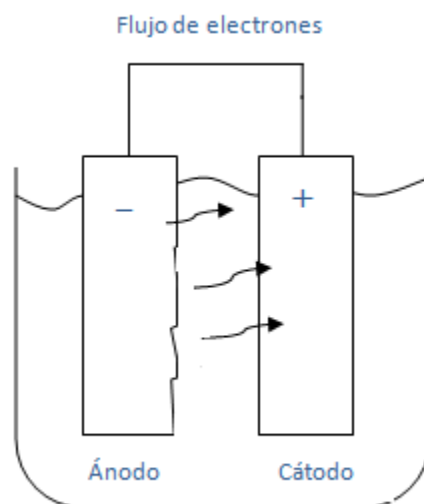
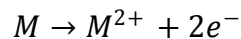


Figura 5. Diagrama de una celda electroquímica



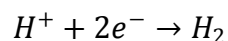
El término ánodo es usado para describir la porción de la superficie del metal que es corroída y por la cual la corriente deja al metal y entra a la solución. Por otra parte, el término cátodo corresponde a la superficie del metal mediante la cual la corriente deja la solución y vuelve al metal. El circuito se completa fuera de la solución por medio de un metal o un conductor que une al ánodo con el cátodo. Una solución capaz de conducir electricidad se denomina electrólito (Figura 5). Este tipo de soluciones tienen la propiedad de transferir corriente debido a la presencia de iones, los cuales pueden estar cargados positiva o negativamente. Por ejemplo, el agua pura contiene tanto iones positivos (H^+) como negativos (OH^-) en igual concentración. El ambiente corrosivo que forma un electrólito puede ser en una solución o también en una mezcla de condensados. Los ánodos y cátodos que están involucrados en una reacción de corrosión se denominan electrodos. Estos pueden ser dos tipos de metales o diferentes áreas en la superficie en una misma pieza de metal (NACE, 1984)

Debido a que el mecanismo de corrosión es mediante una reacción electroquímica, resulta importante conocer la naturaleza básica de este tipo de reacción. Las reacciones electroquímicas son reacciones químicas que involucra la transferencia de electrones, en las que se da el proceso de oxidación-reducción. Las reacciones de oxidación implican la donación de electrones de la superficie del metal hacia el medio Ecuación 1 (Vega León, 2006).

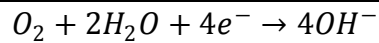


Ecuación 1

En las reacciones de reducción se da la aceptación de electrones de la superficie del metal al medio. Este tipo de reacciones se puede dar en medios ácidos (Ecuación 2) o medios básicos (Ecuación 3).



Ecuación 2



Ecuación 3

En la Figura 6 se ilustra el esquema empleado por Roberge en su libro *Handbook of Corrosion Engineering* (2000) para mostrar las reacciones de óxido-reducción que ocurren en el proceso de corrosión en un medio ácido.

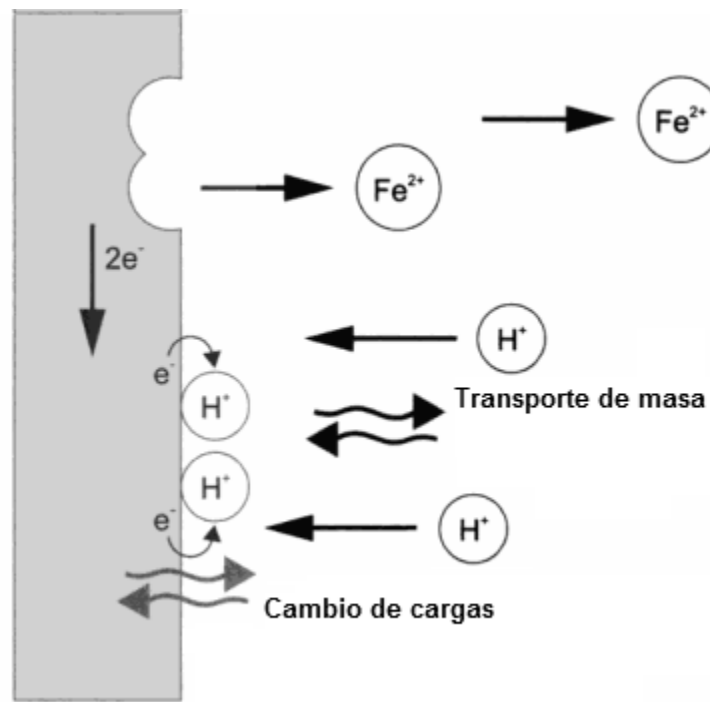


Figura 6. Representación del mecanismo de corrosión en la superficie de un metal (Roberge, 2000)

En primer lugar se lleva a cabo la oxidación del metal liberando Fe^{2+} (Ecuación 1) Posteriormente, los electrones viajan a lo largo de la superficie del metal para reaccionar con los protones presentes en el medio para formar H_2 .



2.2.3 Tipos de corrosión

El daño que se produce por el fenómeno de corrosión puede tomar diferentes formas dependiendo de la naturaleza del metal o la aleación. Por ello, es posible clasificar la corrosión en diferentes tipos. En la figura 7 se muestra un esquema de clasificación para los diferentes tipos de corrosión, con algunas de sus sub-clasificaciones.

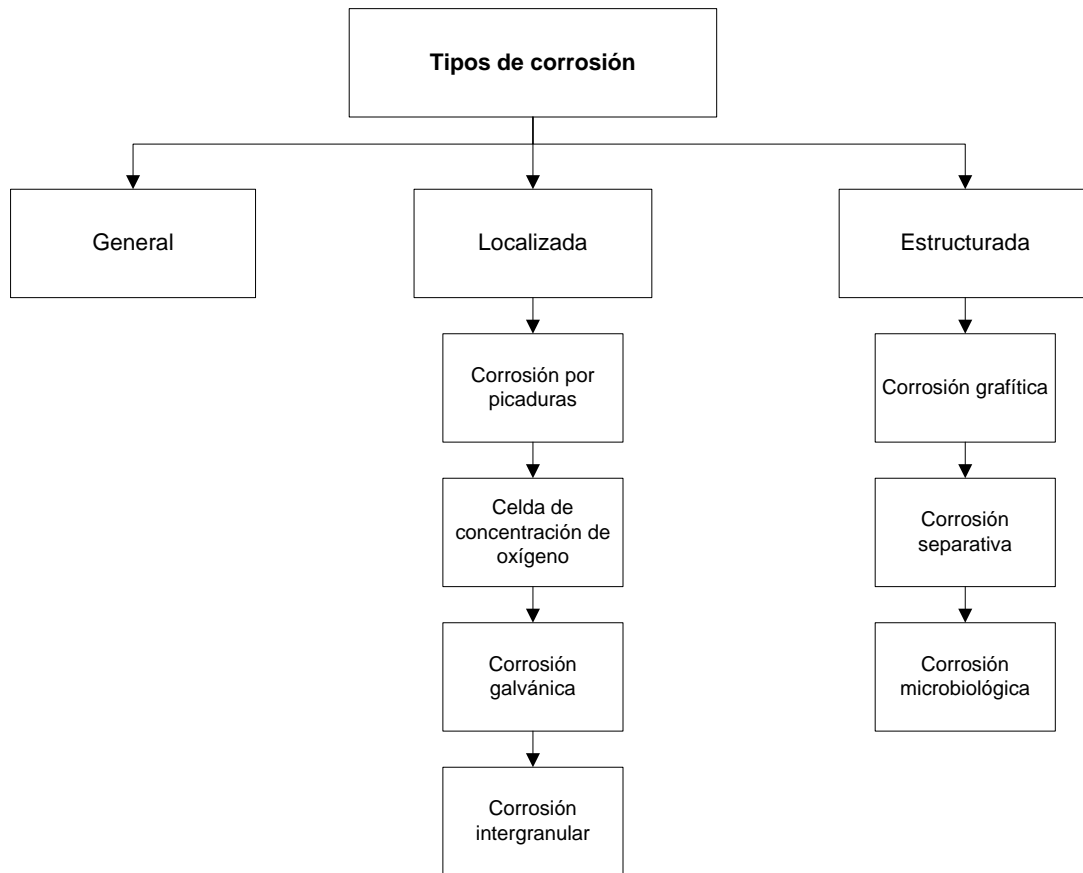


Figura 7. Tipos de corrosión

Corrosión general

Se denomina corrosión general al proceso que ocurre sin el ataque apreciable en una zona localizada en particular. Este tipo de corrosión se ve favorecido bajo circunstancias en las cuales los productos formados por la reacción del metal con su ambiente no lo protegen, permitiendo que el proceso continúe en todo el metal (Verink, 1994).



Corrosión localizada

La corrosión generalizada puede ser definida como el ataque selectivo en un metal por corrosión en áreas o zonas pequeñas de su superficie. En este tipo de corrosión se presenta cuando la superficie de un metal no es atacada o lo es en menor grado con respecto a pequeñas zonas de la misma superficie. La corrosión localizada tiene su propia clasificación.

- *Corrosión por picaduras:* La corrosión por picaduras es una forma de corrosión desarrollada en áreas específicas de la superficie del metal. Este tipo de corrosión da como resultado la formación de cavidades de diámetros pequeños
- *Celda de concentración de oxígeno:* La celda de concentración de oxígeno es una celda electrolítica, donde la corrosión es influenciada por el diferencial del contenido de oxígeno de un punto del metal a otro. La corrosión se acelera donde el contenido de oxígeno es menor. Además, este tipo de corrosión se puede presentar por la presencia de depósitos sólidos en áreas de la superficie del metal, lo cual origina una barrera que impide el acceso de oxígeno a esa parte del metal
- *Corrosión galvánica:* El daño que provoca este tipo de corrosión en la superficie los metales se encuentra por encima de lo normal (Perry y Green, 2003). Este efecto se debe a que este tipo de corrosión está asociada a los procesos electroquímicos. Existen tablas de series galvánicas para metales y aleaciones que sirven como referencia para la selección de los mismos. De forma general, cuando se utilizan metales diferentes que se ponen en contacto y están expuestos a una solución de electrolito, debe elegirse una combinación de metales lo más cercana entre sí en la serie galvánica.

Este tipo de corrosión también se puede generar si existen diferencias de potencial en las celdas de tipo galvánica en una sola superficie del metal por efecto de diferencias de temperatura, velocidad o concentración.



-
- *Corrosión intergranular*: Este tipo de corrosión corresponde a la corrosión selectiva en los límites de grano de un metal o aleación sin ataque apreciable en los mismos granos o cristales. Cuando este ataque es fuerte, sus efectos son la pérdida de resistencia y ductilidad en forma desproporcionada con respecto a la cantidad de material desgastado con respecto a la corrosión (Perry y Green, 2003).
 - *Corrosión bajo tensión*: Este tipo de corrosión se debe a los esfuerzos, los cuales pueden ser residuales o aplicados al exterior. Los esfuerzos residuales son producidos por deformaciones durante el proceso de fabricación del metal, por variaciones de temperatura en la superficie del metal durante el proceso de enfriamiento, por cambios de volumen, la presencia de remaches y ajustes (Perry y Green, 2003).
 - *Corrosión por erosión*: Este tipo de corrosión involucra la destrucción del metal por efectos de abrasión o fricción causadas por el flujo de líquidos o gases con sólidos o sin sólidos suspendidos.
 - *Corrosión por choque*: Este tipo de corrosión también se denomina corrosión acelerada, la cual se presenta cuando el deterioro se acelera por la eliminación mecánica de los productos de corrosión.
 - *Corrosión por fatiga*: La corrosión por fatiga se refiere a la disminución por efectos de corrosión en la capacidad de un material para soportar esfuerzos cíclicos y repetidos. Un aspecto importante en este tipo de corrosión es la superficie del metal debido a que ésta soporta los esfuerzos y al mismo tiempo es sometida al ataque corrosivo (Verink, 1994).
 - *Corrosión por rozamiento*: Este tipo de corrosión se produce por el deslizamiento de un metal sobre otro dando como consecuencia un daño mecánico en uno de ellos.
-



-
- *Corrosión por ataque con hidrógeno*: Este tipo de corrosión se presenta a temperaturas y presiones parciales significativas de los sistemas. El efecto de la corrosión por ataque con hidrógeno se ve reflejado en la disminución de la resistencia de la superficie de los metales. Además este tipo de daño puede ocurrir por hidrógeno generado en reacciones de corrosión electroquímica, notándose con mayor frecuencia en soluciones de ácidos débiles. De igual forma, el hidrógeno atómico formado en la superficie del metal por la reacción de corrosión se puede difundir dentro del metal en forma de hidrógeno molecular, dando como resultado fracturas y agrietamientos (Perry y Green, 2003).

Corrosión estructural

La corrosión estructural hace referencia al daño que sufren los materiales en su estructura o composición por efecto de las reacciones el metal tiene con su ambiente. Entre los tipos de corrosión estructural se pueden mencionar la corrosión grafítica, la corrosión separativa y la corrosión biológica (Verink, 1994).

- *Corrosión grafítica*: Este tipo de corrosión se asocia de forma general a la fundición gris. Dicho proceso se refiere a la conversión del hierro metálico a productos de corrosión con un residuo de grafito intacto. Si la capa de los productos de corrosión presenta impermeabilidad, el ataque disminuirá. Por otro lado, si la capa es porosa, la corrosión avanzará debido al comportamiento galvánico entre el grafito y hierro. Además, el tipo de ataque que presentará el metal será parecido a la de la corrosión por picaduras (NACE, 1984). En el caso del acero al carbón si se realiza un calentamiento prolongado del material a temperaturas superiores de 455° C es posible que éste sufra segregación del carbón transformándose en grafito. Cuando este tipo de corrosión ocurre la estructura y resistencia del acero es afectada.



-
- *Corrosión separativa*: Este tipo de corrosión se presenta en las aleaciones cuando uno de los metales que constituyen la aleación se elimina por efectos de las reacciones que se presentan con el medio ambiente. El ejemplo, más común de este tipo de corrosión es la pérdida de zinc en el latón.
 - *Corrosión microbiológica*: Este tipo de corrosión es consecuencia de la acción metabólica de algunos microorganismos. La actividad metabólica de ciertos microorganismos puede crear ambientes corrosivos, crear celdas de concentración electrolytica en la superficie del metal e influir en las velocidades de reacción anódica y catódica. Como ejemplo se pueden mencionar a las bacterias sulfato-reductoras, las cuales realizan su metabolismo sin presencia de oxígeno (anaeróbicas) las cuales contribuyen con el aumento de la corrosión en tuberías de hierro subterráneas. Lo anterior se debe a que los sulfatos presentes en el suelo son reducidos por estas bacterias para formar sulfuro de calcio y sulfuro de hidrógeno, cuando estos compuestos entran en contacto con las tuberías de hierro, éste se convierte en sulfuro de hierro, siendo este último el producto de la corrosión.

2.2.4 Control de la corrosión

La corrosión es una reacción indeseable en las industrias químicas debido a la pérdida de las propiedades de los materiales. Debido a ello, se han desarrollado mecanismos de control de corrosión para garantizar la correcta operación en los equipos y la seguridad en los procesos. El control de la corrosión se puede realizar por medio de cuatro mecanismos principales, los cuales incluyen la selección del material, uso de inhibidores, recubrimientos y protección catódica (Ashworth, 1984).



2.2.4.1 Selección del material

En la selección del material para una cierta aplicación en ingeniería un material puede ser mejor que otro. El objetivo básico del control de corrosión por medio de la selección del material es encontrar un material que tenga velocidades de corrosión tolerables para el proceso al cual se aplicará y cumpla con los requerimientos específicos de la aplicación. Existen diversos factores además de la resistencia a la corrosión que los materiales pueden tener para realizar dicha selección. La Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión de los Estados Unidos (NACE) considera a los factores, en orden de importancia, que se deben tomar en cuenta al seleccionar los materiales, dichos factores son los siguientes:

- Seguridad
- Costo
- Comportamiento o resistencia a la corrosión
- Características estructurales
- Características mecánicas (tensión, resistencia, fatiga etc.)
- Disponibilidad del material
- Compatibilidad con otros materiales en el sistema
- Características térmicas o eléctricas

El factor más importante en la selección de un material es la seguridad. Si la selección de un material para una determinada aplicación pone en peligro la integridad física de los individuos, sus asociaciones o el público en general, dicho material debe ser descartado. Una vez que se tiene la certeza de que el material es seguro, los demás factores deben ser evaluados de forma cuidadosa para hacer la mejor selección posible. El costo es otro de los factores de mayor importancia en la selección de un material. En este contexto el término costo no sólo refiere a la inversión inicial del material o los costos de instalación sino que también incluye los costos de mantenimiento y depreciación del material.



La resistencia a la corrosión según la NACE ocupa el segundo lugar en importancia en la selección de un material. Sin embargo, si se considera que los problemas de corrosión pueden causar daños en los equipos y riesgos de seguridad en los procesos, el fenómeno de corrosión que pueda presentar un material toma mayor importancia.

2.2.4.2. Uso de Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son sustancias que se adicionan a los ambientes corrosivos para reducir la corrosión en los metales producida por estos (Sheler et. al, 1995). Los inhibidores de corrosión son muy eficaces en el control de la corrosión debido a que tienen un efecto significativo en las reacciones. Este tipo de control de tiene una mejor aplicación en sistemas cerrados o en recirculación, ya que los costos anuales de los inhibidores resultan bajos. Los tipos de inhibidores de corrosión pueden ser orgánicos e inorgánicos.

2.2.4.3 Recubrimientos

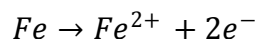
El recubrimiento de superficies metálicas por medio de materiales no metálicos es una forma más de realizar un control de la corrosión. Se emplean recubrimientos de tipo orgánico en la elaboración de revestimientos en una gran cantidad de tanques, tuberías y líneas de bombeo. Entre los recubrimientos de tipo orgánico se encuentran pinturas, lacas y barnices y materiales poliméricos. Además, el recubrimiento de tipo orgánico constituye un método de control económico de control de corrosión. Por otra parte, los recubrimientos de tipo inorgánico corresponden al vidrio y materiales cerámicos, los cuales proporcionan acabados duraderos. También existen recubrimientos de tipo metálico, los cuales se aplican mediante capas finas que separan el ambiente corrosivo del metal. Este tipo de recubrimiento actúa como ánodo de sacrificio en el que la corrosión se presenta en el recubrimiento protegiendo el material de construcción de los equipos (NACE, 1984).



2.3. CORROSIÓN EN PLANTAS DE ALCANONOLALCANOLAMINAS

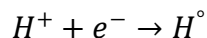
La corrosión constituye el problema de operación más serio que presentan las plantas de purificación de gas natural que emplean soluciones de alcanolaminas como solventes (Rennie, 2006) . Existe un gran número de estudios que indican que la corrosión en plantas de alcanolaminas es debida a la de gases ácidos como son el dióxido de carbono (CO₂) y el ácido sulfhídrico (H₂S), en las corrientes de gas natural, (Eustaquio-Rincón et al, 2008), (Rooney y DuPart, 2000),(Moiseeva y Rashevskaya, 2001).

En ausencia de inhibidores, el acero al carbón se corroe en las soluciones acuosas de alcanolaminas por mecanismos electroquímicos. La reacción de oxidación se efectúa en el hierro dando lugar el ion Férrico. (Ecuación 4)



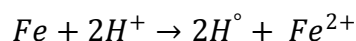
Ecuación 4

La reacción de reducción se efectúa en los iones hidrógeno, los cuales alcanzan el estado elemental. (Ecuación 5)



Ecuación 5

Los átomos de hidrógeno en estado elemental se combinan para formar hidrógeno molecular. La reacción neta dada por la suma de las reacciones de oxidación y reducción corresponde a la Ecuación 6.



Ecuación 6



La reacción anterior es irreversible, por lo cual su velocidad se ve afectada únicamente por la temperatura y la concentración de las especies del lado de izquierdo de la reacción. Dicha velocidad, y por consecuencia del proceso de corrosión, se incrementa con el aumento de los iones hidrógeno, el incremento de temperatura y, debido a que dicha reacción es electroquímica, al aumento de la conductividad de las soluciones.

2.3.1 Procesos de corrosión y materiales de construcción de plantas de endulzamiento.

En una planta de purificación de gas natural, el proceso de corrosión se promueve por dos factores principales: la corrosión húmeda por gases ácidos y por soluciones de alcanolaminas. En la Figura 8 se muestra el diagrama de proceso más detallado de una planta de endulzamiento de gas natural con alcanolaminas. En dicho diagrama se exponen los materiales típicos de construcción así como las secciones en las que tiene un mayor efecto de la corrosión por los dos factores antes mencionados.

Como se observa, el material de construcción predominante en los procesos de endulzamiento de gas natural es el acero al carbón, puesto que el sistema de tuberías y las torres de absorción y desorción se construyen con dicho material. El acero al carbón es una aleación de Hierro, Carbono, Manganeso, Fósforo y Azufre, los cuales se pueden encontrar en proporciones variables dependiendo su clasificación. Otro de los materiales empleados es el acero inoxidable, el cual se usa en secciones específicas de las torres de absorción y desorción (domos y fondos), tuberías del tanque de flasheo y del rehervidor, respectivamente. Además, existen secciones en las que se recomienda realizar modificaciones de diseño empleando acero inoxidable u otro material resistente al proceso de corrosión, en lugar de acero al carbón. El uso de materiales más resistentes a los procesos de corrosión permite operar las plantas con concentraciones más altas de alcanolaminas y cargas de gas, lo cual aumenta la eficiencia del proceso de endulzamiento (Khol y Nielsen, 1997).

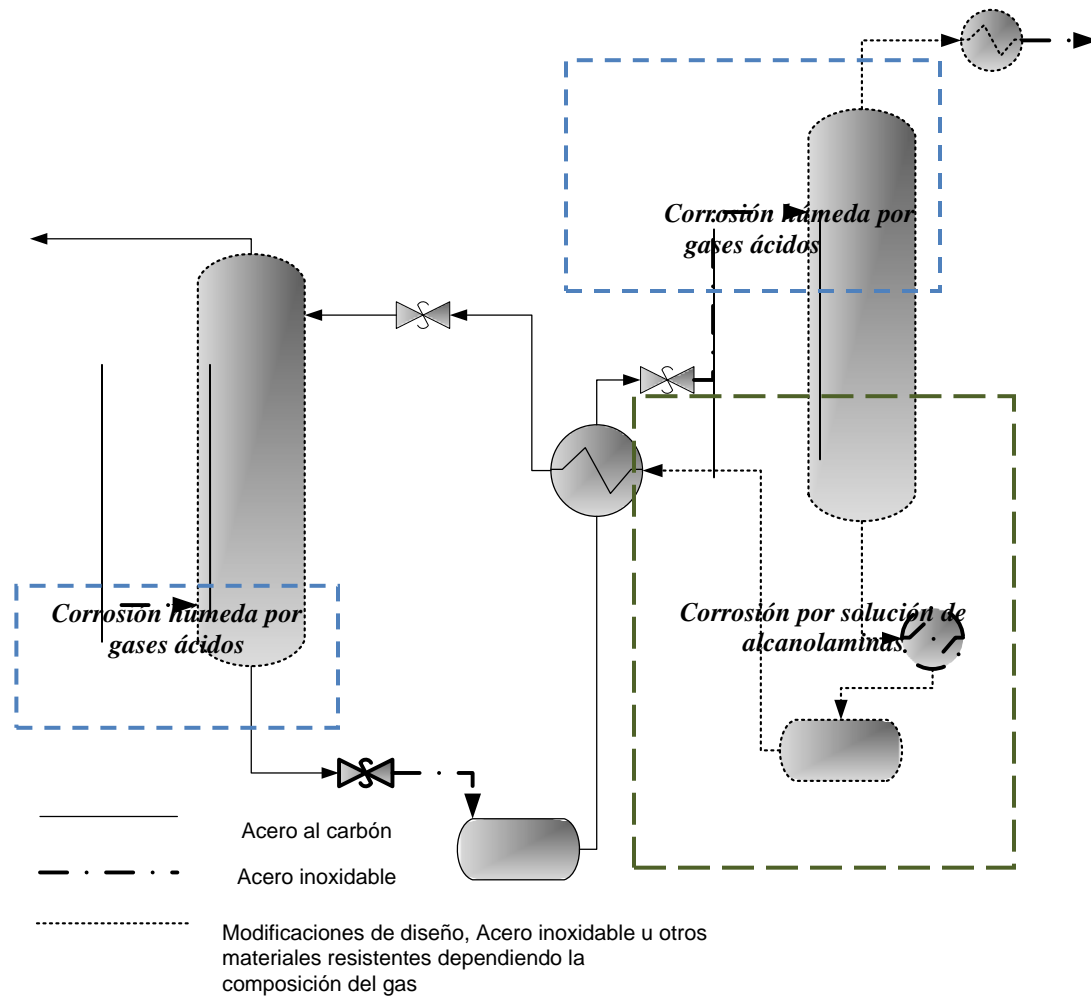


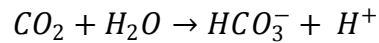
Figura 8. Diagrama de proceso de una planta típica de alcanolaminas mostrando los principales tipos de corrosión y materiales de construcción (Khol y Nielsen, 1997).

Considerando los tipos de corrosión, la causada por gases ácidos se presenta en la sección inundada de la torre regeneradora así como en los fondos de la torre absorbadora, si es que el gas de alimentación contiene agua saturada. Por su parte, la corrosión de acero al carbón a causa de soluciones de alcanolaminas se presenta en los fondos de la torre absorbadora, el rehervidor de la misma, y el tanque de balance.

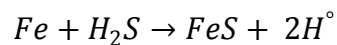


2.3.1.1 Mecanismo de corrosión por gases ácidos

Las reacciones de ionización de los gases ácidos se muestran en las Ecuaciones 7 y 8, para el CO₂ y H₂S respectivamente.



Ecuación 7



Ecuación 8

Los iones carbonato que se forman en la reacción 7 al reaccionar con los iones hierro que se producen en la superficie del metal, Ecuación 6, producen carbonato de hierro que se precipita en forma de incrustación. La deposición de este compuesto, actúa como recubrimiento, disminuyendo la velocidad de corrosión aunque su efecto es limitado debido a las características de porosidad que éste presenta. Por otro lado, al ocurrir la ionización del CO₂ la cantidad de iones hidrógeno se incrementa por lo que se favorece la velocidad de corrosión. Si la corriente de gas natural contiene H₂S, el principal producto de corrosión es el sulfato de hierro, el cual también puede actuar como una capa protectora contra la corrosión.

2.3.1.2 Mecanismo de corrosión por soluciones de alcanolaminas.

El proceso de corrosión por soluciones de alcanolaminas está influenciado por diversos factores entre los que se encuentran: el tipo y concentración de alcanolamina, la temperatura de operación en el proceso de endulzamiento, la cantidad de gases ácidos en las corrientes de alimentación y regeneración, los productos de degradación que pueden formarse durante el proceso (Khol y Nielsen, 1997).



2.3.2 Productos de degradación de alcanolaminas

A pesar de que las reacciones entre los gases ácidos y las alcanolaminas son reversibles, durante el proceso de absorción también ocurren otras reacciones que son irreversibles. Los productos que se obtienen de dichas reacciones representan un problema en las plantas debido a que no son fáciles de recuperar; este proceso se denomina degradación (Abdi y Meisen, 1992). Los mecanismos de degradación de las alcanolaminas son complejos debido a que existe un gran número de productos intermedios los cuales reaccionan hasta formar los principales productos de las reacciones de degradación (Haws, 2001). Existen diferentes rutas mediante las cuales las alcanolaminas pueden degradarse. A continuación se enlistan algunas de ellas:

- Degradación térmica.
- Degradación inducida por CO_2 .
- Degradación causada por COS .
- Degradación por CO .
- 5. Pérdida de alcanolaminas a través de la formación de sales térmicamente estables (HSS), por sus siglas en inglés, y la reacción de alcanolaminas con ácidos fuertes.
- Oxidación
- Degradación sulfúrica y poli-sulfúrica

La velocidad de degradación depende de la estructura química de la amina y las condiciones de operación que se manejen en las plantas de endulzamiento. Por otro lado, la presencia de oxígeno en la corriente de alimentación o la solución absorbidora puede causar degradación oxidativa, la cual contribuye a la producción de ácidos orgánicos. Además, diversos estudios muestran la degradación de alcanolaminas causada por la presencia de dióxido de carbono y bisulfuro de carbono (Abdi y Meisen, 1992). En la Tabla 4 se muestran los principales productos de degradación para diferentes alcanolaminas reportadas por Haws (2001).



Tabla 4. Productos de degradación de algunas alcanolaminas

Amina		Producto de degradación
Alcanolaminas	+O ₂	Sales térmicamente estables
MEA	+CO ₂	oxazolidona hidroxietil etilendiamina hidroxietil imidazolidona
	+COS	dietanolurea
DGA	+CO ₂	bis hidroxietil etoxiurea
	+COS	bis hidroxietil etoxitiurea
DEA	+CO ₂	hidroxietil oxazolidona bis hidroxietil piperzina
	+COS	monoetanolamina bis hidroxietil etilenediamina
MDEA		etilenglicol hidroximetil piperzina dietanolamina trietanolamina bis hidroxietil piperizina

Los productos de degradación de las alcanolaminas más importantes son las sales térmicamente estables, debido a que éstas se forman para todas las alcanolaminas empleadas en los procesos de endulzamiento, como se observa en la Tabla 4.

2.3.2.1 Sales térmicamente estables

El término de sales térmicamente estables (HSS) se emplea para identificar a sales y ácidos orgánicos fuertes producto de las reacciones de degradación de las alcanolaminas y así como contaminación de las corrientes de proceso, las cuales no son regenerables (Haws, 2001). Se tiene reportado que en los procesos de endulzamiento con unidades de alcanolaminas la contaminación de las corrientes con sales térmicamente estables es un problema común (Rennie, 2006). En la Tabla 5 se muestran las fuentes de algunos aniones que entran en la clasificación de HSS.



Tabla 5. Fuentes de sales térmicamente estables en plantas de endulzamiento de gas natural

Anión	Fuente
Acetato	Alimentación del gas
Formiato	Alimentación del gas
Oxalato	Oxidación de alcanolaminas
Glicolato	Oxidación de alcanolaminas
Tiocianato	Reacción de cianhídrico con compuestos de azufre
Tiosulfato	Oxidación con H ₂ S
Sulfato	Oxidación con compuestos de azufre
Cloro	Agua de proceso

Entre los ácidos que se incluyen dentro de las sales térmicamente estables se encuentran el ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido propiónico y la bicina, también llamada bis hidroxietil glicina. Por su parte, entre las sales se incluyen iones oxalatos, acetatos de sodio, formiato, sulfatos y tiocianatos (Khol y Nielsen, 1997). En la figura 9 se muestra la reacción simplificada de la degradación de MDEA a bicina.

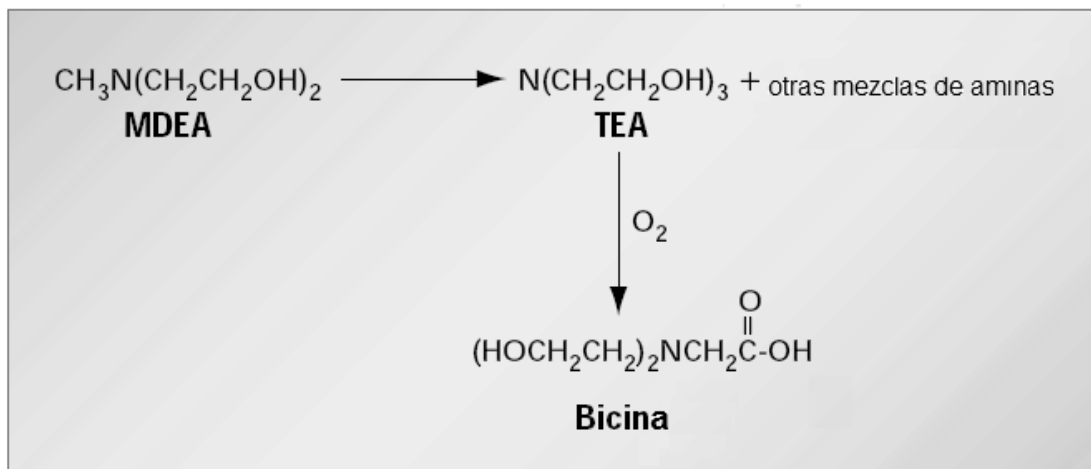


Figura 9. Degradación de MEDA a bicina (Sargent & Howard, 2001)



La determinación de sales térmicamente estables totales se realiza mediante titulación. Los resultados se expresan como equivalentes de ácido o como porcentaje en masa de la alcanolamina neutralizada por el ácido titulado lo que se conoce como *Amina combina*. Una vez que fue positiva la determinación de sales térmicamente estables totales, la identificación de los aniones específicos se realiza mediante cromatografía iónica (Holub y Frey, 1993).

El principal problemas de las sales térmicamente estables en los procesos de endulzamiento de gas natural es que éstas disminuyen la capacidad remoción de gases ácidos de la solución de alcanolamina, puesto que disminuyen el pH de la solución e incrementan la conductividad de la solución. Además, éstas pueden actuar como agentes abrasivos que disminuyen la efectividad de recubrimientos en el material si es que se emplea este tipo de control de corrosión (Khol y Nielsen, 1997).

Recientemente se han realizado estudios para determinar el efecto que las sales térmicamente estables tienen en la velocidad de corrosión por las soluciones de alcanolaminas. De forma particular existe un estudio sobre el efecto de las sales térmicamente estables en la corrosividad de soluciones acuosas de MDEA. (Rooney, et al, 1996), en el cual se evalúan las velocidades de corrosión para aceros al carbón e inoxidable. En estos estudios se tiene reportado que las sales térmicamente estables incrementan las características corrosivas de las soluciones de alcanolaminas.