

*Etilmercaptano,  
Odorizante, GLP,  
Lámina de Cobre,  
ETHIOS*

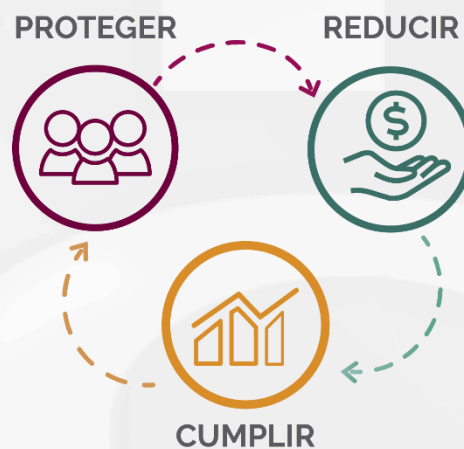
## CUANTIFICACIÓN DE ETILMERCAPTANO EN GLP Y SU EFECTO EN LA CORROSIÓN

El Gas Licuado del Petróleo (GLP) es un combustible compuesto de una mezcla de hidrocarburos (principalmente propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) y butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)). Es obtenido de la refinación del crudo del petróleo o del proceso de separación del crudo o gas natural en los pozos de extracción (secado de gas).

Este gas es inoloro e incoloro, y por requerimientos gubernamentales y de seguridad es obligatorio adicionar un odorizante (generalmente tioles como el mercaptano) que le proporcione un olor característico, para facilitar su detección en caso de fugas o escapes.

Como antecedente, el origen de la odorización del gas, se remonta a un trágico suceso, donde se presentó una explosión debido a una fuga de gas. El accidente se presentó en 1937, en New London Texas, Estados Unidos, en donde un colegio explotó generando la fatalidad de más de 200 personas, en su mayoría niños.

Las compañías deben realizar seguimiento a la concentración del odorizante como un requerimiento legal. Por lo anterior, la odorización se convierte en un mecanismo importante dentro del ciclo de seguridad de procesos de distribución, transporte y comercialización del GLP.

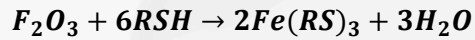


El uso de odorizantes a base de compuestos azufrados y/o subproductos (azufre elemental, H<sub>2</sub>S, SO<sub>x</sub>, disulfuros, mercaptanos y Tioles) implica dentro de los procesos de Gestión de Integridad, la valoración de riesgos por corrosión por mecanismos tales como Sulfidación.

**Fecha Publicación:**  
15/11/2018

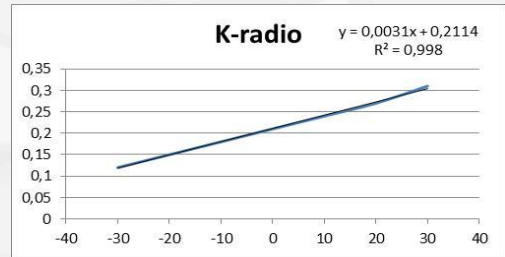
**Elaborador Por:**  
Norbey Arias A.  
Ing. Químico

El H<sub>2</sub>S y mercaptanos (R-SH) son muy reactivos con el hierro produciendo una capa protectora de especies sulfuro de hierro (FeS), en contraste los compuestos de azufre orgánicos tales como la familia de los tiofenos, los cuales tienen poca reactividad con el hierro. La reacción principal del mercaptano está dada por:



En Colombia, el Ministerio de Minas y Energía expidió la resolución 40246 de 2016, en donde se establecen las consideraciones para el recibo, almacenamiento, monitoreo/detección y distribución del GLP.

Dentro de los métodos para cuantificar concentraciones de etil-mercaptanos, se encuentran los tubos de tinción (reacción colorimétrica) y los instrumentos de control de odorización (detectores de mano). En ambos métodos, la determinación de la concentración del odorizante se realiza en la fase de vapor y a través de algunas correlaciones se realiza la corrección a fase líquida.



$$\text{liquid-phase concentration, ppmv} = \frac{\text{vapor-phase concentration, ppmv}}{\text{K-ratio (at system temperature)}}$$

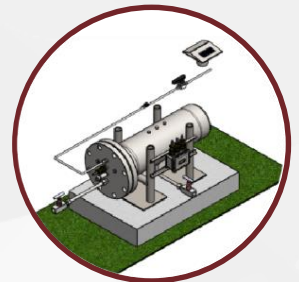
*K-radio para cálculo de etilmercaptano en fase líquida*

Como solución a la industria de los hidrocarburos, la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC), desarrolló un equipo que me permite tomar una porción representativa de GLP y realizar la medición en línea de Etil-Mercaptanos, controlando las variables de flujo, presión y temperatura en fase gaseosa del GLP. Este equipo fue denominado ETHIOS y fue diseñado con todos los estándares de seguridad de acuerdo a la normatividad actual, con el objetivo de cumplir todos los requisitos de seguridad.

El equipo de medición ETHIOS se considera seguro y efectivo para la determinación del nivel de odorante en GLP mediante tubos de tinción, convirtiéndose así en una herramienta para regular la dosificación del odorizante y evitar incurrir en gastos indeseados, en concentraciones del marcador precursoras de problemas de corrosión y en dosificaciones inferiores a lo requerido por regulaciones gubernamentales.



*Equipo Ethios Ubicado en Llenadero de GLP en los Llanos Colombianos*



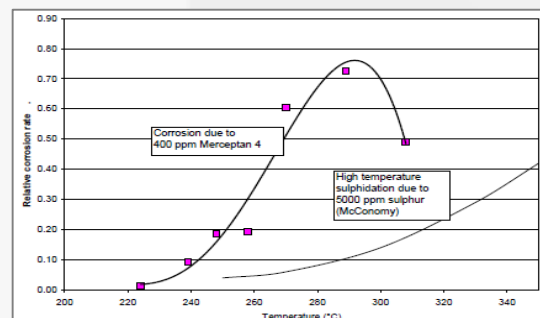
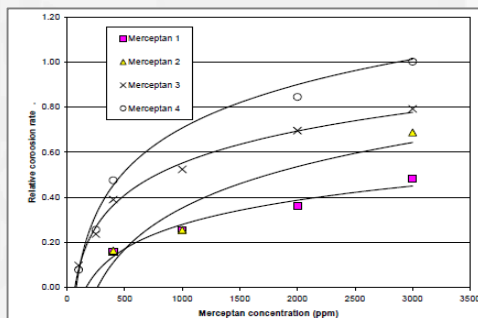
En el GLP los procesos corrosivos, que pueden afectar la integridad de los componentes y acometidas del usuario final durante la cadena de distribución, pueden ser evaluados a través del método de la lámina de cobre. Esta metodología se encuentra basada en la norma ASTM D130. En la siguiente figura se encuentra un ejemplo de la prueba y la evaluación de la determinación.



CLASIFICACIÓN	DESIGNACIÓN DE LA INTENSIDAD DE LA CORROSIÓN	DESCRIPCIÓN
		No es posible obtener el mismo aspecto después de un ensayo, aun con una muestra no corrosiva.
1	Ligeramente manchada	a) Anaranjado claro, casi igual a la lámina recién pulida. b) Anaranjado oscuro.
2	Moderadamente manchada	a) Rojo claro. b) Azul suave. c) Colores múltiples con azul claro y/o plateado sobre fondo rojo claro. d) Plateado. e) Bronceado dorado.
3	Marcadamente manchada	a) Tonalidad oscura con bronceado. b) Colores múltiples con rojo y verde, pero sin gris.
4	Corrosión franca	a) Negro claro, gris oscuro o café con verde perceptible. b) Negro opaco o grafítico. c) Negro brillante o azabache.

Evaluación de corrosión con el método de la lámina de cobre

La literatura reporta efectos de corrosividad por aporte de mercaptanos en altas temperaturas (entre doscientos treinta y cinco grados Celsius (235°C) y trescientos grados Celsius (300°C)), evidenciando susceptibilidad del acero al carbono (en función de la concentración de mercaptano) a procesos de corrosión por azufre. Sin embargo, no se referencia un target de concentración como valor límite para control.



Corrosión de Mercaptanos debido a pesa molecular y concentración.

Pruebas experimentales en autoclaves bajo condiciones estáticas de alta presión y temperatura de la Corporación para la investigación CIC, lograron establecer que la velocidad de corrosión promedio para cupones expuestos a tres (3) concentraciones de mercaptanos evaluados fue menor a 1,0 mpy (baja corrosividad acorde a Norma NACE RP 0775-05). Sin embargo, se aprecia que para concentraciones de mercaptano mayor a ocho miligramos por metro cúbico (>8 mg/m<sup>3</sup>), la velocidad de corrosión aumenta casi dos veces, considerándose de corrosividad Moderada.

