Estudio la velocidad de corrosión del acero ferrítico ASTM A335 P91 en un ambiente dual de vapor de agua y H_2S a altas temperaturas en condiciones simuladas de un horno de refinería, a través del software Comsol Multiphysics®.

Brayan Eduardo Uribe Castro

David Andrés Méndez Díaz

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero de Petróleos

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Darío Yesid Peña Ballesteros- Doctor en Corrosión

Codirectores

Aníbal Alviz Meza- Doctor en Ingeniería Química

Jeferson Owaldo Ruíz Lizarazo- Magíster en Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios por todas las oportunidades que me brindó durante estos años, por permitirme vivir experiencias únicas y culminar este proceso de la mejor manera.

A mis padres Eduardo Uribe y Johanna Castro por ser mi motor, por apoyarme siempre, por los consejos, confianza, oportunidades y darme todo lo que estaba a su alcance a lo largo de este proceso. Sin ustedes, esto no hubiera sido posible.

A mi hermanita Jenifer Uribe, por estar siempre para mí y apoyarme en todo momento.

A mis tías Paola, María y Sandra por ser como otras madres que me han brindado su apoyo durante todos estos años y me han incentivado a ser mejor persona.

A mi nonita Eduvigis por todo su cariño y el apoyo brindado, que junto con mi tía Paola hicieron posible que iniciara este proceso y demás oportunidades a lo largo del camino.

A todos mis amigos Aurys, Yuliana, Daniela, Erika, Stefanny, David, Camilo, Yamid e innumerables personas con las que compartí, gracias por cada uno de los buenos momentos vividos, por preocuparse por mí y todo el apoyo brindado, son recuerdos que nunca olvidaré.

Al doctor Aníbal Alviz por todo su apoyo, paciencia y dedicación para el desarrollo de este trabajo.

A la Universidad Industrial de Santander y cada uno de los docentes que me guiaron durante este proceso, impartiendo sus enseñanzas y consejos para mi formación profesional.

Brayan Uribe

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan sus agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander, la Escuela de Ingeniería de Petróleos y la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
- Al semillero de corrosión de gas y petróleo, a nuestro director el Doctor Darío Yesid Peña Ballesteros y nuestros codirectores el Doctor Aníbal Alviz Meza y el Magister Jeferson Owaldo Ruiz Lizarazo.

Tabla de Contenido

Pág.

introducción 13

1. Objetivos 16
1.1 Objetivo General 16
1.2 Objetivos Específicos 16

2. Marco Teórico 17
2.1 Corrosión 17
2.2 Corrosión A Alta Temperatura 17
2.3 Cinética De La Corrosión A Alta Temperatura 17
2.3.1 Cinética Parabólica 18
2.3.2 Cinética Lineal 18
2.3.3 Cinética Logarítmica 19
2.4 Características Del Acero Fe-9cr-1mo 19
2.4.1 Composición. 19
2.4.2 Propiedad Termomecánicas. 20
2.5 Oxidación Del Acero P91 20
2.6 Termodinámica De La Oxidación 20
2.7 Sulfidación Del Acero P91 22
2.8 Termodinámica De La Sulfidación. 23
2.9 Corrosión Dual 23
2.10 Comsol Multiphysics 25

3. Metodología 25
3.1. Fase 1. Planteamiento Del Modelo De Transferencia De Masa. 25
3.3.1. Modelo Matemático Base 25
3.2. Fase 2. Simulación Del Modelo En Comsol Multiphysics®. 26
3.3. Fase 3 Validación De Resultados. 26

4. Resultados Y Discusión 28
4.1. Modelo De Transferencia De Masa Para La Corrosión Dual Del Acero P91 28
4.1.1. Modelo Geométrico. 28
4.1.2. Consideraciones 29
4.1.3. Planteamiento Del Modelo Matemático 30
4.1.4. Modelo Matemático Influencia De Un Ambiente En El Otro 34
4.2. Simulación Del Modelo Matemático En Comsol Multiphysics ® 35
4.2.1. Limitaciones 35
4.2.2. Dinámica De Fluidos Computacional 36
4.2.3. Transporte De Especies 36
4.2.4. Método De Solución 36
4.2.5. Barrido Paramétrico 37
4.2.6. Determinación De La Velocidad De Corrosión Usando Comsol Multiphysics® 37
4.3. Validación De Resultados 47

5. Conclusiones 49

4. Recomendaciones 50

Referencias Bibliográficas 51

Apéndices 56

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. *Composición química del acero P91* 19

Tabla 2. *Papers usados para la validación de resultados.* 27

Tabla 3. *Difusividades del* H2S *y* H2O *a diferentes temperaturas* 29

Tabla 4. *Variación de parámetros para el lado crudo (*H2S*)* 30

Tabla 5. *Variación de parámetros para el lado vapor de agua (*H2O*)* 30

Tabla 6. *Velocidades de corrosión (mpy) para el lado H_2O a 60000 s.* 61

Tabla 7. *Velocidades de corrosión (mpy) para el lado H_2S a 60000 s.* 61

Tabla 8. *Cálculo número de Reynolds lado* H2O 63

Tabla 9. *Cálculo número de Reynolds lado* H2S 63

Lista de Figuras

Pág.

Figura 1. *Banco tubos en el horno de combustión* 14

Figura 2. *Cinéticas de corrosión.* 18

Figura 3. *Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos.* 21

Figura 4. *Modelo 3D del montaje experimental en el semillero de corrosión del gas y petróleo UIS y sus medidas (mm)* 26

Figura 5. *Geometría desarrollada en el software Comsol Multiphysics ®* 28

Figura 6. *Dimensiones del montaje experimental en el semillero de corrosión del gas y petróleo UIS y sus medidas (mm)* 29

Figura 7. *Mallado utilizado en la geometría desarrollada en el software Comsol Multiphysics ®* 37

Figura 8. *Perfil de velocidad para un tiempo de 60000 segundos* 38

Figura 9. *Perfil de concentración después de 60000 segundos* 39

Figura 10. *Cupón de estudio de la velocidad de corrosión* 39

Figura 11. *Velocidad de corrosión debido al vapor de agua a 650°C* 40

Figura 12. *Velocidad de corrosión debido al* $\boldsymbol{H2S}$ *a 650°C* 41

Figura 13. *Velocidad de corrosión debido al vapor de agua a 450°C, 550°C, 650°C y 750°C* ... 41

Figura 14. *Velocidad de corrosión debido al* $\boldsymbol{H2S}$ *a 450°C, 555°C, 650°C y 750°C* 42

Figura 15. *Velocidad de corrosión para el lado* $\boldsymbol{H2Og}$ *para distintos caudales de entrada a 60000 segundos y 650°C* 43

Figura 16. *Velocidad de corrosión para el lado* $\boldsymbol{H2S}$ *para distintos caudales a 60000 segundos y 650°C* 43

Figura 17. *Velocidad de corrosión para una variación en la concentración del H_2O a 60000 s y 650°C* 44

Figura 18. *Velocidad de corrosión para una variación en la concentración de H_2O a 60000s y 650°C* 45

Figura 19. *Velocidad de corrosión debido a la influencia del H_2O en el lado del vapor de agua a 650°C y 60000s* 46

Figura 20. *Velocidad de corrosión debido a la influencia del vapor de agua en el H_2S 650°C y 60000s* 46

Figura 21. *Comparación de resultados para la velocidad de corrosión por* $\boldsymbol{H2O}$ 47

Figura 22. *Comparación de resultados para la velocidad de corrosión por* $\boldsymbol{H2S}$ 47

Figura 23. *Velocidad de corrosión por H_2O para distintos caudales y 60000 s a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C* 58

Figura 24. *Velocidad de corrosión por H_2S para distintos caudales y 60000 s a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C* 58

Figura 25. *Velocidad de corrosión por H_2O para diferentes concentraciones y 60000 s a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C*..... 60

Figura 26. *Velocidad de corrosión por H_2S para diferentes concentraciones y 60000 s a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C*..... 60

Figura 27. *Imágenes usadas para la comparación de velocidad de corrosión por H_2O a)Elhers (2006), b) Alviz (2021), c)Alviz (2020), d) Laverde (2003).* 62

Figura 28. *Imágenes usadas para la comparación de velocidad de corrosión por H_2S a) Dong (2016), b) Gao (2017).* 62

Figura 29. *Velocidad de corrosión por H_2O para diferentes tiempos a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C* 64

Figura 30. *Velocidad de corrosión por H_2S para diferentes tiempos a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C* 64

Figura 31. *Densidad de corriente para el lado vapor de agua en función del tiempo a 650°C*... 66

Figura 32. *Densidad de corriente para el lado H_2S en función del tiempo a 650°C*..... 66

Lista de Apéndices

Apéndice A. Diagrama obtenido en HSC Chemestry 56

Apéndice B. Reacciones involucradas en la corrosión para el H_2O y el H_2S en el acero P91. 57

Apéndice C. Influencia de la temperatura y el caudal en la velocidad de corrosión. 58

Apéndice D. Influencia de la concentración y la temperatura en la velocidad de corrosión 60

Apéndice E. Imágenes usadas para la comparación de la velocidad de corrosión en ambos ambientes. 62

Resumen

Título: Estudio la velocidad de corrosión del acero ferrítico ASTM A335 P91 en un ambiente dual de vapor de agua y H_2S a altas temperaturas en condiciones simuladas de un horno de refinería, a través del software Comsol Multiphysics®.*

Autor: Brayan Eduardo Uribe Castro, David Andrés Méndez Díaz**

Palabras Clave: corrosión, ambiente dual, sulfidación, oxidación, simulación, Comsol multiphysics®

Descripción: El acero 9Cr-1Mo es ampliamente empleado en hornos y calderas de refinería gracias a sus buenas propiedades termomecánicas. Esta aleación, es expuesta a ambientes potencialmente corrosivos como crudo y gases de combustión, promoviendo su degradación por sus efectos simultáneos. Entre los fenómenos corrosivos más comunes para estos aceros se destacan la oxidación por $H_2O_{(g)}$ y la sulfidación por $H_2S_{(g)}$. En ese sentido, este trabajo se centró en plantear y resolver un modelo matemático usando Comsol Multiphysics®, con el objetivo de determinar la velocidad de corrosión de este acero en los ambientes mencionados , abordando las variables de caudal (250-450 mL/min), concentración ($H_2O_{(g)}$ de 16.67-33% mol y $H_2S_{(g)}$ de 5-10ppm), y temperatura (450-750°C). Inicialmente, se estableció una línea base para cada ambiente con las variables mencionadas anteriormente, donde se obtuvo que la variable de mayor incidencia sobre la velocidad de corrosión de la aleación fue la temperatura y concentración de las especies químicas. Además, al emplear los distintos rangos de las variables evaluadas, se obtuvo que la velocidad de corrosión del lado H_2O mostró ser entre 4 y 4.5 veces superior que la del H_2S. A continuación, se evaluó la corrosión dual del acero, arrojando que el lado H_2O genera un incremento de hasta 1.2 veces de la velocidad de corrosión sobre el caso base del H_2S. Mientras que el lado H_2S solo multiplica 1.008 veces la velocidad de corrosión del lado H_2O, debido a la generación de una densidad de corriente menor respecto al lado vapor de agua.

Finalmente, los resultados obtenidos fueron comparados con estudios en condiciones similares, encontrando una aceptable coherencia en los resultados. Este tipo de investigaciones resaltan la importancia del uso de simulaciones para obtener aproximaciones a los fenómenos reales que ocurren en la industria y así mejorar la seguridad de los procesos.

---

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Dario Yesid Peña Ballesteros. Doctor en Corrosión. Codirector: Anibal Alviz Meza. Doctor en Ingeniería Química. Jeferson Owaldo Ruiz Lizarazo. Magister en Ingeniería de Materiales

Abstract

Title: Study of the corrosion speed of the ASTM A335 P91 ferritic steel in a steam and H_2S dual environment, at high temperatures in a refinery furnace simulated conditions, using Comsol Multiphysics® software*

Author: Brayan Eduardo Uribe Castro, David Andrés Méndez Díaz**

Key Words: corrosion, dual environment, sulfidation, oxidation, simulation, Comsol Multiphysics®

Description: The 9Cr-1Mo steel is broadly used in refinery furnace and boilers, thanks to their good thermo-mechanic properties. This alloy is exposed to highly corrosive environments, like oil and flue gas, promoting its degradation due to its simultaneous effects. The most common corrosive phenomena for these steels are oxidation by $H_2O_{(g)}$ and sulfidation by $H_2S_{(g)}$. In this sense, our study focused on formulating and interpreting a mathematical model using Comsol Multiphysics®, which allows to determine the steel corrosion speed in the stated environments, taking into account variables such as flow rate (250-450 mL/min), concentrations ($H_2O_{(g)}$ 16.67-33% molar and $H_2S_{(g)}$ 5-10 ppm), and temperature (450-750°C). First, a baseline with the above mentioned variables was stablished for each environment, where each variable was studied at different temperatures finding that the variable with greatest significance on the corrosion speed of the allow is the temperatures and the concentration of chemical species. In addition, using the different ranges of the evaluated variables, it was obtained that the corrosion rate of the H_2O side is between 4 and 4.5 times higher than H_2S side. After that, the dual corrosion of the steel was evaluated, showing that the H_2O side generates an increase of up to 1.2 times the corrosion rate over the H_2S base case. While the H_2S side only increases the corrosion speed on the H_2O side 1.008 times, due to the generation of a bigger current density in the first case, as a result of a greater concentration.

Finally, findings were compared with previous studies on similar conditions, showing an acceptable consistency in the results. This kind of research highlights the importance of performing simulations to obtain approximations to real phenomena that occur in industry, and thus improve process security.

---

* Degree Work

** Physicochemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Dario Yesid Peña Ballesteros. Corrosion Doctor. Codirector: Anibal Alviz Meza. Chemical Engineering Doctor. Jeferson Owaldo Ruiz Lizarazo. Material Engineering Magister.

Introducción

La corrosión es uno de los mayores retos asociados a la industria del petróleo y gas, afectando las estructuras metálicas de los equipos y líneas de transporte comprendidos entre la extracción de crudo y su proceso de refinación. En consecuencia, introduce un impacto económico al proceso global, producto de la continua reparación de piezas, mantenimiento y control de la corrosión, la cual se estima en un valor anual agregado de 1372 millones de dólares (Fajobi et al., 2019; Kausalya & Hazlina, 2020).

Una de las industrias más afectadas por la corrosión son las refinerías, las cuales operan a niveles elevados de presión y temperatura en busca de mayores eficiencias energéticas (Cala et al., 2013). No obstante, estos factores también afectan al medio ambiente, la integridad de los trabajadores y de la infraestructura (Wood et al., 2013).

Los materiales estructurales utilizados en la construcción de los equipos son tan importantes como el proceso mismo. El acero 9Cr-1Mo modificado se comenzó a utilizar en los años 1990's en la industria de refinación y petroquímica, por su resistencia a la tensión y a la termofluencia comparable o superior a la de todos los aceros ferríticos cromo-molibdeno a altas temperaturas. Sin embargo, el acero 9Cr-1Mo modificado (P91), ha demostrado ser propenso a altas velocidades de corrosión en mezclas de gases con presencia de vapor de agua y H_2S. (Serna, 2003).

Diversos equipos de las refinerías trabajan bajo la influencia de dos entornos corrosivos simultáneos, también conocidos como ambientes duales. En este escenario, autores como Chandra & Kranzmann, (2018), Coelho et al., (2014), Huenert et al., (2010), Alnegren et al., (2016) y Nakagawa et al., (2001) han demostrado que los ambientes simultáneos aceleran el deterioro de aceros, en relación con el daño producido por entornos individuales.

La corrosión por sulfidación -corrosión interna por crudo- es uno de los problemas más frecuentes en las refinerías, presentándose en variedad de equipos como lo enuncia en su estudio Bhowmik et al., (2012). A lo largo de los años, la concentración media de azufre en las refinerías de la OCDE-EU ha ido aumentando, contribuyendo al aumento potencial del riesgo de sulfidación. Por lo tanto, independientemente de los tipos de procesos alojados por la refinería, la mayoría de éstas son vulnerables en diversos grados de corrosión asociados con la presencia de azufre (Wood et al., 2013).

Entre tanto, la corrosión que ocurre por el gas de combustión -corrosión externa- se ve promovida por la influencia del vapor agua, ya que se ha demostrado que su presencia induce a una alta tasa de corrosión en los aceros 9%Cr, siendo un efecto perjudicial sobre la resistencia a la oxidación de estas aleaciones Ehlers et al., (2006).

Figura 1.
Banco tubos en el horno de combustión

Nota. La figura muestra el banco de tubos de un horno de combustión. Tomado de: *Oil Background Preview*. (s/f). CleanPNG. Recuperado el 13 de marzo de 2021, de https://www.cleanpng.com/png-furnace-oil-refinery-heat-petroleum-oven-unit-cons-3320425/preview.html

El presente trabajo de grado se realiza con el fin de estudiar el comportamiento del acero P91 en el ambiente dual de vapor de agua y sulfidación de un horno de refinería. Por ejemplo, en la Figura 1. se muestra la zona del banco de tubos en la cual estarían expuestas las aleaciones a la

condiciones de corrosión dual y temperaturas elevadas. En este esquema se aprecia como los gases de combustión generan la corrosión externa de los tubos, mientras que la corrosión interna es generada simultáneamente por el crudo que es transportado al interior de los mismos. Atendiendo este fenómeno, el presente trabajo se enfocó en una estimación de la velocidad de corrosión de un acero de uso típico en los hornos de refinería, tal como el acero P91, en dichas condiciones de corrosión.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar la velocidad de corrosión del acero ferrítico ASTM A335 P91 en un ambiente dual de vapor de agua y H_2S a altas temperaturas en condiciones simuladas de un horno de refinería, a través del software Comsol Multiphysics®.

1.2 Objetivos Específicos

Plantear un modelo de transferencia de masa para la corrosión dual del acero P91 en presencia de vapor de agua/gas de combustión y H_2S/crudo.

Desarrollar el modelo propuesto en Comsol Multiphysics® para la determinación de la velocidad de corrosión del acero P91 a diferentes concentraciones, temperaturas y caudales.

Validar los resultados obtenidos por la simulación con resultados experimentales aportados por otros autores en condiciones de estudio similares

2. Marco Teórico

2.1 Corrosión

Típicamente, la corrosión se define como la mineralización de un material a causa de diversos factores como temperatura, presión, flujo y concentración en un ambiente de exposición. Esta degradación se debe al resultado de las interacciones del material y el ambiente bajo condiciones de exposición determinadas (Bilurbina et al., 2003). En ciertos ambientes, los efectos no controlados de la corrosión pueden aparecer súbitamente y, si no se manejan adecuadamente, sus consecuencias pueden implicar un costo elevado (MacKay et al., 2016).

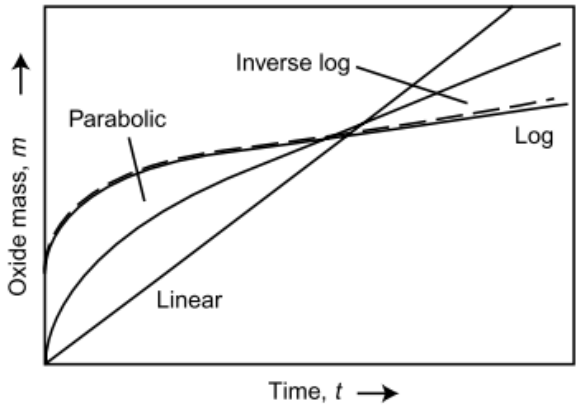
2.2 Corrosión a alta temperatura

Debido a que a altas temperaturas es difícil la presencia de un electrolito, la corrosión de un metal a estas condiciones se produce por una reacción química entre el metal y un gas agresivo, normalmente el oxígeno. Las principales características de este mecanismo son: uniformidad en la capa de oxido y la circulación de electrones e iones a través de la misma (Bilurbina et al., 2003).

2.3 Cinética de la corrosión a alta temperatura

En algunos casos la cinética de la corrosión puede ser tan lenta que no constituya un problema importante desde el punto de vista práctico. No obstante, en la mayoría de los casos, para comprender la cinética de corrosión a alta temperaturas se puede relacionar la cantidad de metal perdida o el aumento de espesor de la película de óxido en función del tiempo. Como se observa en la Figura 2. se pueden presentar comportamientos: lineal, parabólico, logarítmico y asintótico en el crecimiento de capas de corrosión.

Figura 2.
Cinéticas de corrosión.



Nota. La figura muestra los tipos de cinética que se pueden obtener. Adaptado de: LAI G., High Temperature Corrosion and Materials Applications, 1st ed. ASM International, 2007

2.3.1 Cinética parabólica

Esta cinética se caracteriza porque al aumentar el grosor de la escama de óxido, la velocidad de oxidación disminuye con el tiempo debido al aumento de la distancia de difusión de los iones. La velocidad de oxidación es, por lo tanto, inversamente proporcional al espesor de la escama de óxido.

$$X^2 = k't \quad (1)$$

Donde X es el espesor de la escala de óxido, t es el tiempo de exposición, y k′ es la constante parabólica; cuando t =0, X=0 (Lai, 2007)

2.3.2 Cinética lineal

Cuando la capa de óxido que se forma en la superficie del metal no proporciona una barrera de protección debido al agrietamiento y el desprendimiento del óxido, los óxidos volátiles y los productos de la oxidación fundida. La tasa de oxidación generalmente se mantiene constante con el tiempo. La tasa cinética de oxidación lineal puede expresarse mediante:

$$X = k_l t \quad (2)$$

Donde X es la masa (o espesor) del óxido, t es el tiempo de exposición, y k_l es la constante de la tasa lineal; cuando t =0, X=0 (Lai, 2007)

2.3.3 Cinética logarítmica

A temperaturas muy bajas, cuando se forma la película de óxido en la superficie del metal, la tasa de oxidación suele seguir una tasa logarítmica o logarítmica inversa . La fuerza que impulsa la oxidación es el campo eléctrico a través de la película de óxido (Lai, 2007).

$$\boldsymbol{X = k_e \log(at + 1)} \quad (3)$$

2.4 Características del acero Fe-9Cr-1Mo

2.4.1 Composición.

En la tabla 1 se muestra la composición típica del acero P91 según la norma ASTM A335-19a. Esta aleación, pertenece al grupo de aceros ferríticos de baja aleación, también llamados materiales de alta resistencia al *creep*. Este acero se caracteriza por tener entre sus elementos Nb y V, que le permiten la formación de precipitados finos y térmicamente estables (Pandey et al., 2016). Por lo tanto, esta aleación es de uso frecuente en calderas, tuberías y turbinas de vapor, dada su buena resistencia a la fatiga térmica, buena capacidad de fabricación por soldadura y conformado (Thomas & Seliger, 2013).

Tabla 1.
Composición química del acero P91

Elemento	**C**	**Mn**	**P**	**S**	**Si**	**Cr**	**Mo**
% Peso	0.08-0.12	0.3-0.6	0.02	0.01	0.2-0.5	8-9.5	0.85-1.05
Elemento	**V**	**N**	**Ni**	**Al**	**Nb**	**Ti**	**Zr**
% Peso	0.18-0.25	0.03-0.07	0.4 max	0.02 max	0.06-0.1	0.01 max	0.01 max

Nota. La tabla muestra la composición de un acero A335 P91. Adaptado de: ASTM International, “Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High- Temperature: A335/A335M-19a,”2003

2.4.2 Propiedad termomecánicas.

Entre las propiedades mecánicas más sobresalientes del acero P91 se encuentran: resistencia a la tracción entre 585-760 MPa, límite elástico mayor a 415 MPa, porcentaje de elongación mayor al 20%, energía de impacto mayor a 35 J y dureza menor a 250 HB (American Society of testing materials, 2019). Además, el acero P91 posee resistencia a la tensión y termofluencia (hasta 704°C) superior a la de todos los aceros ferríticos Cr-Mo a altas temperaturas (Serna, 2003).

2.5 Oxidación del acero P91

Los gases de combustión de las plantas que queman combustibles fósiles, generan velocidades de corrosión sobre los aceros 9 %Cr con varios órdenes de magnitud superiores en comparación con las producidas por una atmósfera de aire. Se cree que una de las principales razones para que los aceros con 9 %Cr tengan velocidades elevadas de corrosión en gases de combustión es la presencia de vapor de agua (Peña-Ballesteros et al., 2012).

Se ha encontrado para este tipo de aceros que la estructura de capas se conforma por una capa interna de $(Fe,Cr)_3O_4$, una capa intermedia porosa de magnetita (Fe_3O_4) y una capa más fina y compacta de hematita (Fe_2O_3). El aumento de la temperatura y del tiempo de exposición produce una aceleración del proceso de oxidación, provocando un incremento en el espesor de cada uno de las capas de óxido antes descritas (Laverde et al., 2004).

2.6 Termodinámica de la oxidación

Termodinámicamente la formación de un óxido sobre una superficie se da en potenciales de oxígeno superiores a la presión parcial de éste en equilibro con el óxido. La presión parcial se determina a partir de la energía libre estándar ($\Delta G°$) considerando la reacción.

El potencial de oxígeno es determinado por la reacción:

$$\boldsymbol{2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O} \quad (4)$$

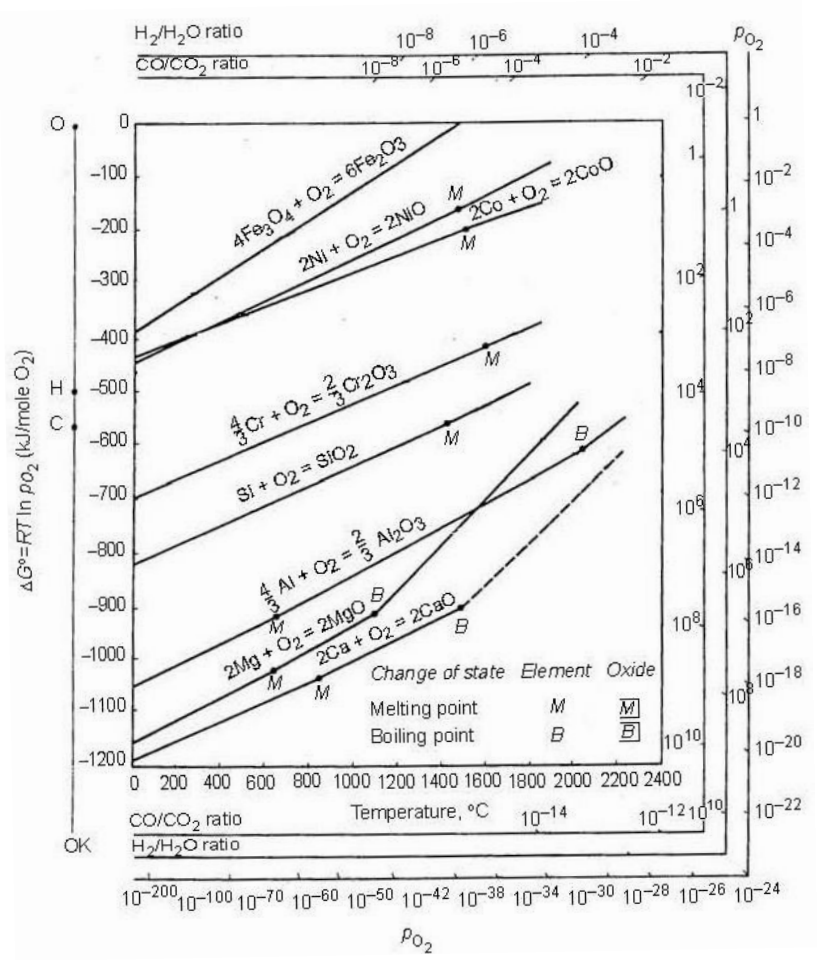
La energía libre estándar de formación y el potencial están determinados por:

$$\Delta G^0 = -RTln\left(\frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2O}^2 \cdot P_{O_2}}\right) \quad (5)$$

$$P_{O_2} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \frac{1}{\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right)^2} \quad (6)$$

En los diagramas de Ellingham/Richardson (Figura 3.) se encuentra la energía libre estándar para la formación de diversos óxidos en función de la temperatura y las presiones parciales de oxígeno.

Figura 3.
Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos.



Nota. La figura corresponde al diagama de Ellingham. Fuente: N. Birks, G.H. Meier y F.S. Pettit, "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals", Segunda edición, Cambridge, 2006.

2.7 Sulfidación del acero P91

En las refinerías que procesan crudos ácidos, puede ocurrir una corrosión severa en cada una de las unidades o estructuras metálicas que tienen contacto con compuestos azufrados. Típicamente, el H_2S se encuentra presente en el petróleo crudo o puede formarse por la descomposición de diversos compuestos provenientes del proceso de refinación del petróleo. Por ejemplo, el H_2S reacciona con el hierro (Fe) y crea incrustaciones de sulfuro de hierro en los sistemas superiores de los equipos de destilación. (Bhowmik et al., 2012).

Si bien el acero P91 es recomendado por su buena resistencia a la corrosión a altas temperaturas, Hazelton et al., (2015) determinó que este acero es propenso a la corrosión por sulfidación por H_2S ya que el cromo y molibdeno presentes en su composición, son catalizadores del crecimiento del coque, lo cual impulsa la formación acelerada de FeS, lo que a su vez conduce a mayores tasas de corrosión. Sin embargo, no es del todo claro el mecanismo real de sulfidación de los aceros ferríticos a altas temperaturas (Niccolls, 2005).

Se cree que la corrosión progresa en los aceros a través de una película de FeS en la superficie y es “pseudo-pasiva”, es decir, limita la velocidad de degradación de la aleación (Jayaraman & Saxena, 1995). Se ha demostrado que el hierro se difunde desde la aleación hacia la interfase oxido/gas a través de la capa de sulfuro de hierro que se forma a alta temperatura (sobre 400°C), donde reacciona con el H_2S (formando moléculas de FeS) y libera moléculas de H_2, que tienden a fragilizar los aceros ferríticos (Wen et al., 2018). El azufre se incorpora a la superficie exterior de la capa de FeS, promoviendo la difusión sólida del Fe y dejando espacios vacantes en la aleación. La corrosión se produce de forma casi lineal porque el H_2S forma una capa de FeS no protectora, junto con el $FeCr_2O_4$, y se produce la disolución del hidrógeno en la capa (Lee et al., 2016).

2.8 Termodinámica de la sulfidación.

En ambientes típicos de refinería, las mezclas que contienen azufre se agrupan en tres categorías:

- Mezcla de H_2/H_2S con poca presencia de oxígeno y capas de óxido de cromo (Cr_2O_3) no estable.
- Mezcla de gases reductores con suficiente presencia de oxígeno, para la formación de capas de óxido de cromo (Cr_2O_3) estables.
- Ambientes con SO_2.

Para la formación de sulfuros metálicos en mezclas de gases que contienen vapor de azufre (S_2), la presión parcial se determina por medio de la energía libre estándar (ΔG^0) de la siguiente manera:

$$M + \frac{1}{2}S_2 \rightarrow \boldsymbol{MS} \tag{7}$$

$$\boldsymbol{\Delta G^0 = -RT \ln\left(\frac{a_{ms}}{a_m \times \left(p_{s_2}\right)^{0.5}}\right)} \tag{8}$$

Si se asume como la unidad las actividades del metal y oxido a_{MS}, se obtiene:

$$\boldsymbol{P_{S_2} = 2e^{(\Delta G^0/RT)}} \tag{9}$$

Para sulfidación en mezclas de $H_2S - H_2$, como menciona Serna, (2003), la presión parcial de azufre P_{S_2} resulta de la disociación:

$$\boldsymbol{2H_2S(g) \rightarrow 2H_2(g) + S_2(g)} \tag{10}$$

$$\mathbf{pS_2 = K\left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}\right)^2} \tag{11}$$

2.9 Corrosión dual

Este tipo de corrosión es el más usual en muchas estructuras metálicas a nivel industrial, donde las tuberías se exponen simultáneamente a dos ambientes corrosivos. Estos estudios difieren

considerablemente con respecto a los realizados en atmósferas singulares, tal y como lo han demostrado los siguientes autores:

- Chandra & Kranzmann, (2018): estudió la corrosión de un acero ferrítico 9-12% Cr en componentes de plantas de energía en un ambiente dual de aire/gas de combustión (CO_2-27%N_2-2%O_2-1%SO_2) a una temperatura de 650°C.
- Coelho et al., (2014): evaluó el comportamiento del acero con porcentajes de cromo entre 11% y 14% en las atmosferas compuestas por CO_2-SO_2-Ar/70%CO_2-1%SO_2-29%H_2O en calderas a 600°C
- Huenert et al., (2010): estudió acero con porcentajes de 8-12% de cromo bajo atmósferas duales de aire/70%H_2O-30%CO_2 en plantas de energía con temperaturas entre 500-650°C
- Alnegren et al., (2016): estudió el comportamiento de aceros con 17.7% de Cr en el ambiente dual de aire-3% H_2O/Ar-5%H_2-3% H_2O a 600°C.
- Nakagawa et al., (2001): estudió aceros con contenidos de 2%, 9% y 12% de Cr en tuberías de caldera en un ambiente dual de aire/ 50%H_2O-%Ar entre 550-650 °C
- Mosquera, (2019): estudió aleaciones de Fe-13Cr y Fe-9Cr en ambiente dual de vapor de agua/gas de oxicombustión (27%H_2O-60%CO_2-1%SO_2-10%N_2-2%O_2) a 600°C.

En estudios de corrosión dual sobre aceros similares al P91, como el hecho por Nakagawa et al., (2001), se puedo determinar que el vapor de agua de un lado afecta enormemente la velocidad de corrosión del ambiente simultaneo de combustión en la cara opuesta, debido a que el hidrógeno se filtra desde un lado hasta el otro. En coherencia con lo anterior, este trabajo pretende determinar lo que sucede con la velocidad de deterioro del acero P91 en un ambiente dual de sulfidación y vapor de agua, típicos de los hornos de la refinería colombiana.

2.10 Comsol Multiphysics

COMSOL Multiphysics® es un paquete de software comercial de elementos finitos diseñado para abordar una amplia gama de fenómenos físicos (Dickinson et al., 2014). Los módulos que pueden ser trabajados son: módulo electromagnético, módulo de estructuras mecánicas y acústicas, módulo de flujo de fluidos y transferencia de calor y módulo de ingeniería química.

Se ha investigado experimentalmente y mediante métodos teóricos bidimensionales es posible describir la corrosión de aceros industriales con diferente contenido de cromo. El enfoque del modelo numérico -Simulaciones aplicadas de reacciones termodinámicas y difusión en interfase (ASTRID)-, vincula el software COMSOL. Esto permite implementaciones convenientes de geometrías complejas y probar el comportamiento de corrosión en microestructuras "de la vida real" en condiciones determinadas ya que este programa permite la consideración de diferentes coeficientes de difusión correspondientes a las fases de óxido dentro del mismo tiempo de cálculo, lo cual fue usado en un estudio de oxidación de dos aceros industriales con diferente contenido de cromo (9-12%) a 700°C en aire (Auinger et al., 2011).

3. Metodología

La metodología se dividió en 3 fases que corresponden con los objetivos específicos planteados, con el fin de visualizar de mejor forma el camino que se llevará a cabo para cumplir con el objetivo general.

3.1. Fase 1. Planteamiento del modelo de transferencia de masa.

3.3.1. Modelo matemático base

Para llevar a cabo el planteamiento del modelo matemático fue necesario hacer uso de las ecuaciones de conservación, partiendo de la ecuación de difusión de Fick, ecuaciones de Navier

Stokes y ley de Faraday. Además, de las condiciones borde y consideraciones del modelo, las cuales se describen en la sección **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**como parte de los resultados obtenidos.

3.2. Fase 2. Simulación del modelo en Comsol Multiphysics®.

Para la solución del modelo matemático se utilizó el software Comsol Multiphysics®, mediante la implementación del módulo de flujo multifásico laminar para resolver la hidrodinámica del sistema y el módulo de transporte de especies diluidas para la solución de la transferencia de masa, lo cual se resolvió utilizando el método de elementos finitos (FEM).

Figura 4.
Modelo 3D del montaje experimental en el semillero de corrosión del gas y petróleo UIS y sus medidas (mm)

Para la elaboración de este modelo geométrico en Comsol Multiphysics® fue necesario crear diferentes rectángulos y cuadrados (12) y utilizar operaciones de unión (4) y diferencia (1) con el fin de representar en el software la Figura 4, la cual corresponde al montaje experimental que se tiene en el laboratorio del semillero de corrosión del gas y petróleo de la UIS.

3.3. Fase 3 Validación de resultados.

Los resultados que se obtuvieron en este trabajo fueron validados con los obtenidos experimentalmente por distintos autores (

Tabla 2) en aceros iguales o similares para ambientes equivalentes. Los parámetros a evaluar fueron la velocidad de corrosión en ambos lados de la tubería y la cinética de la corrosión.

Tabla 2.
Artículos usados para la validación de resultados.

Artículos	***Autor***	***Año***	***Ambiente***	***Temperatura*** ($°C$)	***Tiempo de exposición*** (h)	***Presión*** (atm)	***Caudal***	***Material***
Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments	J, Ehlers	2006	$N_2 - 1\%\ vol\ O_2 - 2\%\ vol\ H_2O$	650	100		1 cm/s	P91
Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam	Dionisio Laverde	2003	$Ar + H_2O$	575-700	Para 575°C (14-329) Para 600 (23-233) Para 650 °C (20-242)	1,25		T91
Study of early P91 dual corrosion in steam and simulated combustion gases from a gas-fired boiler	A, Alviz	2021	$8.3\%CO_2$, $3.37\%O_2, N_2$ $15.6\%\ mol\ H_2O$	650	1,10,20,50,200	1	$333{,}4\frac{mg}{mi}$, $5{,}01\frac{cm}{mi}$	P91
Simultaneous sulfidation/oxidation of a ferritic steel under a simulated mixture of flue gas from an oil refinery	Alviz	2020	$1.92\%O_2 - N_2 - 18.34\%H_2O - 0.37\%molH_2S$	450-750	1,20,50,100, 200	1	$2{,}15 - 11.45$	P91
The effect of water vapor on the oxidation behavior of 9%Cr steels in simulated combustion gases	H. Nickel	1997	$1\%O_2, H_2O$, $14\%CO_2$ $0.1\%SO_2, N_2$, $0.01\%\ vol\ HCl$	600-800	10000 (medidas cada 250 h)			P91
Corrosion of Fe-9%Cr-1%Mo Steel at 600 and 700°C in N2/(0.5, 2.5)%H2S-mixed Gas	Dong Bok Lee	2016	$N_2 /(0.5 - 2.5\%mol)H_2S - mixed\ gas$	600-700	5-70	1		T91
Formation of iron oxide and iron sulfide at high temperature and their effects on corrosion	Shujun Gao	2018	H_2S/N_2	120	24-504	0.1		API 5L

4. Resultados y discusión

A continuación se muestran se muestran los resultados obtenidos en el trabajo de investigación, los cuales se presentan de acuerdo al orden de los objetivos propuestos.

4.1. Modelo de transferencia de masa para la corrosión dual del acero P91

4.1.1. Modelo geométrico.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra la geometría trabajada y los ejes de coordenadas, la cual corresponde al montaje experimental que se tiene en el laboratorio del semillero corrosión del gas y petróleo con sus respectivas medidas (

Figura 6). En la sección (1) fluye una mezcla de $H_2S + N_2$, en la sección (2) se tiene flujo de $H_2O_{(g)} + N_2$ y la sección (3) corresponde al cupón de acero A335 P91, objeto de estudio.

Figura 5.
Geometría desarrollada en el software Comsol Multiphysics ®

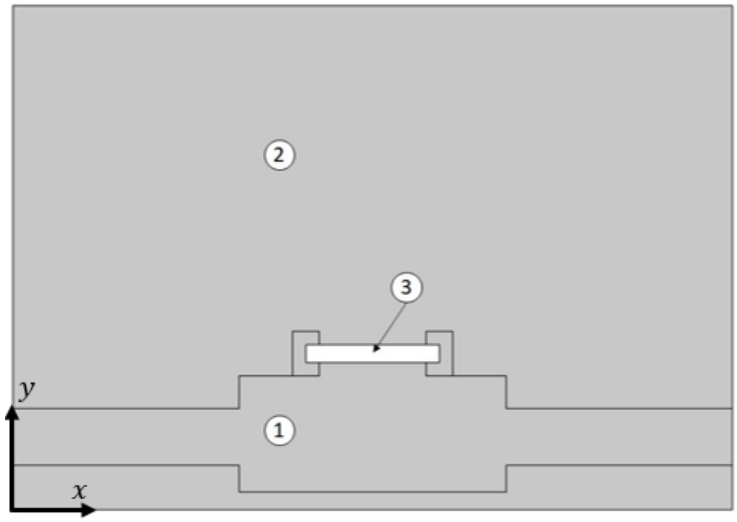
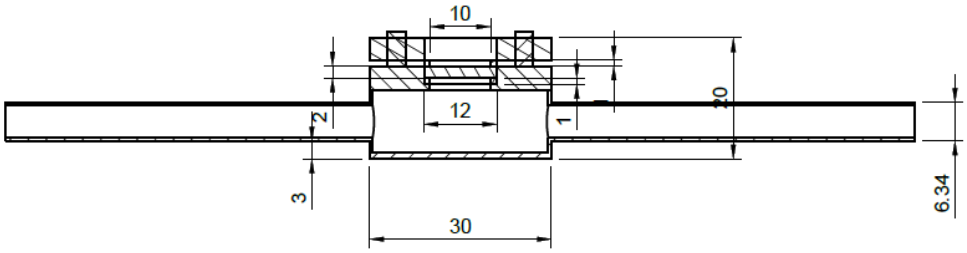


Figura 6.
Dimensiones del montaje experimental en el semillero de corrosión del gas y petróleo UIS y sus medidas (mm)



4.1.2. Consideraciones

Para la formulación del modelo matemático se tuvieron en cuenta las variables que se muestran en las Nota. **La tabla muestra los coeficientes de difusión usados en la simulación. Adaptado de: Marrero, T., & Mason, E. (1972). Gaseous Diffusion Coefficients. *Z. Phys. Chem, 1*(1) & Hellmann, R. (2018). Thermophysical Properties of Gaseous H2S–N2 Mixtures from First-Principles Calculations. Z. Phys. Chem.**

Tabla 4 Tabla 5 y las consideraciones que se muestran a continuación:

- Se considera un modelo bidimensional para simplificar el tiempo de cómputo, ya que en otros estudios se ha encontrado que no hay una diferencia significativa en los resultados obtenidos en modelos en 2D y 3D como muestra Kortiš & Daniel, (2015).
- El modelo es controlado por la difusión, ya que la corrosión está controlada principalmente por este fenómeno y no por la velocidad de reacción (Mosquera, 2019).
- Estado transitorio, pues la concentración variará con el tiempo.
- Debido a que el sistema se rige por la difusión, la velocidad de corrosión está controlada por la difusividad de las especies corrosivas en el nitrógeno (gas inerte). Para este caso a partir de las difusividades obtenidas por Marrero & Mason, (1972) y Hellmann, (2018) se determinaron las difusividades a usar (Tabla 3).

Tabla 3.
Difusividades del $\boldsymbol{H_2S}$ y $\boldsymbol{H_2O}$ a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	$D_{H_2S}(cm^2/s)$	$D_{H_2O}(cm^2/s)$
450	0,3241271	1,0542
550	0,3586671	1,2442
650	0,3912071	1,4342
750	0,4217471	1,6242

Nota. La tabla muestra los coeficientes de difusión usados en la simulación. Adaptado de: Marrero, T., & Mason, E. (1972). Gaseous Diffusion Coefficients. *Z. Phys. Chem*, *1*(1) & Hellmann, R. (2018). Thermophysical Properties of Gaseous H2S–N2 Mixtures from First-Principles Calculations. Z. Phys. Chem.

Tabla 4.
Variación de parámetros para el lado crudo ($\boldsymbol{H_2S}$)

Variable	Rango
Temperatura	$450 - 750°C$
Caudal	$250 - 500\ ml/min$
Concentración	$5 - 10\ ppm$

Tabla 5.
Variación de parámetros para el lado vapor de agua ($\boldsymbol{H_2O}$)

Variable	Rango
Temperatura	$450 - 750°C$
Caudal	$250 - 500\ ml/min$
Concentración	$16.67 - 33.34\ \%molar$

Nota. Para la variación de parámetros se consideró el rango de temperatura y concentración, debido a que éstos valores son los esperados durante la operación real de un horno de refinería con crudo (Buller & Carpenter, 2005). El caudal se tuvo en cuenta según el montaje experimental en laboratorio del grupo de corrosión UIS.

4.1.3. Planteamiento del modelo matemático

Para el modelo matemático se tuvo en cuenta la ecuación de convección-difusión. Para llegar a esta ecuación, se parte de la ecuación de continuidad (Atangana, 2018)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla.\vec{j} = R \tag{12}$$

Donde $\vec{j}$ es el flux total, $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ es la variación de la concentración de la especie i respecto al tiempo, ∇ es el gradiente y R es la velocidad de reacción.

Hay dos tipos de flux. El primero, el flux difusivo que se aproxima típicamente a la primera ley de Fick. Esta ecuación representa que el flujo del fluido que se difunde es proporcional al gradiente de concentración.

$$\vec{J}_{difusivo} = -D_i \nabla c_i \quad (13)$$

Por otro lado, cuando hay convección existe un flujo asociado que se conoce como adjetivo.

$$\vec{J}_{adjetivo} = \vec{u}.\, c_i \quad (14)$$

El flux total estará dado por la suma de estos dos

$$\boldsymbol{\vec{J}_{total} = \vec{J}_{difusivo} + \vec{J}_{adjetivo} = -D_i \nabla c_i + \vec{u}.\, c_i} \quad (15)$$

Remplazando la ecuación $\boldsymbol{jtotal} = \boldsymbol{\vec{J}_{difusivo} + \vec{J}_{adjetivo} = -D_i \nabla c_i + \vec{u}.\, c_i}$ (**15**) en la ecuación de conservación de masa

$$\boldsymbol{\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla.\,(\vec{u}.\, c_i - D_i \nabla c_i) = R_i} \quad (16)$$

Donde $\vec{u}$ es el campo de velocidad, D_i es la difusividad de la especie i. El segundo término es $\nabla.\,(\vec{u}.\, c_i)$ describe la convección (o advección) la cual varía la concentración con respecto al flujo. El tercer término $\nabla.\,(D_i \nabla c_i)$, describe que la difusión neta es proporcional al laplaciano de la concentración.

Para el desarrollo del modelo matemático se aplican las siguientes simplificaciones

- Para el primer término de la ecuación se considera estado transitorio, por lo tanto

$$\boldsymbol{\frac{\partial c_i}{\partial t} \neq 0} \quad (17)$$

- El segundo término es el campo de velocidad y se resuelve mediante las ecuaciones de Navier Stokes

$$\boldsymbol{\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u.\, \nabla \mathbf{u}\right) = -\nabla \mathbf{p} + \rho g + SM} \quad (18)$$

Donde ρ es la densidad, $\frac{\partial u}{\partial t}$ es la variación de la velocidad respecto al tiempo, u es el campo de velocidad, ∇u es el gradiente de velocidad, ∇p es el gradiente de la presión, g la

gravedad y SM todas las demás fuerzas volumétricas que pueden estar afectando el movimiento del fluido bajo una condición dada.

- El tercer término se desarrolla como un modelo bidimensional, por lo tanto

$$\boldsymbol{\nabla^2 C_i = \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2}} \quad (19)$$

- El cuarto término se cancela, dado que la reacción es superficial y no volumétrica, es decir, $(R_i) = 0$.

Si

$$\boldsymbol{\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{u}\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial C_i}{\partial y}\right) + D_i\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2}\right)} \quad (20)$$

El anterior modelo matemático se resuelve en el software Comsol Multiphysics®. Para el cálculo de la densidad de corriente se parte de la ecuación $j_{difusivo} = -D_i \nabla c_i$ (13) y la ley de Faraday. Así mismo, se tiene en cuenta que en zonas cercanas a la superficie del electrodo, las especies son transportadas por los mecanismos de difusión y migración, ya que en esta zona adyacente a la superficie la convección es despreciable y es conocida como capa de difusión de Nernst (Torralba, 2007).

$$\boldsymbol{J = \frac{i}{nFA}} \quad (21)$$

$$\boldsymbol{-D_i\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial C_i}{\partial y}\right) = \frac{i}{nFA}} \quad (22)$$

$$I_L = -nFAD_i\left[\left(\frac{\partial C_i}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial x}\right)\right] \quad (23)$$

Donde, J es el flux difusional $\left(\frac{mol}{m^2 s}\right)$, n el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday $\left(\frac{C}{mol}\right)$ y $\frac{i}{A}$ la densidad de corriente $\left(\frac{A}{m^2}\right)$.

Para la obtención de la densidad de corriente por el lado del vapor de agua se tuvieron en cuenta las reacciones simultaneas reportadas por Ehlers et al., (2006) y Young, (2016)

$$\boldsymbol{H_2O_{(g)} \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^-} \quad (24)$$

$$\boldsymbol{Fe_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow FeO_{(s)}} \quad (25)$$

$$\boldsymbol{3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^-} \quad (26)$$

$$\boldsymbol{2Fe + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e^-} \quad (27)$$

$$\boldsymbol{2Cr_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Cr_2O_{3(s)}} \quad (28)$$

$$\boldsymbol{FeO + Cr_2O_3 \rightarrow FeCr_2O_4} \quad (29)$$

Para el lado del H_2S las reacciones que se tuvieron en cuenta fueron obtenidas a partir de HSC Chemestry 6, cuyas gráficas se muestran en el Apéndice A.

$$\boldsymbol{0.877Fe_{(s)} + H_2S_{(g)} \rightarrow Fe_{0.877}S_{(s)} + 2H^+ + 2e^-} \quad (30)$$

$$\boldsymbol{Cr + 1.17H_2S \rightarrow CrS_{1.17} + 2.34H^+ + 2.34e^-} \quad (31)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones anteriores, se hacen las respectivas operaciones (Apéndice B) para obtener las ecuaciones $\boldsymbol{11\ H_2O_{(g)} + 6Fe + 2Cr \rightarrow FeCr_2O_4 + Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 22H^+ + 22e^-}$ (32) y $\boldsymbol{0.877Fe + Cr + 2.17H_2S \rightarrow Fe_{0.877}S + CrS + 4.34H^+ + 4.34e^-}$ (33)

$$\boldsymbol{11H_2O_{(g)} + 6Fe + 2Cr \rightarrow FeCr_2O_4 + Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 22H^+ + 22e^-} \quad (32)$$

$$\boldsymbol{0.877Fe + Cr + 2.17H_2S \rightarrow Fe_{0.877}S + CrS + 4.34H^+ + 4.34e^-} \quad (33)$$

Teniendo en cuenta las reacciones $\boldsymbol{11\ H_2O_{(g)} + 6Fe + 2Cr \rightarrow FeCr_2O_4 + Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 22H^+ + 22e^-}$ (32) y $\boldsymbol{0.877Fe + Cr + 2.17H_2S \rightarrow Fe_{0.877}S + CrS + 4.34H^+ + 4.34e^-}$ (33) y reemplazando en la ecuación $I = L =$

$-nFAD_i\left[\left(\frac{\partial C_i}{\partial y}\right)+\left(\frac{\partial C_i}{\partial x}\right)\right]$ (23), se obtiene que la densidad de corriente para cada una de las especies es:

$$\frac{I_L}{A}=\boldsymbol{nFD_{H_2O-N_2}}\left[\left(\frac{\partial C_{H_2O_{(g)}}}{\partial y}\right)+\left(\frac{\partial C_{H_2O_{(g)}}}{\partial x}\right)\right] \quad (34)$$

$$\frac{I_L}{A}=\boldsymbol{nFD_{H_2S-N_2}}\left[\left(\frac{\partial C_{H_2S_{(g)}}}{\partial y}\right)+\left(\frac{\partial C_{H_2S_{(g)}}}{\partial x}\right)\right] \quad (35)$$

Para hacer la conversión de densidad de corriente a *mpy* se utilizó las correlaciones según Pierre, (2006). Entonces la velocidad de corrosión en *mpy*

$$\boldsymbol{V_{corr}(mpy)}=\frac{I_L}{A}\left(\frac{mA}{cm^2}\right)*\boldsymbol{129}\frac{M}{nd} \quad (36)$$

Donde M es el peso molecular del acero (59.86 g/mol) , n el número de electrones involucrados en la reacción y d la densidad del acero (7770 kg/m^3).

Se obtiene la velocidad de corrosión para el lado H_2O y H_2S respectivamente:

$$\boldsymbol{V_{corr}(mpy)}=\boldsymbol{nFD_{H_2O-N_2}}\left[\left(\frac{\partial C_{H_2O_{(g)}}}{\partial y}\right)+\left(\frac{\partial C_{H_2O_{(g)}}}{\partial x}\right)\right]\left(\frac{mA}{cm^2}\right)*\boldsymbol{129}\frac{M}{nd} \quad (37)$$

$$\boldsymbol{V_{corr}(mpy)}=\boldsymbol{nFD_{H_2S-N_2}}\left[\left(\frac{\partial C_{H_2S_{(g)}}}{\partial y}\right)+\left(\frac{\partial C_{H_2S_{(g)}}}{\partial x}\right)\right]\left(\frac{mA}{cm^2}\right)*\boldsymbol{129}\frac{M}{nd} \quad (38)$$

Simplificando se obtiene:

$$\boldsymbol{V_{corr}(mpy)}=\boldsymbol{FD_{H_2O-N_2}}\left[\left(\frac{\partial C_{H_2O_{(g)}}}{\partial y}\right)+\left(\frac{\partial C_{H_2O_{(g)}}}{\partial x}\right)\right]\left(\frac{mA}{cm^2}\right)*\boldsymbol{129}\frac{M}{d} \quad (39)$$

$$\boldsymbol{V_{corr}(mpy)}=\boldsymbol{FD_{H_2S-N_2}}\left[\left(\frac{\partial C_{H_2S_{(g)}}}{\partial y}\right)+\left(\frac{\partial C_{H_2S_{(g)}}}{\partial x}\right)\right]\left(\frac{mA}{cm^2}\right)*\boldsymbol{129}\frac{M}{d} \quad (40)$$

4.1.4. Modelo matemático influencia de un ambiente en el otro

Para determinar la influencia de un ambiente en el otro, como es conocido en diversos estudios de autores como Huenert et al., (2010), Nakagawa et al., (2001) y Chandra & Kranzmann, (2018), dicha influencia se da por la difusión de hidrógeno en el volumen del acero evaluado, generando

discontinuidades en el material y acelerando la corrosión por un incremento de la participación de las especies químicas involucradas.

Teniendo en cuenta que la concentración de hidrogeno difundido dentro del material es directamente proporcional a las discontinuidades, que a su vez es directamente proporcional a la densidad de corriente generada:

$$I \propto \nabla \mathrm{C}_{H^+} * D_{H^+}$$

$$\boldsymbol{I = K\nabla C_{H^+} D_{H^+}} \quad (41)$$

Siendo K una constante de proporcionalidad igual a nAF

Por lo tanto la corriente inducida por la difusión de hidrógeno es:

$$\boldsymbol{I = nAFD_{H^+}\left[\left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x}\right)\right]} \quad (42)$$

Siendo la velocidad de corrosión

$$\boldsymbol{V_{corr}(mpy) = 129\frac{M}{d}\left\{FD_{H_2S-N_2}\left[\left(\frac{\partial C_{H_2O_{(g)}}}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial C_{H_2O_{(g)}}}{\partial x}\right)\right]\left(\frac{mA}{cm^2}\right) + FD_{H^+}\left[\left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x}\right)\right]\right\}} \quad (43)$$

4.2. Simulación del modelo matemático en Comsol Multiphysics ®

4.2.1. Limitaciones

Para el desarrollo del trabajo de investigación se encontraron varias limitaciones, tal y como se mencionan a continuación. Esta investigación se centró en determinar la velocidad de corrosión en dos ambientes, oxidación por gases de combustión en la parte externa del tubo y sulfidción por crudo en la parte interna, siendo considerados únicamente el H_2S del crudo y el vapor de agua de los gases de combustión, pues según la literatura estas sustancias son de las que más problemas de corrosión generan a altas temperaturas. Para esta simulación se consideró una mezcla de gases compuesta únicamente por Nitrógeno-vapor de agua y Nitrógeno-H_2S, considerando al nitrógeno molecular de influencia despreciable por debajo de los 750 ºC. Inicialmente se consideró al Argón

por ser un gas inerte, es decir, que no contribuye a la corrosión de la aleación, sin embargo, no se encontró suficiente información sobre la difusión de este gas en los ambientes de estudio.

Por otro lado, la simulación se realizó teniendo en cuenta un modelo geométrico en 2D pues presenta simetría en sus ejes y facilita el proceso de simulación. Para determinar la velocidad de corrosión solo se tuvieron en cuenta las reacciones más probables que se han reportado en la literatura para el caso de la oxidación por vapor de agua. Mientras que, para el caso de sulfidación, las reacciones fueron obtenidas mediante una simulación termodinámica a través del software HSC Chemistry 6, dado que no se encontraron disponibles en la literatura los compuestos químicos más estables del P91 en las condiciones de estudio del presente trabajo.

Como ya se ha mencionado, un ambiente tiene influencia en la velocidad de corrosión del otro debido a una porosidad creada por el hidrógeno tanto del H_2S como del $H_2O_{(g)}$, para lo cual, se propuso una alternativa para determinar dicha influencia, basados en la proporcionalidad que existe entre la difusión de hidrógeno y las discontinuidades de la microestructura del acero, pues no es claro el mecanismo que provoca dicha influencia.

4.2.2. Dinámica de fluidos computacional

La física utilizada para determinar los campos de velocidad utiliza las ecuaciones de Navier-Stokes para la conservación de momento y las ecuaciones de continuidad para la conservación de la masa tomando en consideración las propiedades de densidad y viscosidad del fluido, las cuales son función de la temperatura. El software permite trabajar con régimen laminar y turbulento, para

este caso dadas las condiciones que se van a simular, el régimen es laminar, pues su número de Reynolds se calculó menor a 2100 (

Apéndice F).

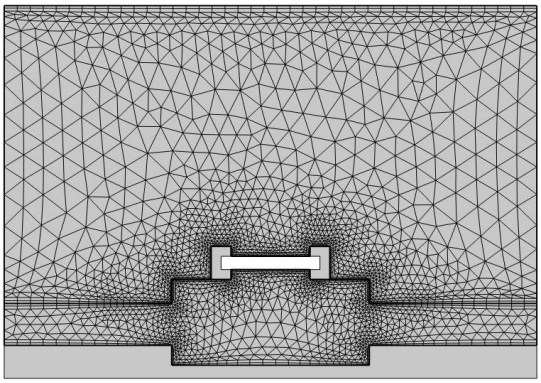
4.2.3. Transporte de especies

La solución del transporte de especies se llevó a cabo haciendo uso de la física de transporte de especies diluidas, la cual está diseñada para resolver modelos en 1D, 2D y 3D. Las fuerzas que dirigen el transporte son la difusión (ley de Fick) y la convección cuando está acoplado a un campo de flujo (dinámica de fluidos computacional).

4.2.4. Método de solución

El software resuelve el sistema por el método de elemento finitos, el cual implica la división del modelo geométrico en diferentes figuras tales como tetraedros, prismas, hexaedros, entre otros, donde a cada nodo le corresponderá una ecuación correspondiente a la física implementada, es decir que a mayor número de elementos usados (mallado más fino) mejor será la precisión de la solución.

Figura 7.
Mallado utilizado en la geometría desarrollada en el software Comsol Multiphysics ®



El mallado implementado en la simulación es de tamaño normal, contiene 4712 elementos de diferentes formas y la calidad media del elemento es de 0.7769 el cual representa una calidad admisible para los criterios de simulación (mayor a 0.6) (Figura 7)

4.2.5. Barrido paramétrico

Para evaluar los efectos que tienen las diferentes variables sobre el modelo, se realizó un barrido paramétrico de las variables: temperatura, caudal y concentración de las especies tal como se muestra en las Nota. La tabla muestra los coeficientes de difusión usados en la simulación. Adaptado de: Marrero, T., & Mason, E. (1972). Gaseous Diffusion Coefficients. *Z. Phys. Chem*, *1*(1) & Hellmann, R. (2018). Thermophysical Properties of Gaseous H2S–N2 Mixtures from First-Principles Calculations. Z. Phys. Chem.

Tabla 4 y Tabla 5.

4.2.6. Determinación de la velocidad de corrosión usando Comsol Multiphysics®

A partir del modelo matemático planteado, se hizo la simulación en Comsol Multiphysics® teniendo en cuenta las condiciones de borde y consideraciones mencionadas en la sección 4.1.2. Consideraciones Adicionalmente, para determinar el efecto de cada variable no se tuvo en cuenta la influencia de un ambiente sobre el otro, el cual se muestra en un apartado individual. A continuación, solo se mostrarán los resultados obtenidos a una temperatura de 650°C, por ser la temperatura utilizada en los trabajos compilados para realizar la validación de los resultados. Así mismo, las tendencias obtenidas para cada temperatura fueron similares. Los resultados correspondientes a las demás temperaturas se encuentran tabulados en el Apéndice D.

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.

4.2.6.1. Perfil de velocidad y concentración.

Se obtuvo el perfil de velocidad del sistema a 60000 segundos (Figura 8) y el perfil de concentración transcurrido durante el mismo tiempo (

Figura 9). Se observa que la velocidad en todas las superficies es cero ya que se consideró una condición de no deslizamiento. Mientras que, para el perfil de concentraciones se tiene una concentración de 0 a nivel superficial, suponiendo que no hay acumulación de especies por concepto de cinética química. En ese sentido, se puede observar que en el ducto interno de la geometría hay una concentración mayor en la parte izquierda . Por su parte, el ducto externo de la geometría, mostró una tendencia similar, solo que con un perfil que cubre un espectro, de acuerdo con la mayor área disponible.

Figura 8.

Perfil de velocidad para un tiempo de 60000 segundos

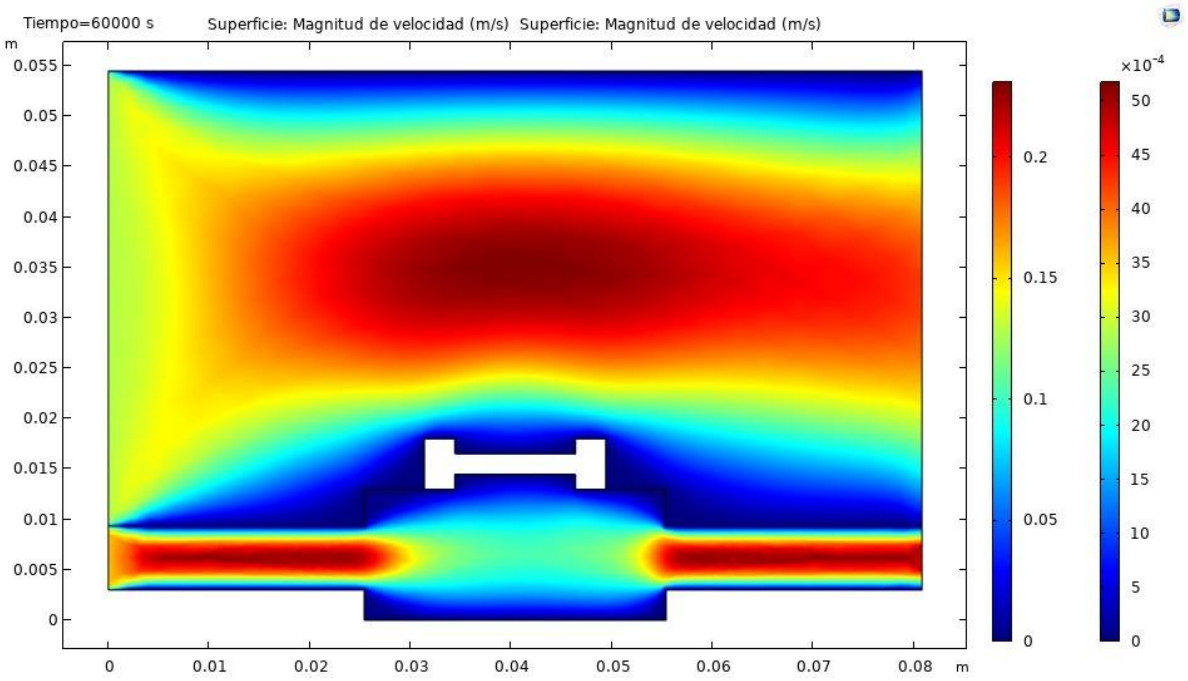


Figura 9.

Perfil de concentración después de 60000 segundos

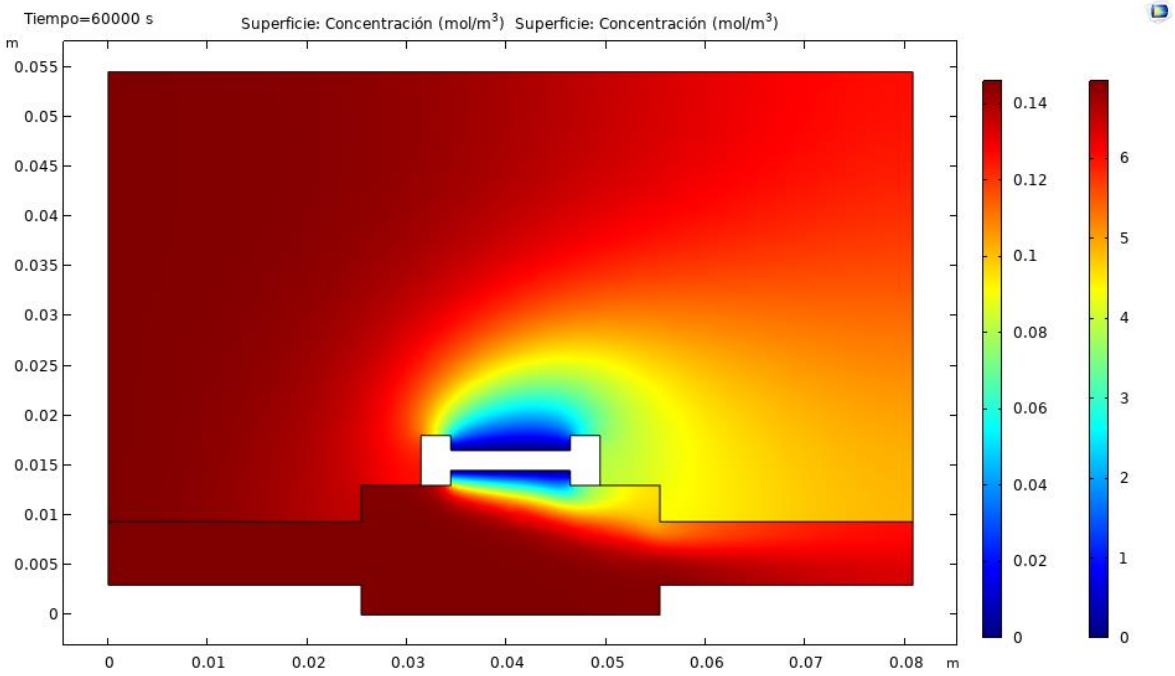
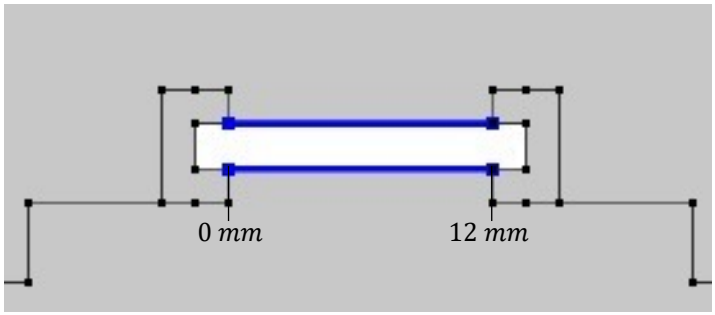


Figura 10.

Cupón de estudio de la velocidad de corrosión

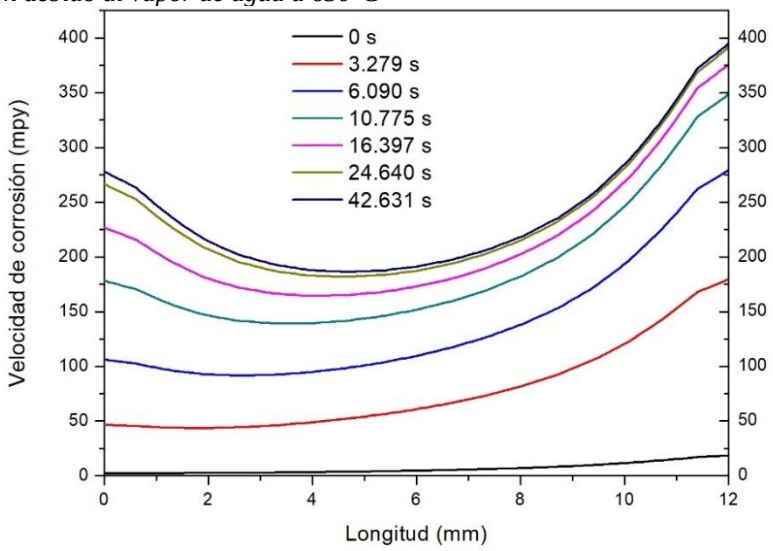


A continuación, se presentan los resultados de evaluar los efectos de las variables: temperatura, caudal y concentración sobre cada amiente por separado en el cupón de acero P91 (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.), para obtener los casos base que servirán como referencia para el estudio del efecto dual. Es importante mencionar que todas las gráficas se presentan para el mayor tiempo de cálculo (60000 segundos), donde la velocidad de corrosión ya se ha estabilizado

4.2.6.2. Velocidad de corrosión modelo base e influencia de la temperatura

Para el caso del vapor de agua se alcanzaron velocidades de corrosión de hasta 390 mpy (Figura 11) después de aproximadamente 30 segundos. La rápida estabilidad del sistema se asocia con los grandes caudales introducidos, comparados con las dimensiones de la geometría, tanto como a la consideración de una cinética de reacción instantánea en las reacciones involucradas en el sistema. La forma de la gráfica se explica con el perfil de concentración (Figura 9) en el cual se observa una forma ovalada en la parte cercana al cupón que se repite en la forma de las gráficas mostradas a continuación, generando picos máximos en el borde del cupón -gradiente de concentración mayor- y valores inferiores en el centro.

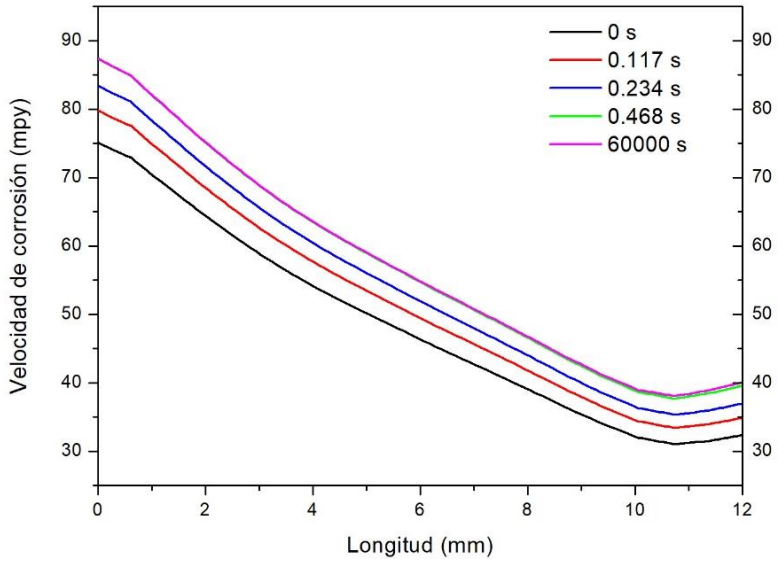
Figura 11.
Velocidad de corrosión debido al vapor de agua a 650°C



Respecto a la corrosión por sulfidación, en la

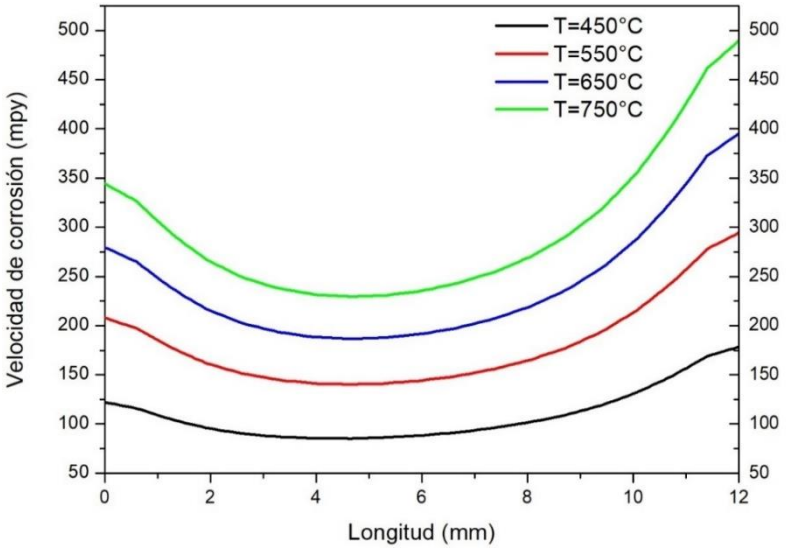
Figura **12** se aprecia que la velocidad de corrosión se estabilizó después de solo 1 segundo aproximadamente, alcanzando un valor máximo de 87 mpy. En este caso, el tiempo de estabilización fue menor debido a una mayor velocidad de flujo de gases, dado que el diámetro del ducto interno es considerablemente inferior al externo (5.5 veces)

Figura 12.
Velocidad de corrosión debido al $\boldsymbol{H_2S}$ *a 650°C*



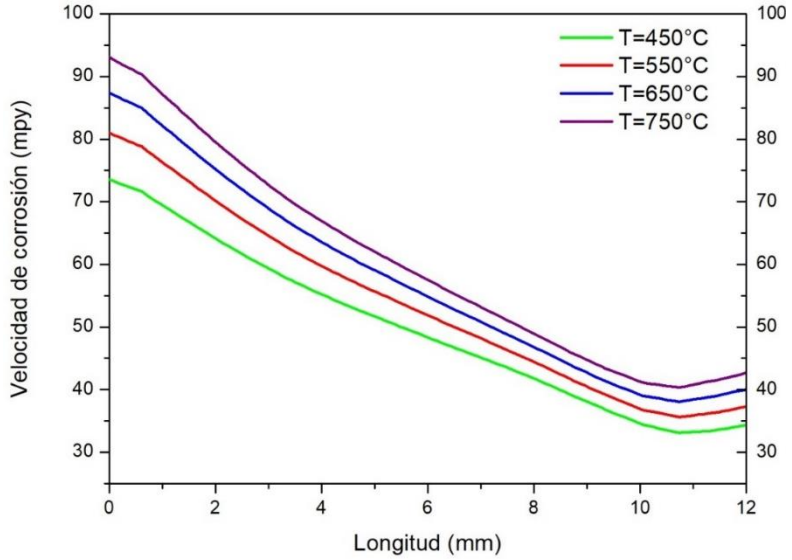
En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se tiene la velocidad de corrosión por oxidación al variar la temperatura en un rango de 450-750°C, cada 100°C. Al aumentar la temperatura se puede observar un aumento en la velocidad de corrosión, sin embargo este incremento se hace cada vez menor a medida que aumenta la temperatura.

Figura 13.
Velocidad de corrosión debido al vapor de agua a 450°C, 550°C, 650°C y 750°C



En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra la velocidad de corrosión por sulfidación para temperaturas entre 450-750°C, reflejando el mismo comportamiento que en el lado vapor de agua, dónde la velocidad de corrosión aumenta en una proporción decreciente hasta casi alcanzar los 500 mpy a 750 ºC.

Figura 14.
Velocidad de corrosión debido al $\boldsymbol{H_2S}$ *a 450°C, 555°C, 650°C y 750°C*



A partir de las gráficas mostradas anteriormente se puede decir que el vapor de agua tiene un efecto corrosivo mayor que el H_2S, arrojando una velocidad de corrosión 3 veces mayor a 650°C. De igual forma, se observa que la influencia de la temperatura es mayor para el primer caso, pues al aumentar la temperatura de 450 a 650°C la velocidad de corrosión aumenta 2.8 veces, mientras que para el lado H_2S que aumenta 1.25 veces., atendiendo al número de electrones involucrados en las reacciones de cada ambiente evaluado. Las gráficas de densidad de corriente se encuentran en el

Apéndice H.

4.2.6.3. Influencia del caudal en la velocidad de corrosión

Las Figura 15 y Figura 16 muestran las variaciones de la velocidad de corrosión del acero P91 al fluctuar el caudal de vapor de agua y H_2S, respectivamente. Un incremento en el caudal va acompañado de una mayor incorporación de especies químicas en el sistema, lo que según la ley de Faraday se decanta en un aumento en la densidad de corriente y por lo tanto en la velocidad de corrosión de la aleación. Al igual que con la variable temperatura, a mayores caudales los incrementos de la velocidad de corrosión se dan en menor proporción. Los valores obtenido para las demás temperaturas se muestran en el Apéndice C.

Figura 15.
Velocidad de corrosión para el lado $\boldsymbol{H_2O_{(g)}}$ para distintos caudales de entrada a 60000 segundos y 650°C

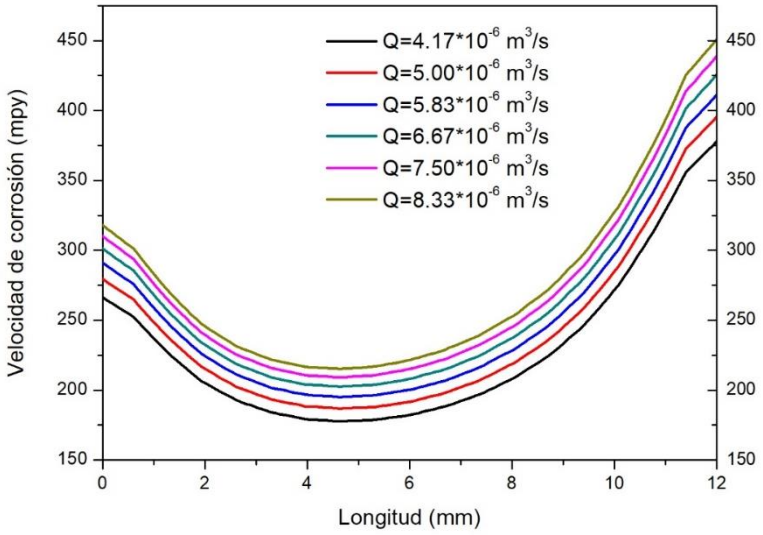
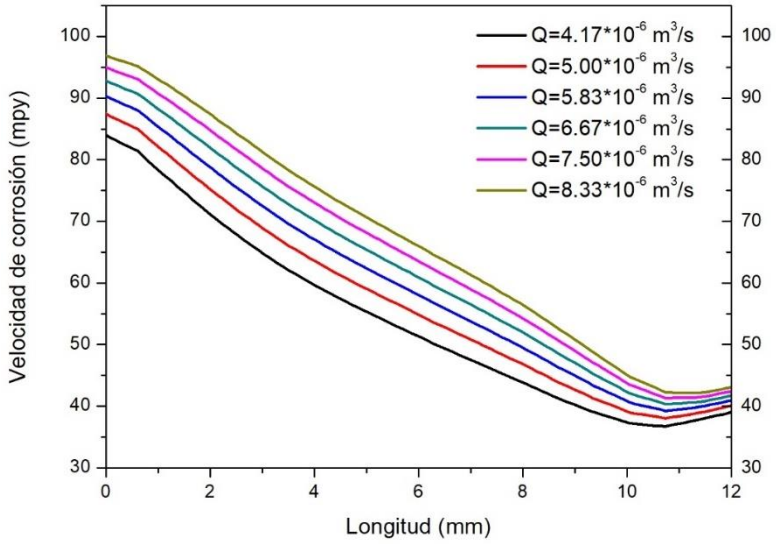


Figura 16.
Velocidad de corrosión para el lado $\boldsymbol{H_2S}$ *para distintos caudales a 60000 segundos y 650°C*



4.2.6.4. Influencia de la concentración en la velocidad de corrosión

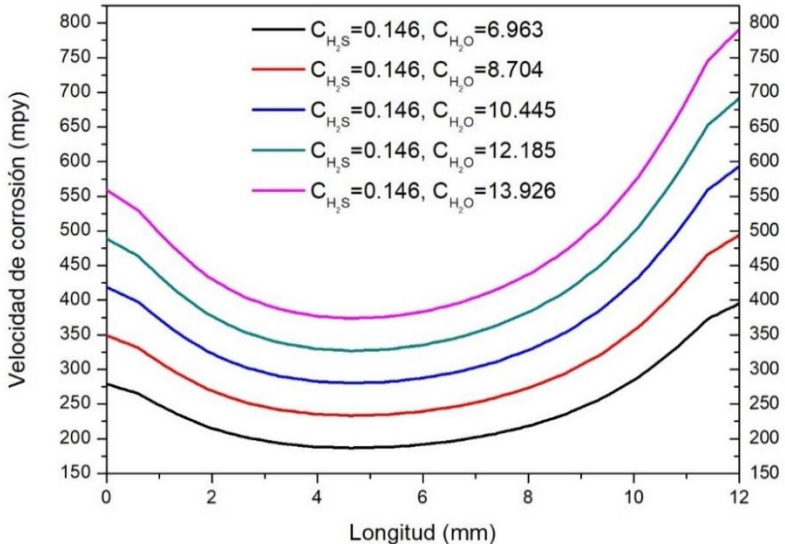
Las Figuras Figura **17** y Figura **18** muestran el efecto de la concentración sobre la velocidad de corrosión en el ambiente de H_2S y H_2O, respectivamente, a 60000 segundos y 650°C. Es importante recalcar que los intervalos usados corresponden a las condiciones reales de operación. De acuerdo con la expresión (14) la concentración de las especies químicas juega un rol fundamental sobre la velocidad de deterioro de las aleaciones. En un sentido físico, un aumento en la concentración implica que un mayor número de cationes metálicos van a reaccionar para formar óxidos y sulfuros, incrementando el grosor de las capas corrosivas. En el Apéndice D se muestran los resultados a las demás temperaturas de estudio.

Por otro lado, cuando hay convección existe un flujo asociado que se conoce como adjetivo.

$\vec{J}_{adjetivo} = \vec{u}.c_i$ (14

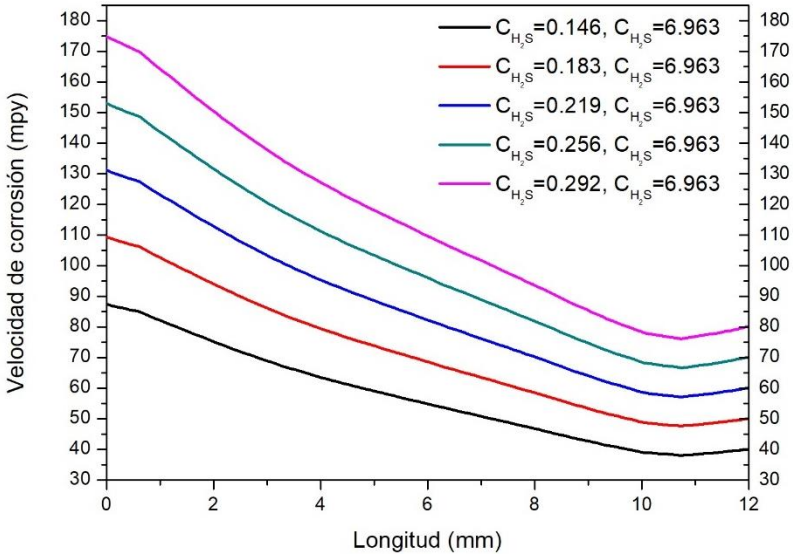
Figura 17.

Velocidad de corrosión para una variación en la concentración del H_2O a 60000 s y 650°C



Al observar las tendencias y los valores en las gráficas mostradas en las anteriores secciones, y teniendo en cuenta la tabla-resumen mostrada en el Apéndice D, es evidente que la variable con mayor impacto en la velocidad de corrosión es la temperatura, multiplicando su valor por 1.5 veces con cada cambio de temperatura, a diferencia de las variaciones por caudal (1.06 veces) y concentración (1.2 veces).

Figura 18.
Velocidad de corrosión para una variación en la concentración de H_2S a 60000s y 650°C



4.6.2.5. Influencia de un ambiente sobre la velocidad de corrosión del otro.

Como se ha demostrado en estudios hechos por Chandra & Kranzmann, (2018), Alnegren et al., (2016) y Nakagawa et al., (2001), cuando se tienen dos ambientes cuyos compuestos presentan hidrógeno, éste se difunde a través del metal creando discontinuidades, favoreciendo la difusión de especies químicas y el incremento de la velocidad de corrosión del acero, tal como se observa en las Figura 19 y Figura 20. La influencia del H_2S sobre el lado del vapor de agua es 1.008 veces comparada con su caso base de H_2S aislado a 650 ºC, caudal de 250 mL/min y concentración 5 ppm. La influencia que ejerce el vapor de agua sobre el H_2S (1.2 veces) comparada con su caso base de H_2S aislado a 650 ºC, caudal de 250 mL/min y concentración de 6.96% molar. Estos resultados se explican desde el efecto que puede causar la difusión de hidrógeno en el acero según diversos autores como Nakagawa et al., (2001) y Mosquera, (2019) . Así mismo, Chandra & Kranzmann, (2018) encontraron que la corrosión se incrementa cerca de 3 veces en un ambiente dual de combustión/vapor de agua respecto al ambiente aislado de solo combustión. De igual forma, (Alviz et al., 2021) encontraron que el lado combustión de una caldera genera una velocidad

de corrosión 1.6 veces mayor a la del vapor de agua en un ambiente dual de combustión/vapor de agua.

Figura 19.
Velocidad de corrosión debido a la influencia del H_2O en el lado del vapor de agua a 650°C y 60000s

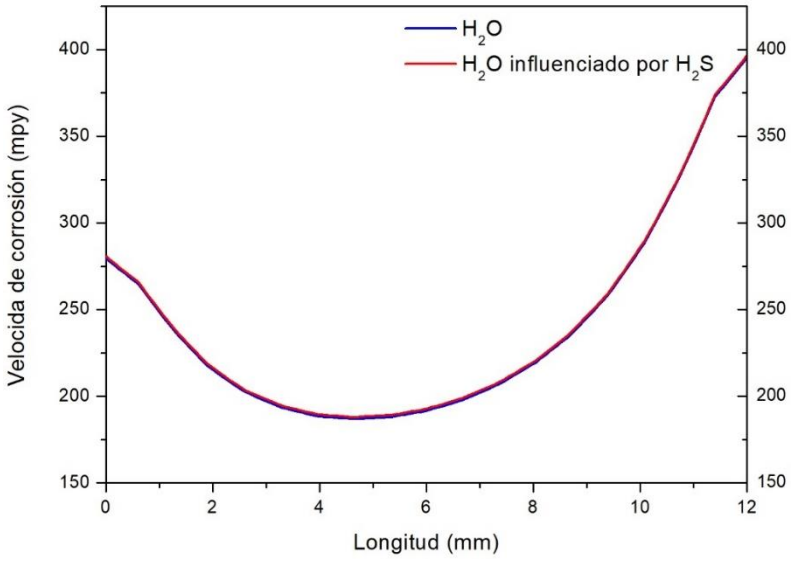
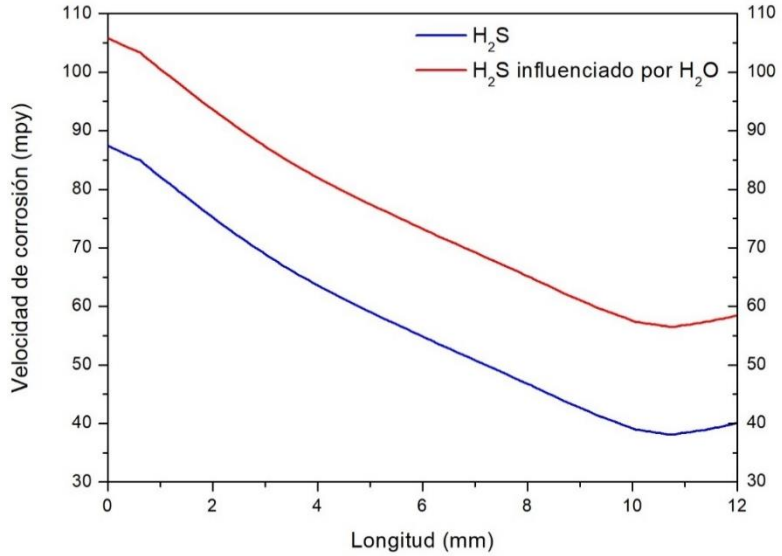


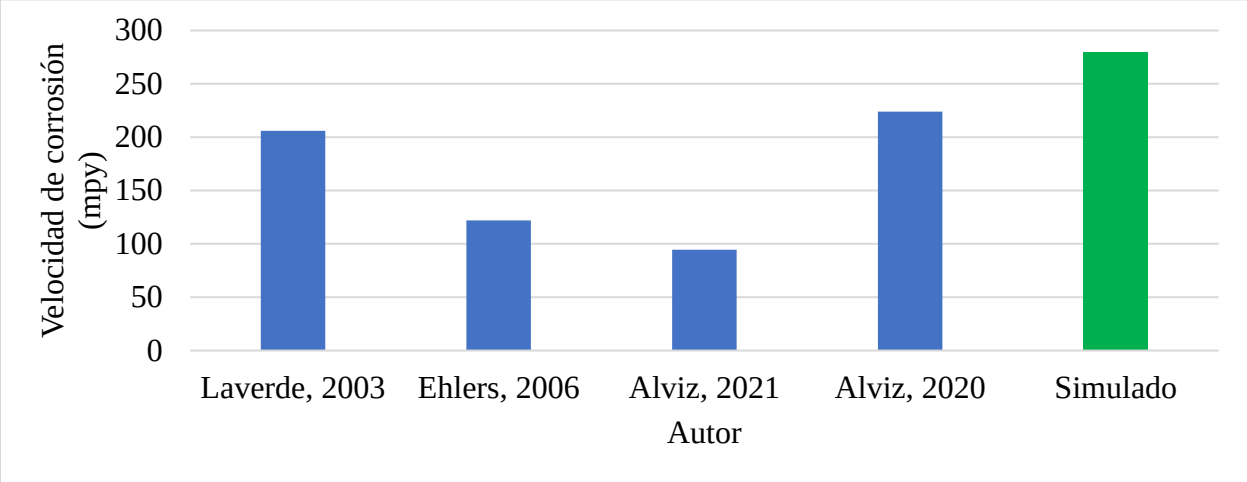
Figura 20.
Velocidad de corrosión debido a la influencia del vapor de agua en el H_2S 650°C y 60000s



4.3. Validación de resultados

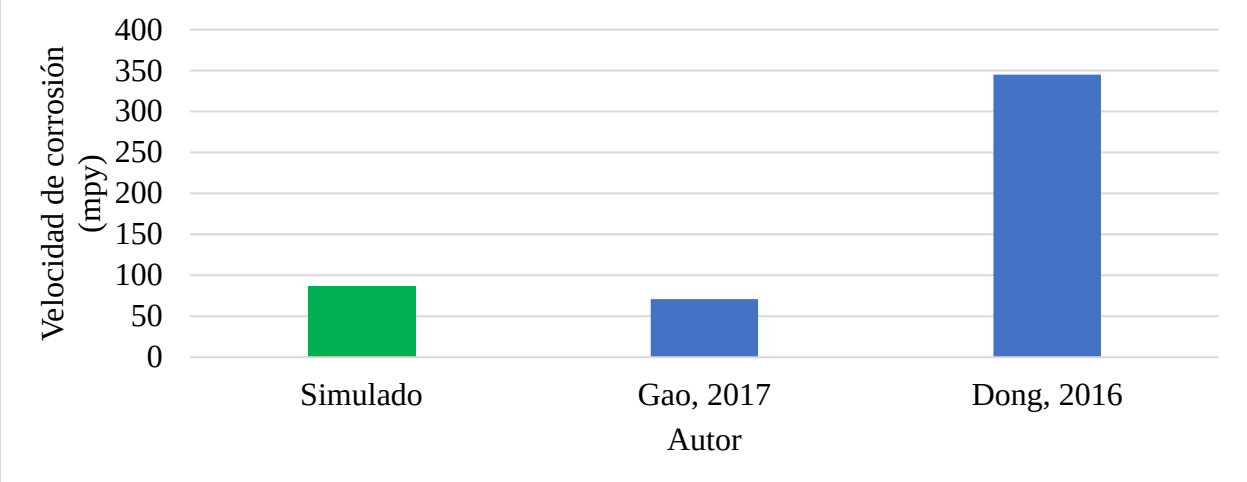
A continuación de muestra la comparación de resultados entre otros autores y los obtenidos en este trabajo, cuyos efectos están aislados de oxidación y sulfidación.

Figura 21.
Comparación de resultados para la velocidad de corrosión por $\boldsymbol{H_2O}$



Nota. Las condiciones de los estudios de cada autor son las siguientes: Laverde trabajó a 550°C, 250 horas, acero T91 y una mezcla de $Ar + H_2O$. Ehlers 650°C, 60 horas, acero P91 y ambiente $N_2 - O_2 - H_2O$. Alviz (2021) 650°C, 200 horas, acero P91 y ambiente combustión y vapor de agua. Alviz (2020) 650°C, 200 h, acero P91 y ambiente $N_2 - O_2 - H_2O - H_2S$.

Figura 22.
Comparación de resultados para la velocidad de corrosión por $\boldsymbol{H_2S}$



Nota. Las condiciones de los estudios de cada autor son las siguientes: Gao trabajó a 120°C, 504 horas, acero API 5L, ambiente $H_2S - N_2$. Dong trabajó a 700°C, 70 horas, acero T91 y ambiente $N_2 - (0.5, 2.5)\%\ molar H_2S$

En las Figura 21 y Figura 22 se puede apreciar la velocidad de corrosión que obtuvieron diferentes autores a determinadas condiciones (Tabla 2 y Apéndice E), comparada con la obtenida en el presente trabajo (a 650°C, 60000 segundos, 6.963 % molar H_2O y 5 ppm H_2S)

En el caso del vapor de agua (650°C, 250 mL/min y 6.963% molar H_2O) el resultado obtenido es mayor al de los demás autores, siendo el más distante 2.75 veces menor (Alviz 2021) y el más cercano 1.22 veces menor (Alviz 2020), lo cual se debe a la presencia de otros agentes corrosivos y a la contribución inducida por un ambiente dual, respectivamente.

Por otro lado, para el H_2S (650°C, 250 mL/min y 5 ppm H_2S) el valor obtenido es 3.5 veces menor que el de Dong (2016) y 1.2 veces mayor que el de Gao (2017), siendo el primero tan distante debido a que se introdujeron 3.5 veces más H_2S (en la mezcla de gases.

Adicionalmente los resultados obtenidos en la simulación, no considera aspectos como: el desprendimiento de capas, la presencia de fisuras, formación de grietas, poros, discontinuidades, volatilización de capas de óxidos, etc. No obstante, se demostró que por medio de este ejercicio de simulación se puede estimar de forma aproximada y válida la velocidad de deterioro del acero en un ambiente dual de un proceso industrial.

5. Conclusiones

Por medio del uso de las ecuaciones de conservación, partiendo de la ecuación de difusión de Fick, las ecuaciones de Navier Stokes y la ley de Faraday, se planteó un modelo de transferencia de masa en dos dimensiones, que describe la velocidad de corrosión del acero P91 para los ambientes de vapor de agua (presente en gas de combustión) y H_2S (presente en el crudo).

A partir del modelo matemático propuesto, se llevó a cabo la simulación en el software Comsol Multiphysics®, realizando el modelo geométrico y utilizando las físicas de transporte de especies diluidas y flujo laminar, donde se determinó que la velocidad de corrosión del sistema es mayor para el vapor de agua (entre 125-500 mpy), comparado con el H_2S (entre 35-95 mpy) entre 450-750°C (para un caudal de 250 mL/min y concentración de 5 ppm H_2S y 6.96 % molar de H_2O), estabilizándose a partir de 30 segundos para el primero caso y 1 segundo para el segundo, a causa de una mayor velocidad de flujo en el ducto de H_2S.

Al evaluar la influencia de un ambiente sobre otro, la velocidad de corrosión obtenida en el ambiente de H_2S fue 1.2 veces mayor debido al efecto del H_2O. Mientras que, para el lado H_2O fue 1.008 veces debido al efecto del H_2S. Estos resultados fueron obtenidos a 650°C, con un caudal de 250 mL/min para ambos ambientes y concentración de 16.67% mol de H_2O y 5 ppm de H_2S, los cuales se ajustan a los trabajos hechos por otros autores, donde la velocidad de corrosión aumentó entre 1.6-3 veces, debido a la difusión de hidrógeno en la microestructura del acero. La variación de los resultados se puede deber a que la simulación presenta limitaciones y no es posible tener en cuenta todos los fenómenos implicados en la corrosión, de igual forma, los ambientes, temperaturas, caudales y tiempos de exposición no corresponden exactamente a los estudiados. Por lo anterior, la simulación es de gran utilidad a nivel industrial para estimar la corrosión, pues se podrían incluir diversos factores y hacer proyecciones para tiempos muy grandes.

4. Recomendaciones

Realizar el trabajo de grado de forma experimental para comprobar la validez de los resultados obtenidos mediante el simulador Comsol Multiphysics®

Desarrollar un modelo matemático que represente de una mejor forma la difusión de hidrógeno y su influencia en la velocidad de corrosión, de este tipo de aceros.

Realizar una simulación que tenga en cuenta otros mecanismos de corrosión diferentes a la sulfidación por H_2S y la oxidación por $H_2O_{(g)}$.

Referencias Bibliográficas

Alnegren, P., Sattari, M., Svensson, J. E., & Froitzheim, J. (2016). Severe dual atmosphere effect at 600 °c for stainless steel 441. *Journal of Power Sources*, 9. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.001

Alviz, A., Duong, A., Orozco, J., Kafarov, V., Cárdenas, Y., Carrillo, G., & Peña, D. (2021). Study of early P91 dual corrosion in steam and simulated combustion gases from a gas-fired boiler. *Journal of Materials Research and Technology*, *13*(May), 271–282. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.071

American Society of testing materials. (2019). *Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature*. https://doi.org/10.1520/A0335

Atangana, A. (2018). Groundwater Pollution. *Fractional Operators with Constant and Variable order with Application to Geo-Hydrology*, *21*, 49–72. https://doi.org/10.1016/b978-0-408-01409-0.50011-8

Auinger, M., Naraparaju, R., & Rohwerder, M. (2011). Modelling High Temperature Oxidation in Iron – Chromium Systems : Combined Kinetic and Thermodynamic Calculation of the Long-Term Behaviour and Experimental Verification. *Oxid Met*, 247–258. https://doi.org/10.1007/s11085-011-9252-8

Bhowmik, P., Emam Hossain, M. D., & Ahmed Shamim, J. (2012). *Corrosion and its Control in Crude Oil Refininig Process*. 5. https://doi.org/10.13140/2.1.1349.0244

Bilurbina, L., Liesa, F., & Iribarren, J. (2003). *Corrosión y protección* (1a ed.).

Cala, O. M., Meriño, L., Kafarov, V., & Saavedra, J. (2013). Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. *Revista ingenierías Universidad*

de Medellín.

Chandra, K., & Kranzmann, A. (2018). High temperature oxidation of 9–12% Cr ferritic/martensitic steels under dual-environment conditions. *The international Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*, 8. https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1374049

Coelho, D. M., Kranzmann, A., & Assunção, F. C. (2014). Corrosão De Aços a 600°C Em Condições Simples E Dupla Utilizando Atmosferas Oxyfuel. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, 8. https://doi.org/10.4322/tmm.2014.016

Dickinson, E. J. F., Ekström, H., & Fontes, E. (2014). COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review. *Electrochemistry Communications*, *40*, 71–74. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.12.020

Ehlers, J., Young, D. J., Smaardijk, E. J., Tyagi, A. K., Penkalla, H. J., Singheiser, L., & Quadakkers, W. J. (2006a). Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. *Corrosion Science*, *48*(11), 3428–3454. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.02.002

Ehlers, J., Young, D. J., Smaardijk, E. J., Tyagi, A. K., Penkalla, H. J., Singheiser, L., & Quadakkers, W. J. (2006b). Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. *Corrosion Science*, *48*(11), 3428–3454. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.02.002

Fajobi, M., Loto, R. T., & Oluwole, O. O. (2019). Corrosion in Crude Distillation Overhead System: A Review. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. https://doi.org/10.1007/s40735-019-0262-4

Hazelton, M., Stephenson, T., Lepore, J., Subramani, V., & Mitlin, D. (2015). Sulfide promoted

chronic fouling in a refinery: A broad phenomenon spanning a range of heat transfer surfaces and oil types. *Fuel*, *160*, 479–489. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.074

Hellmann, R. (2018). Thermophysical Properties of Gaseous H2S–N2 Mixtures from First-Principles Calculations. *Z. Phys. Chem*.

Huenert, D., Schulz, W., & Kranzmann, A. (2010). Corrosion behavior of ferritic and martensitic power plant steels under conditions of dual atmospheres. *Corrosion*, *66*(12), 7. https://doi.org/10.5006/1.3524836

Kortiš, J., & Daniel, L. (2015). The comparison between the results of the two-dimensional and three-dimensional Models of Vehicle Bridge Interaction. *Procedia Engineering*, *111*, 425–430. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.111

Lai, G. Y. (2007). *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*. https://doi.org/10.31399/asm.tb.htcma.9781627083041

Laverde, D., Gómez-Acebo, T., & Castro, F. (2004). Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam. *Corrosion Science*, *46*(3), 613–631. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00173-2

Lee, D. B., Abro, M. A., Yadav, P., Bak, S. H., Shi, Y., & Kim, M. J. (2016). Corrosion of Fe-9%Cr-1%Mo Steel at 600 and 700°C in N 2 /(0.5, 2.5)%H 2 S-mixed Gas . *Journal of the Korean institute of surface engineering*, *49*(2), 147–151. https://doi.org/10.5695/jkise.2016.49.2.147

MacKay, B., Stipanicev, Ø., Jackson, J., Jenkins, A., Melot, D., Schele, J., & Vittonato, J. (2016). La corrosión: La lucha más extensa. *Oilfield Review*, *28*(2), 16. https://www.slb.com/~/media/Files/resources/oilfield_review/spanish16/may16/03-corrosion.pdf

Marrero, T., & Mason, E. (1972). Gaseous Diffusion Coefficients. *Z. Phys. Chem*, *1*(1).

Mosquera, M. (2019). *Influence of surface ash layer on dual corrosion*. Universida de Vigo.

Nakagawa, K., Matsunaga, Y., & Yanagisawa, T. (2001). Corrosion behavior of ferritic steels on the air sides of boiler tubes in a steam/air dual environment. *Materials at High Temperatures*, 6. https://doi.org/10.3184/096034001783640658

Pandey, C., Giri, A., & Mahapatra, M. M. (2016). Evolution of phases in P91 steel in various heat treatment conditions and their effect on microstructure stability and mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, *664*, 58–74. https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.132

Peña-Ballesteros, D. Y., Vásquez-Quintero, C., Laverde-Cataño, D., & Serna, G. A. (2012). Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. *Revista de Metalurgia*, *48*(2), 97–106. https://doi.org/10.3989/revmetalm.1139

Pierre, R. (2006). *Corrosion Monitoring*. https://books.google.com.co/books?id=42jC6uy-URgC&pg=PA235&lpg=PA235&dq=conversion+mA/cm+a+mpy&source=bl&ots=NqnIopeBgG&sig=ACfU3U2RIKmd-zct1COvn3YwoPbik6dVfA&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwiyoMX9-OLwAhWkSTABHXsZCgwQ6AEwEHoECBkQAw#v=onepage&q=conversion mA%2Fcm a

Serna, J. A. (2003). *Oxidacion, Carburacion y Sulfidacion de aleaciones ferriticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C*.

Thomas, A., & Seliger, P. (2013). *Material behaviour and plant experience of P91/P92 components* (Vol. 34, Número 4). https://doi.org/10.1080/09603409.2017.1316957

Torralba, O. (2007). Microestructuras magnéticas obtenidad mediante procesos electroquímicos [Universidad Complutense de Madrid]. En *La teisis doctorial en teorico y empirico*. https://eprints.ucm.es/id/eprint/7375/1/T29100.pdf

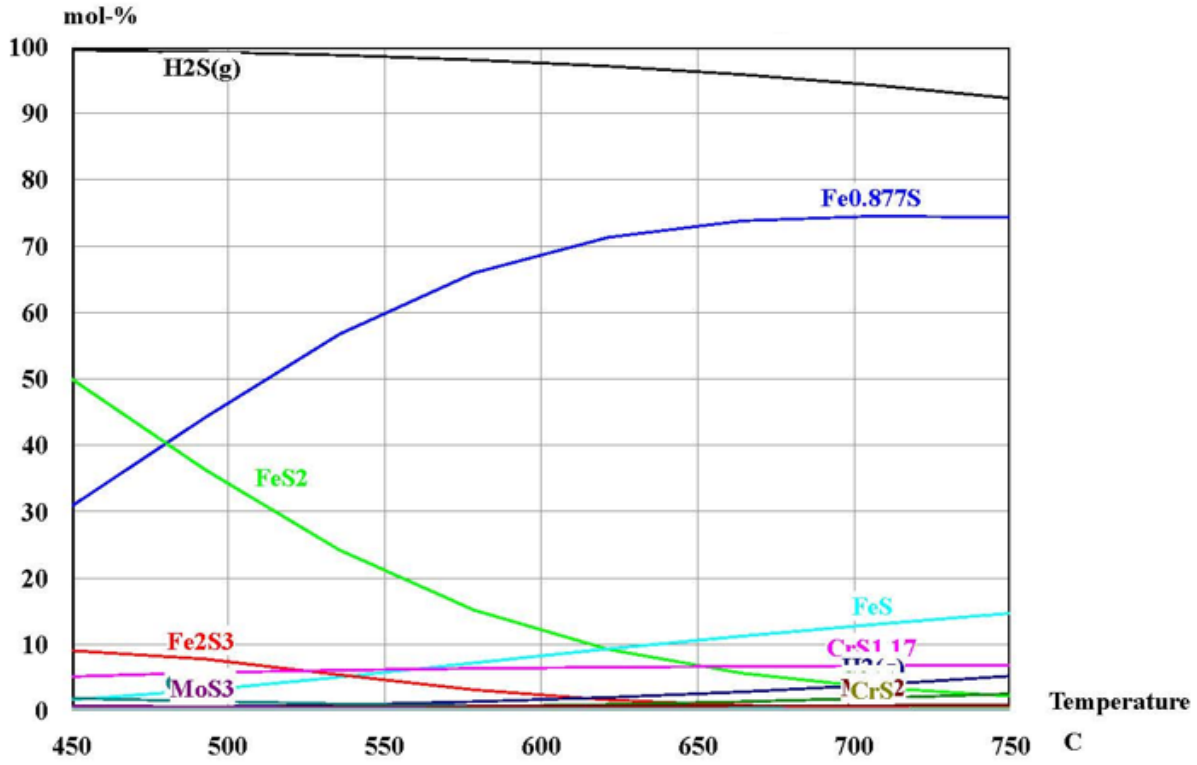
Wen, X., Bai, P., Luo, B., Zheng, S., & Chen, C. (2018). Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment. *Corrosion Science*, *139*(2010), 124–140. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.002

Wood, M. H., Vetere, A. L., & Van Wijk, L. (2013). Corrosion - Related Accidents in Petroleum Refineries. En *JRC Scientific and Policy Reports*. https://doi.org/10.2788/37964

Young, D. J. (2016). High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. En *Elsevier* (2a ed.). https://doi.org/10.1016/C2014-0-00259-6

Apéndices

Apéndice A. Diagrama obtenido en HSC Chemestry según el procedimiento de (Santos & Moreno, 2021)



Apéndice B. Reacciones involucradas en la corrosión para el H_2O y el H_2S en el acero P91.

$$4H_2O_{(g)} \rightarrow 8H^+ + \cancel{2O_{2(g)}} + 8e^-$$
$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^-$$
$$2Fe + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$$
$$Fe_{(s)} + \frac{1}{2}\cancel{O_{2(g)}} \rightarrow \cancel{FeO_{(s)}}$$
$$2Cr_{(s)} + \frac{\cancel{3}}{\cancel{2}}\cancel{O_{2(g)}} \rightarrow \cancel{Cr_2O_{3(s)}}$$
$$\underline{\cancel{FeO} + \cancel{Cr_2O_3} \rightarrow FeCr_2O_4}$$

$$11H_2O_{(g)} + 6Fe + 2Cr \rightarrow FeCr_2O_4 + Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 22H^+ + 22e^-$$

$$0.877Fe_{(s)} + H_2S_{(g)} \rightarrow Fe_{0.877}S_{(s)} + 2H^+ + 2e^-$$
$$\underline{Cr + 1.17H_2S \rightarrow CrS_{1.17} + 2.34H^+ + 2.34e^-}$$

$$0.877Fe + Cr + 2.17H_2S \rightarrow Fe_{0.877}S + CrS + 4.34H^+ + 4.34e^-$$

Apéndice C. Influencia de la temperatura y el caudal en la velocidad de corrosión.

Figura 23.

Velocidad de corrosión por H_2O para distintos caudales y 60000 s a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C

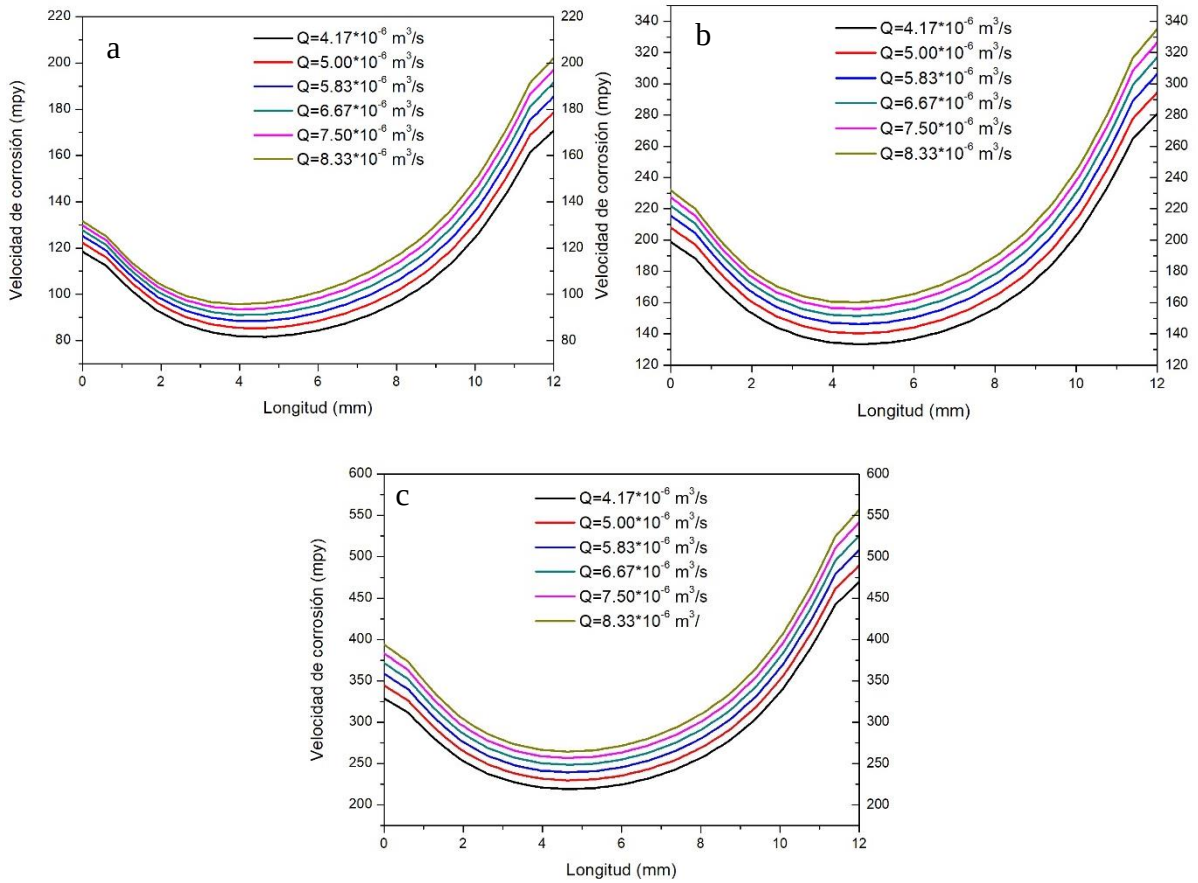
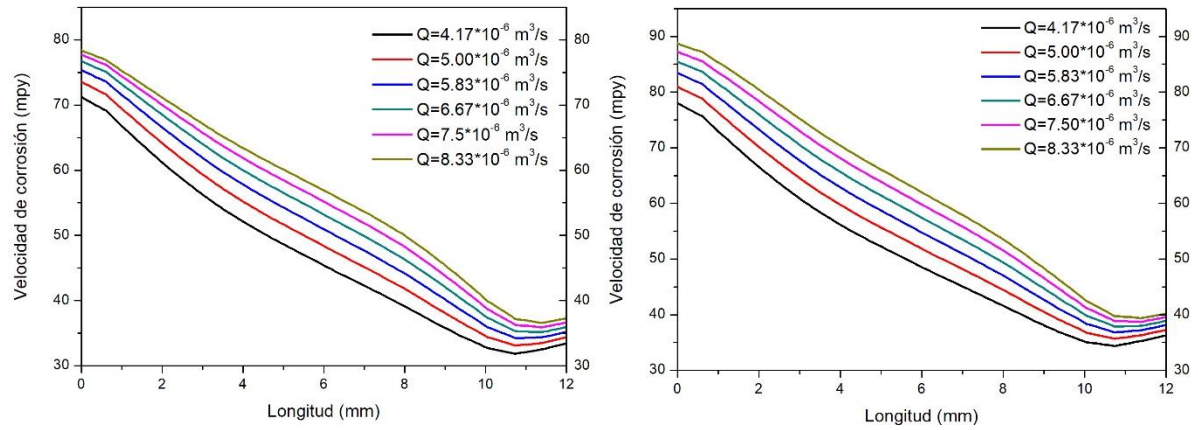
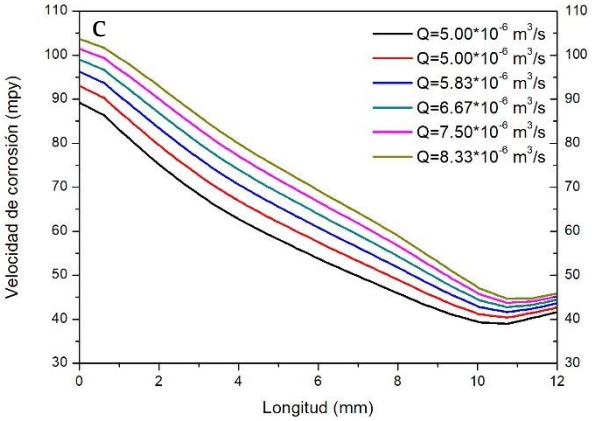


Figura 24.

Velocidad de corrosión por H_2S para distintos caudales y 60000 s a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C




C
Q=5.00*10^-6 m^3/s
Q=5.00*10^-6 m^3/s
Q=5.83*10^-6 m^3/s
Q=6.67*10^-6 m^3/s
Q=7.50*10^-6 m^3/s
Q=8.33*10^-6 m^3/s
Velocidad de corrosión (mpy)
Longitud (mm)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
0
2
4
6
8
10
12

Apéndice D. Influencia de la concentración y la temperatura en la velocidad de corrosión

Figura 25.

Velocidad de corrosión por H_2O para diferentes concentraciones y 60000 s a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C

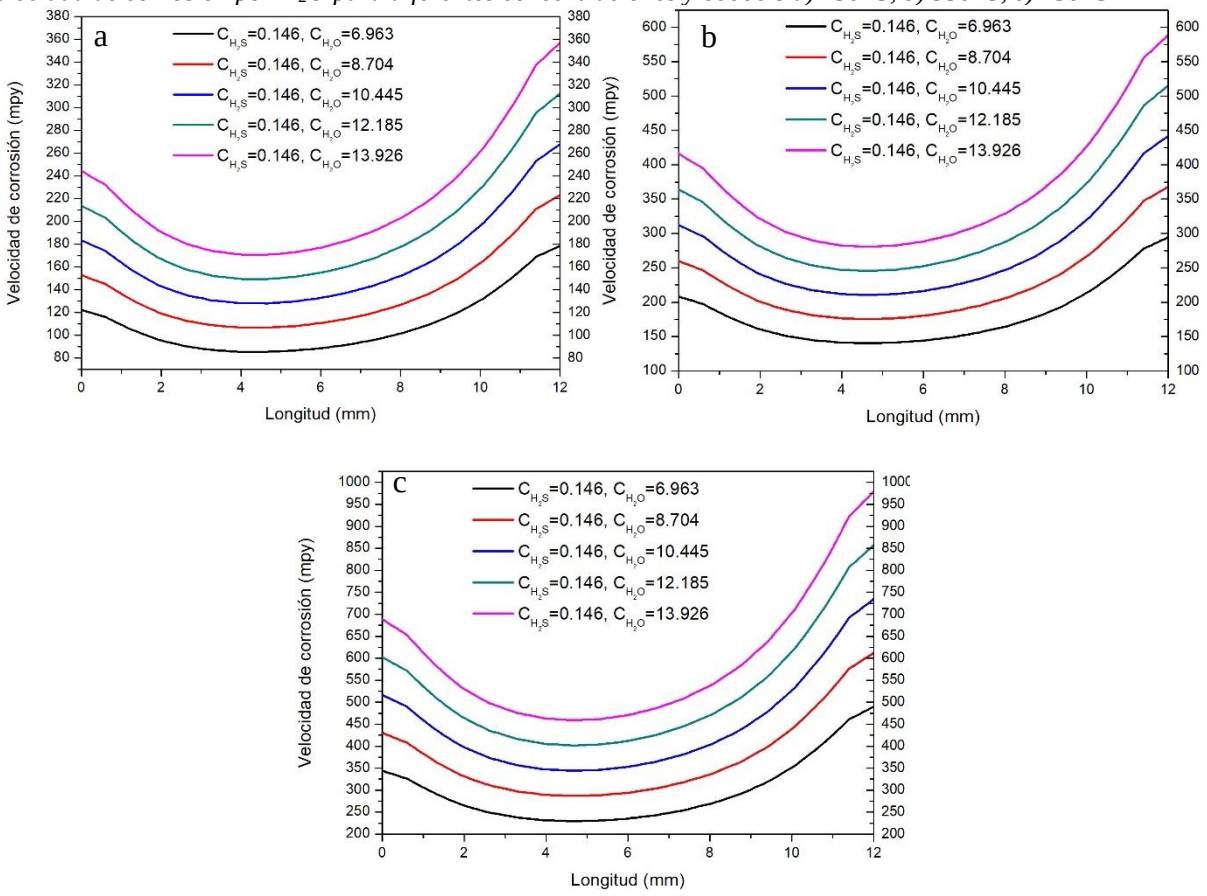
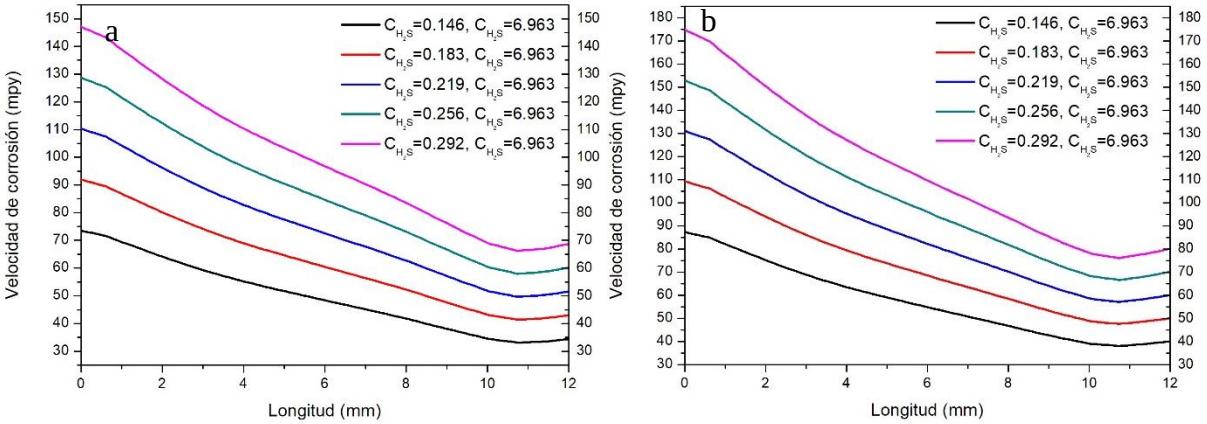


Figura 26.

Velocidad de corrosión por H_2S para diferentes concentraciones y 60000 s a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C



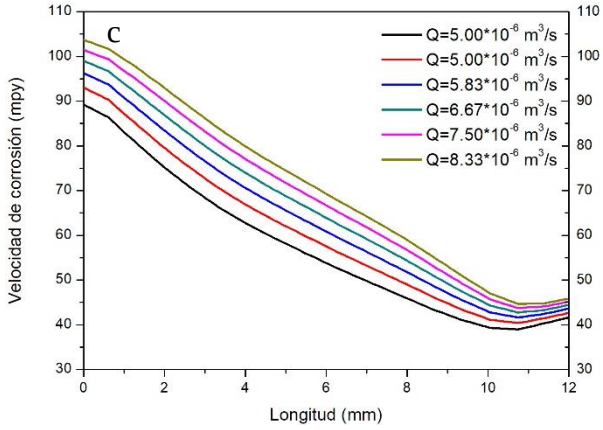


Tabla 6.
Velocidades de corrosión (mpy) para el lado H_2O a 60000 s.

Variable	Valor	Temperatura (°C)			
		450	**550**	**650**	**750**
Concentración (% molar)	6.963	180	290	375	480
	8.704	222	375	500	615
	10.445	270	445	600	730
	12.185	310	515	690	850
	13.926	360	580	770	975
Caudal (mL/min)	250	170	280	375	473
	300	180	295	390	487
	350	185	309	410	510
	400	190	320	425	525
	450	195	330	437	540
	500	202	337	450	555

Tabla 7.
Velocidades de corrosión (mpy) para el lado H_2S a 60000 s.

Variable	Base	Temperatura			
		450	**550**	**650**	**750**
Concentración (% molar)	0.146	74	80	87	94
	0.183	91	100	110	116
	0.219	110	120	131	140
	0.256	129	142	154	163
	0.292	146	162	175	186
Caudal (mL/min)	250	72	78	85	89
	300	74	81	87	93
	350	76	84	90	96
	400	77	86	93	99
	450	78	87	95	102
	500	79	88	96	104

Apéndice E. Imágenes usadas para la comparación de la velocidad de corrosión en ambos ambientes.

Figura 27.
Imágenes usadas para la comparación de velocidad de corrosión por H_2O a)Elhers (2006), b) Alviz (2021), c)Alviz (2020), d) Laverde (2003).

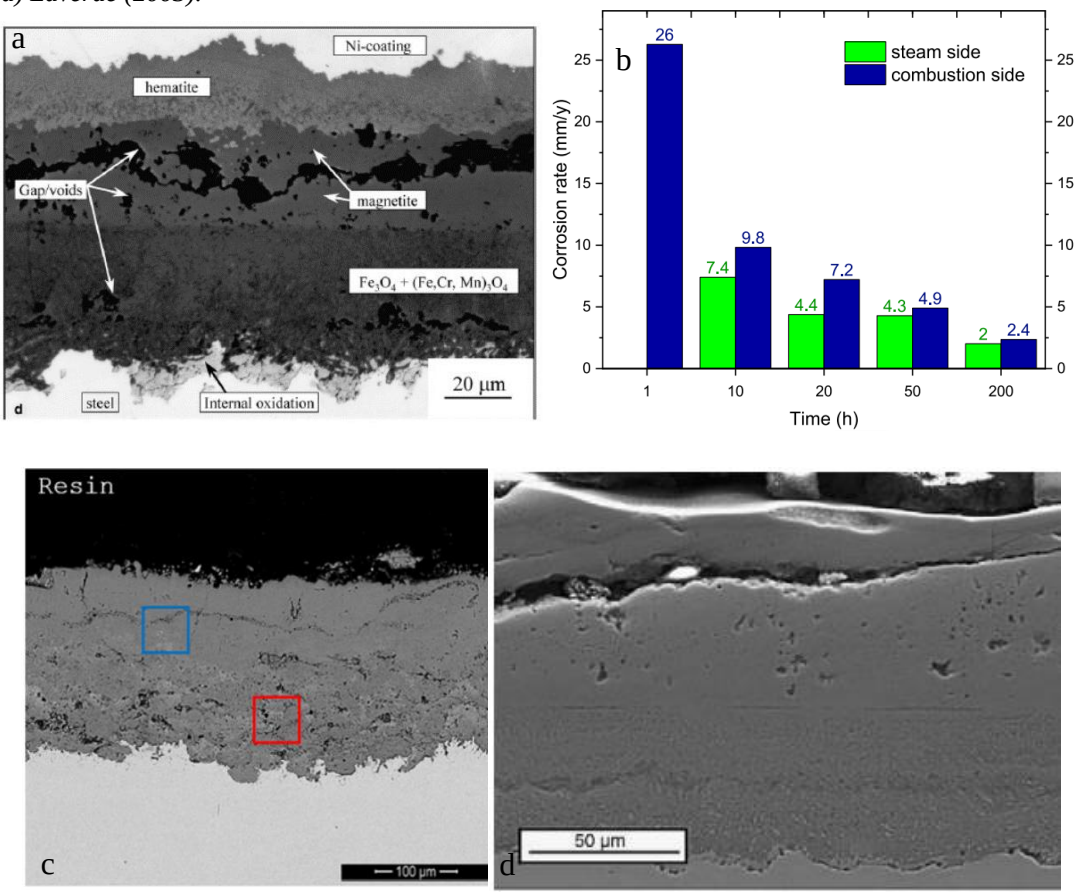
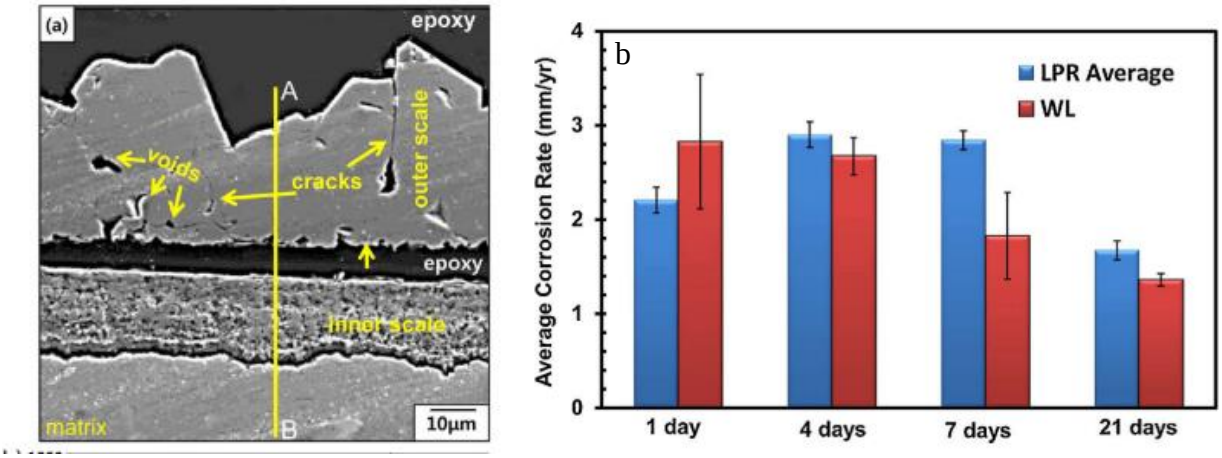


Figura 28.
Imágenes usadas para la comparación de velocidad de corrosión por H_2S a) Dong (2016), b) Gao (2017).



Apéndice F. Cálculo del número de Reynolds

Tabla 8.
Cálculo número de Reynolds lado $\boldsymbol{H_2O}$

Temperatura (k)	Viscosidad (poises)	Velocidad (mL/min)	Densidad (kg/m^3)	Diámetro (m)	NR
100	0.0000834	0.015915494	4.916	0.02	18.76272662
200	0.0001635	0.015915494	2.409	0.02	4.689960341
300	0.0002307	0.015915494	1.603	0.02	2.211750098
400	0.0002884	0.015915494	1.201	0.02	1.325555386
500	0.0003396	0.015915494	0.962	0.02	0.901690549
600	0.0003862	0.015915494	0.8	0.02	0.659367967
700	0.0004293	0.015915494	0.686	0.02	0.508643331
800	0.0004701	0.015915494	0.601	0.02	0.406943717
900	0.0005068	0.015915494	0.544	0.02	0.341674385
1000	0.0005456	0.015915494	0.48	0.02	0.280038023

Tabla 9.
Cálculo número de Reynolds lado $\boldsymbol{H_2S}$

Temperatura (k)	Viscosidad (kg/m*s)	Velocidad (m/s)	Densidad (kg/m^3)	Diámetro (m)	NR
100	0.00000834	0.157882019	4.916	0.00635	590.9520197
200	0.00001635	0.157882019	2.409	0.00635	147.7152863
300	0.00002307	0.157882019	1.603	0.00635	69.6614204
400	0.00002884	0.157882019	1.201	0.00635	41.74977594
500	0.00003396	0.157882019	0.962	0.00635	28.39970234
600	0.00003862	0.157882019	0.8	0.00635	20.76749503
700	0.00004293	0.157882019	0.686	0.00635	16.02026239
800	0.00004701	0.157882019	0.601	0.00635	12.81712496
900	0.00005068	0.157882019	0.544	0.00635	10.76139794

Apéndice G. Variación de la velocidad de corrosión respecto al tiempo

Figura 29.

Velocidad de corrosión por H_2O para diferentes tiempos a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C

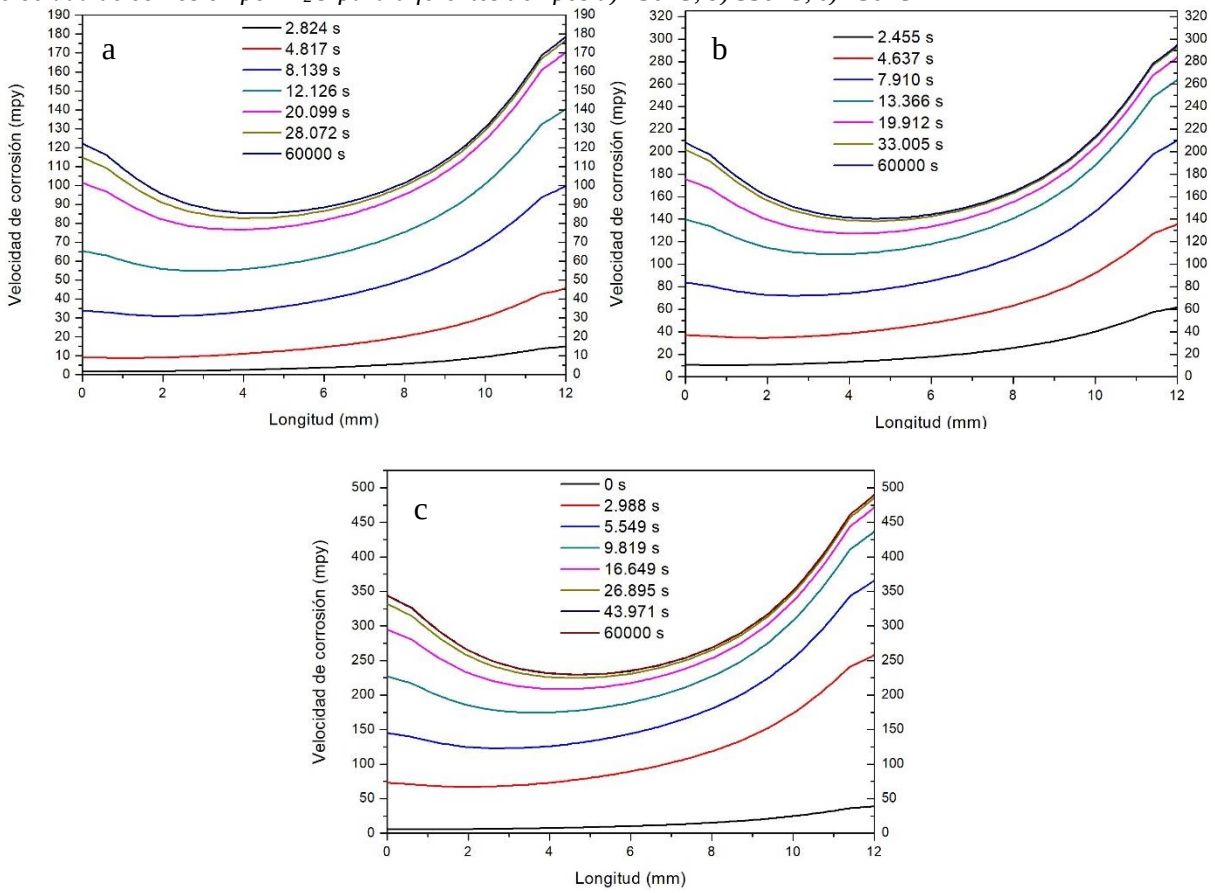
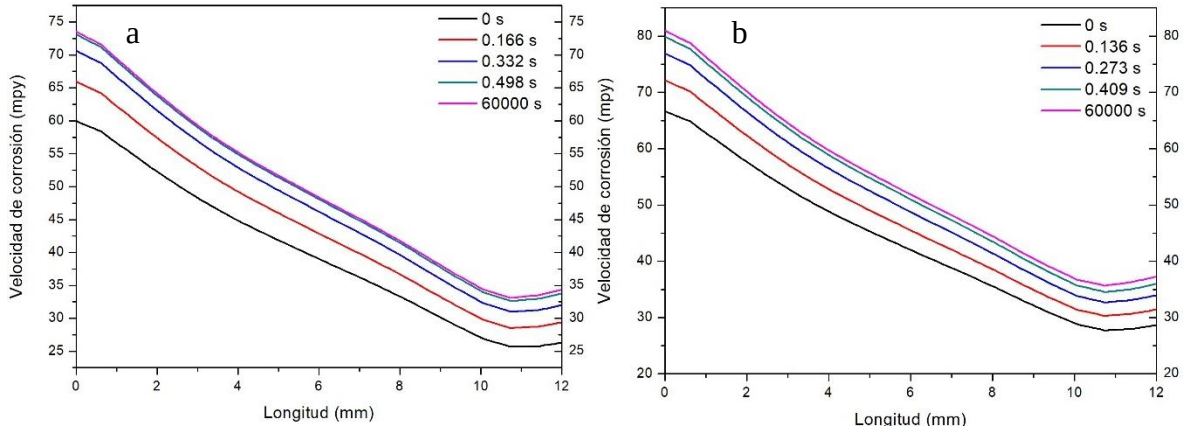
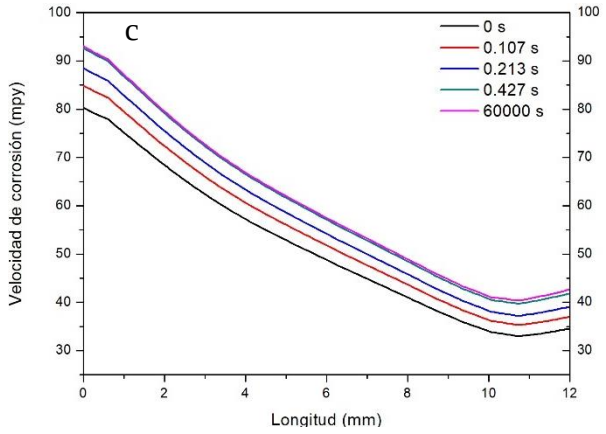


Figura 30.

Velocidad de corrosión por H_2S para diferentes tiempos a) 450°C, b) 550°C, c) 750°C




C
0 s
0.107 s
0.213 s
0.427 s
60000 s
Velocidad de corrosión (mpy)
Longitud (mm)
100
90
80
70
60
50
40
30
0
2
4
6
8
10
12

Apéndice H. Gráficas de densidad de corriente para el lado H_2S y H_2O

Figura 31.
Densidad de corriente para el lado vapor de agua en función del tiempo a 650°C

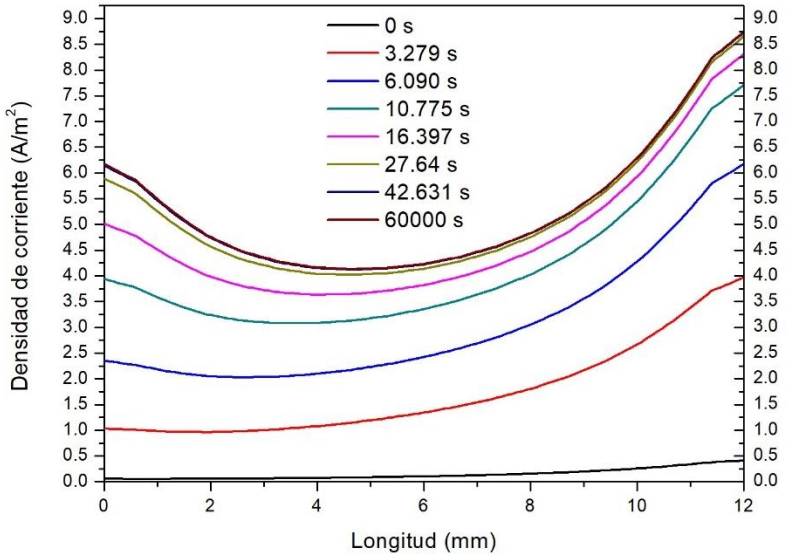
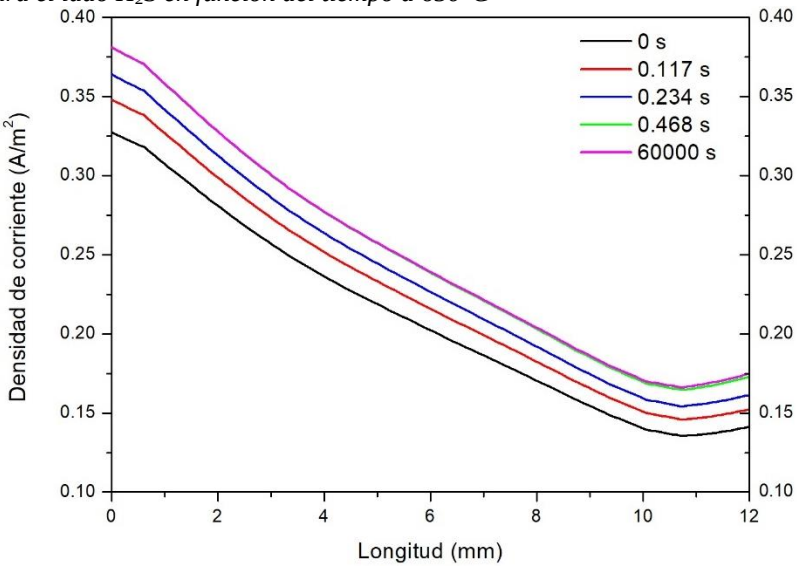



Figura 32.
Densidad de corriente para el lado H_2S en función del tiempo a 650°C