

**CORROSION EN SISTEMAS MULTIFASICOS EN FLUJO  
INTERMITENTE, CASO CO<sub>2</sub>, AGUA, ACEITE, SOBRE ACERO  
AL CARBONO 1020**

**JAIME ORLANDO VILLARREAL CELIS**

**TESIS**

Presentada como requisito para optar el título de  
Doctor en Ingeniería Química

**DIRECTORES: Dr. Dionisio Laverde  
Dr. Clemente Retamoso**

**Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas  
Postgrado en Ingeniería Química  
Bucaramanga  
2004**

## DEDICACION

A Esperanza mi esposa,  
Cristian Giovanni, Sergio Alexander,  
y José Fernando mis hijos.

## AGRADECIMIENTOS

La presente tesis se desarrolló en la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER y en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo ECOPETROL. La dirección y la asesoría científica estuvieron a cargo de los profesores Dr. Dionisio Laverde, M. Sc. Clemente Retamoso, Dr. Cesar Vergel y M. Sc. Jorge L. Grosso. El soporte económico de la investigación fue suministrado por ECOPETROL.

Quiero agradecer a ECOPETROL por su apoyo económico, por la información suministrada de sus campos de producción, el soporte técnico y científico brindado por el personal, la información bibliográfica suministrada y el soporte de sus laboratorios y plantas piloto.

Agradezco a todo el comité de dirección de la tesis y especialmente al profesor Clemente Retamoso por todo su constante apoyo científico y personal en el desarrollo y logro de los resultados de esta investigación.

A todos los profesores de las Escuelas de Ingeniería Química y Metalúrgica por su apoyo científico y por su amistad.

Quiero agradecer a los profesores de la Universidad de Tulsa Oklahoma, Dr. Ed Ribyky, Dr Siamack Shirazy y Dr Jhon Shadley, por su apoyo científico durante la estadía en el centro de Erosión Corrosión.

A los ingenieros Horacio Gamboa y Rafael Merchan por todo su apoyo incondicional y a todo el personal de Tecnología de Materiales del ICP por sus asesorías y colaboración en los montajes y pruebas en los laboratorios y plantas piloto.

## TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
TABLA DE CONTENIDO.....	v
LISTA DE TABLAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE CUADROS.....	xxii
RESUMEN.....	xxiv
INTRODUCCIÓN.....	1
1. MARCO TEORICO.....	4
1.1 DEFINICION DEL MEDIO CORROSIVO CO <sub>2</sub> - FASE ACUOSA.....	4
1.1.1 Concentraciones de Equilibrio en la Fase Acuosa.....	7
1.1.2 Los diagramas pH-Actividad.....	9
1.2 CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub> .....	10
1.2.1 Mecanismos de la corrosión por CO <sub>2</sub> .....	12
1.2.2 Parámetros que afectan la corrosión por CO <sub>2</sub> (P <sub>CO2</sub> , T, pH, velocidad del fluido, hidrocarburos, solidos).....	22

1.2.2.1 Presión parcial del CO <sub>2</sub> .....	22
1.2.2.2 Temperatura.....	22
1.2.2.3 Potencial de hidrógeno, pH.....	23
1.2.2.4 Velocidad del fluido.....	24
1.2.2.5 Hidrocarburos.....	26
1.2.2.6 Sólidos.....	29
1.2.3 Modelos de predicción de la corrosión por CO <sub>2</sub> .....	34
1.2.3.1 De Waard y Milliams.....	35
1.2.3.2 CORMED.....	35
1.2.3.3 COPRA.....	36
1.2.3.4 LIPUCOR.....	36
1.2.3.5 IFE.....	37
1.2.3.6 NORSOK.....	38
1.2.3.7 USL.....	39
1.2.3.8 PREDICT .....	40
1.2.3.9 CASANDRA.....	41
1.2.3.10 Universidad de Ohio.....	41
1.2.3.11 Universidad de Tulsa.....	45
1.3 FLUJO MULTIFÁSICO.....	49
1.3.1 Mapas de régimen de flujo.....	52
1.3.2 Velocidades superficiales de las fases líquida y gaseosa, V <sub>SL</sub> , V <sub>SG</sub> .....	53
1.3.3 Velocidad del “slug”, V <sub>S</sub> .....	54
1.3.4 Fracción de líquido en el “slug”, H <sub>L</sub> LS.....	54
1.3.5 Velocidad transnacional del “slug”, V <sub>T</sub> .....	54
1.3.6 Longitud de las partes del “slug”.....	57
1.3.7 Frecuencia del “slug”, F <sub>S</sub> .....	58
1.3.8 Caídas de Presión.....	58

2. ASPECTOS METODOLOGICOS DE LA TESIS.....	60
2.1 PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA Y ESTADO ACTUAL.....	60
2.2 EQUIPO DE EXPERIMENTACION.....	66
2.2.1 Circuito hidrodinámico.....	66
2.2.2 Celda de ensayos y técnicas electroquímicas.....	68
2.2.3 Hidrociclón.....	76
2.2.4 Medidor de frecuencias de “Slug”.....	82
2.3 METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN.....	84
2.3.1 I etapa experimental, flujo simple.....	85
2.3.2 II etapa experimental, flujo slug, agua destilada del 1% NaCl, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> ..	89
2.3.3 III etapa experimental, flujo “slug”, agua destilada del 1% NaCl, aceite mineral, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	91
2.3.4 IV etapa experimental, flujo “slug”, agua destilada del 1% NaCl, arena, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	92
3. RESULTADOS.....	94
3.1 CARACTERIZACION DEL MATERIAL Y LOS FLUIDOS DE PRUEBA.....	94
3.2 RESULTADOS DE LA I ETAPA DE LA EXPERIMENTACIÓN, FLUJO SIMPLE DE UNA SOLA FASE ACUOSA COMPUESTA POR AGUA DESTILADA, 1% NaCl, Y CO <sub>2</sub> .....	96
3.2.1 Resultados de la Velocidad de Corrosión del acero al carbono 1020.....	97

3.2.2 Resultados de la evaluación de la corriente catódica limitante, corrientes de difusión y corrientes de corrosión.....	104
3.2.3 Resultados de las caídas de presión en el circuito hidrodinámico de prueba.....	112
3.3 RESULTADOS II ETAPA FLUJO SLUG, AGUA DESTILADA, 1%NaCl, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	114
3.3.1 Resultados de la Velocidad de Corrosión del acero al carbono 1020.....	114
3.3.2 Resultados de las frecuencias de “slug”.....	121
3.3.3 Resultados de las características del “slug”.....	129
3.4 RESULTADOS III ETAPA FLUJO SLUG, AGUA 1%NaCl, ACEITE, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	135
3.4.1 Resultados de la Velocidad de Corrosión del acero al carbono 1020.....	135
3.4.2 Resultados de las frecuencias de “slug”.....	140
3.4.3 Resultados de las características del “slug”.....	143
3.5 RESULTADOS IV ETAPA FLUJO SLUG, AGUA 1% NaCl, ARENA 150 MICRAS DE DIAMETRO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	146
3.5.1 Resultados de la Velocidad de Corrosión del acero al carbono 1020.....	147
3.5.2 Resultados de las frecuencias de “slug” y caídas de presión.....	149
4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	151
4.1 MECANISMOS DE LA CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub> EN FLUJO SIMPLE..	151
4.2 CORRELACION MATEMATICA PROPUESTA PARA CALCULAR	

LA VELOCIDAD DE CORROSION.....	154
5. CONCLUSIONES.....	161
BIBLIOGRAFIA.....	165
ANEXO.....	171

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Corrientes Catódicas limitantes, de Corrosión, de Difusión y velocidades de corrosión obtenidos por diferentes autores.....	17
Tabla 2	Velocidad de Corrosión obtenida por algunos modelos de predicción de la corrosión por CO <sub>2</sub> .....	46
Tabla 3	Características de algunos modelos de predicción de la corrosión por CO <sub>2</sub> .....	47
Tabla 4	Datos para el diseño del hidrociclón.....	77
Tabla 5	Eficiencia de separación del hidrociclón.....	78
Tabla 6	Relación del diámetro del hidrociclón con la caída de presión, $x_{50}$ y la eficiencia.....	79
Tabla 7	Proporciones geométricas del Hidrociclón, referencia Svarovsky <sup>65</sup> (1981).....	79
Tabla 8	Proporciones geométricas del Hidrociclón, referencia Angarita <sup>67</sup> (1980).....	80
Tabla 9	Dimensiones finales del Hidrociclón correspondientes a la figura 17.....	80
Tabla 10	Análisis de la composición química del material de acero de los electrodos de trabajo de la celda electroquímica.....	95

Tabla 11	Rango de valores de la composición química de la solución acuosa usada en la experimentación, compuesta por un agua destilada del 1% de NaCl saturada con CO <sub>2</sub> gaseoso del 99% de pureza.....	96
Tabla 12	Valores del número de Sherwood obtenidos por la correlación de Berger y Hau <sup>69</sup> .....	109
Tabla 13	Valores de $k$ (m/s) obtenidos por las correlaciones de Berger y Hau <sup>69</sup> y Shaw y Reiss <sup>64</sup> .....	110
Tabla 14	Corrientes de Difusión, $I_d$ (mA/cm <sup>2</sup> ), obtenidas por diferentes correlaciones.....	110
Tabla 15	Resultados de los cálculos de caídas de presión y del esfuerzo de corte $\tau$ (Pa), en la sección de prueba del “loop” de 5 cm de diámetro	113
Tabla 16	Resultados de los valores de frecuencias de “slugs” obtenidos experimentalmente.....	123
Tabla 17	Valores de frecuencias de “slugs” obtenidos de correlaciones, comparados con los valores experimentales.....	123
Tabla 18	Números de Froude correspondientes a las $V_{sl}$ y $V_{sg}$ de la II etapa, 313°K, 0,17 MPa.....	127
Tabla 19	Resultados de factores característicos de los “slugs” calculados teóricamente mediante el modelo de Dukler y Hubbard <sup>51</sup> .....	131
Tabla 20	Resultados de las resistencia de la solución $R_s$ , resistencia a la	

	polarización $R_p$ y resistencia de transferencia de carga $R_t$ , obtenidos de los diagramas de Nyquist y la resistencia $R_p$ por la técnica de corriente directa.....	139
Tabla 21	Resultados de frecuencias de “slugs” experimentales y calculados teóricamente mediante correlaciones, III etapa de experimentación..	141
Tabla 22	Resultados de factores característicos de los “slugs” calculados mediante el modelo de Dukler y Hubbard <sup>51</sup> , III etapa experimental..	144
Tabla 23	Resultados de las frecuencias, caídas de presión y velocidades de corrosión de la IV etapa del estudio.....	150
Tabla 24	Datos de velocidades de corrosión, frecuencias de “slugs”, caídas de presión, obtenidas en los experimentos en flujo “slug”, en una solución acuosa de 1% NaCl, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313°K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.....	156

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Concentración de las especies formadas por el CO <sub>2</sub> en función del pH, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> 0.10 MPa, 298°K. S. Turgoose <sup>2</sup> .....	6
Figura 2	Corrosión localizada en la dirección del flujo, en ambiente de CO <sub>2</sub> . (fotografía de archivos de laboratorio de Ecopetrol, ICP).....	11
Figura 3	Ilustración del mecanismo de generación y evolución del H <sub>2</sub> en las reacciones catódicas, propuesto por Schmitt y Rothman <sup>11</sup> . Se observan las reacciones catódicas de reducción, dependientes e independientes del flujo.....	14
Figura 4	Diagrama ilustrativo de la corriente catódica limitante, I <sub>CL</sub> , conformada por las corrientes: dependientes, I <sub>DIF</sub> (H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), e independiente, I <sub>R</sub> , del flujo.....	20
Figura 5	Patrones de flujo más comunes en dos fases líquida/gaseosa en tuberías horizontales.....	50
Figura 6	Esquema de una unidad de “slug”, zonas, longitud y velocidad de las partes principales.....	51
Figura 7	Mapa de patrones de flujo resultante del conjunto de datos especificados para un caso de fase líquida de agua destilada de 1% NaCl y una mezcla gaseosa equimolar de N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> , en una tubería horizontal de 5 cm de diámetro.....	53
Figura 8	Sección de la unidad de un “slug” seleccionada para aplicar un	

	balance de masa.....	55
Figura 9	Clasificación de factores que influyen en la corrosión por CO <sub>2</sub> .....	61
Figura 10	Factores considerados a estudiar en la presente tesis.....	63
Figura 11	Diagrama de flujo esquemático de los pasos de la metodología usada en la Tesis.....	65
Figura 12	Bosquejo del Circuito Hidrodinámico de pruebas.....	69
Figura 13	Diagrama esquemático de la celda electroquímica diseñada para medidas de la velocidad de corrosión. A y C son los electrodos auxiliar y de referencia y B es el electrodo de trabajo de 8 cm de longitud.....	70
Figura 14	Fotografía de la celda electroquímica instalada en el circuito de prueba.....	71
Figura 15	Curvas de la variación del coeficiente K con la longitud del electrodo, obtenidas con la ecuación de Van Shaw <sup>64</sup> .....	72
Figura 16	Diagrama de Impedancias de Nyquist indicando las diferentes resistencias de la solución, R <sub>s</sub> , de polarización, R <sub>p</sub> y de transferencia de carga R <sub>t</sub> .....	75
Figura 17	Diagrama del hidrociclón diseñado para la experimentación con arena en la tesis.....	81
Figura 18	Fotografía del hidrociclón instalado en el circuito hidrodinámico	

	de pruebas.....	82
Figura 19	Dispositivo medidor de frecuencias de “slug”, localizado en la parte superior de la tubería horizontal de 5 cm de diámetro.....	83
Figura 20	Modulo registrador de las frecuencias del slug.....	84
Figura 21	Diagrama de la experimentación, desarrollado en cuatro etapas....	88
Figura 22	Microestructura metalográfica del electrodo de acero al carbono, correspondiente a una matriz de ferrita y perlita.....	95
Figura 23	Curvas de variación de la velocidad de corrosión con el tiempo, a diferentes velocidades de la fase líquida, en un electrodo de acero al carbono 1020 en flujo simple de agua destilada al 1% de NaCl, saturada con CO <sub>2</sub> , presión de 0.1358 MPa y temperatura de 313°K.....	97
Figura 24	Velocidad de corrosión del electrodo de acero al carbono 1020 en flujo simple, agua destilada al 1% de NaCl, saturada con CO <sub>2</sub> , presión de 0.1358 MPa y temperatura de 313°K.....	98
Figura 25	Curvas de variación de la velocidad de corrosión con el tiempo, a diferentes velocidades de la fase líquida, en un electrodo de acero al carbono 1020 en flujo simple de agua destilada al 1% de NaCl, saturada con CO <sub>2</sub> , presión de 0.1358 MPa y temperatura de 333°K.....	99
Figura 26	Velocidad de corrosión del acero al carbono 1020 en flujo simple, agua destilada, 1% de NaCl, saturada con CO <sub>2</sub> , presión de 0.1358	

	MPa y temperatura de 333°K.....	100
Figura 27	Variación de la velocidad de corrosión del acero al carbono 1020 con el cambio de la temperatura entre 313 °K y 333 K, en flujo simple, agua destilada, 1% de NaCl, saturada con CO <sub>2</sub> , y presión de 0.1358 MPa.....	100
Figura 28	Gráfica del logaritmo natural de la velocidad de corrosión contra 1/T, en un flujo simple, agua destilada, 1% de NaCl, saturada con CO <sub>2</sub> , y presión de 0.1358 MPa.....	102
Figura 29	Curvas de impedancia electroquímica de Nyquist, mostrando la variación de las resistencias Rp y Rt cuando se varía la velocidad del flujo simple, de agua destilada al 1% de NaCl, saturada con CO <sub>2</sub> , presión de 0.1358 MPa y temperatura de 313°K.....	104
Figura 30	Curvas electroquímicas potenciodinámicas de Taffel obtenidas en condiciones estáticas en autoclave y a velocidades del fluido de 0.5 y 2.25 m/s, en el “loop multifásico de corrosión”.....	105
Figura 31	Corriente catódica limitante y corrientes de difusión de los iones H <sup>+</sup> y el ácido carbónico H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	106
Figura 32	Variación de las corrientes: catódica limitante, corriente de corrosión y corrientes limitantes de difusión del H <sup>+</sup> , con la velocidad del flujo de una sola fase, agua destilada al 1% de NaCl, saturada con CO <sub>2</sub> , presión de 0.1358 MPa y temperatura de 313°K.....	111
Figura 33	Mapa de patrones de flujo construido en base al modelo de O.	

	Shoham <sup>54</sup> y las propiedades de los fluidos de la segunda etapa de experimentación.....	115
Figura 34	Velocidad de corrosión obtenida durante el periodo de ensayo en flujo “slug”, fase acuosa agua destilada, 1% NaCl, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Vsl 1.18 m/s, diferentes velocidades superficiales del gas, 313°K, 0.1358 MPa.....	115
Figura 35	Velocidad de corrosión obtenida durante el periodo de ensayo en flujo “slug”, fase acuosa agua destilada, 1% NaCl, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Vsl 1.75 m/s, diferentes velocidades superficiales del gas, 313°K, 0.1358 MPa.....	116
Figura 36	Velocidad de corrosión obtenida durante el periodo de ensayo en flujo “slug”, fase acuosa agua destilada, 1% NaCl, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Vsl 2.25 m/s, diferentes velocidades superficiales del gas, 313°K, 0.1358 MPa.....	116
Figura 37	Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad superficial de las fases líquida y gaseosa, en agua destilada, 1% NaCl, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313°K, 0.1358 MPa, en un electrodo de acero al carbono 1020.....	117
Figura 38	Velocidad de corrosión durante el periodo de ensayo en flujo “slug”, fase acuosa agua destilada, 1% NaCl, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Vsl 1.18 m/s, Vsg: 0.384, 0.769 y 1.154 m/s, 333°K, 0.1358 MPa.....	119
Figura 39	Comparación de la velocidad de corrosión en flujo “slug” a las temperaturas de 313°K y 333°K, Vsl: 1,18 m/s y Vsg: 0.384, 0.769 y 1.154 m/s.....	120

Figura 40	Espectros de impedancias obtenidos a diferentes tiempos en un ensayo a $V_{sl}$ : 1,18 m/s y $V_{sg}$ : 1,92 m/s.....	121
Figura 41	Valores de frecuencias de “slug”, experimentales y calculados por las correlaciones C1 de Shell, C2 de Gregory Scott y C7 de Tronconi para el sistema agua 1% NaCl, CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> , 313°K, 0.1358 MPa, $V_{sl}$ = 1.18 m/s.....	122
Figura 42	Variación de la frecuencia del “slug” con la velocidad superficial del gas a diferentes velocidades de la fase líquida.....	124
Figura 43	Variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia del “slug” en el sistema multifásico agua 1% NaCl, CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> , 313°K, 0.1358 MPa.....	125
Figura 44	Variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia de los “slugs” y el número de Froude, en una solución acuosa de 1% NaCl, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313 K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.....	128
Figura 45	Variación de la velocidad de corrosión con el número de Froude y la frecuencia de los “slugs”, en una solución acuosa de 1% NaCl, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313 K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.....	129
Figura 46	Variación de la velocidad de corrosión con el gradiente de presión y la frecuencia de los “slugs”, en una solución acuosa de 1% NaCl, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313°K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.....	134

Figura 47	Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad superficial de la fase gaseosa, $V_{sl}$ : 1,18 m/s, para el sistema de flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, aceite mineral, relación agua aceite 70/30, $CO_2$ , $N_2$ , 313°K, 0.170 MPa, en un electrodo de acero al carbono 1020.....	136
Figura 48	Comparación de las velocidades de corrosión entre las etapas II/III de los sistemas en flujo “slug” de: agua destilada, 1% NaCl, y agua destilada del 1% de NaCl – aceite mineral, relación agua aceite 70/30, $CO_2$ , $N_2$ , 313°K, 0.170 MPa, en un electrodo de acero al carbono 1020, $V_{sl}$ : 1,18 m/s.....	137
Figura 49	Espectros de impedancia EIS de Nyquist para el caso de la fase líquida de agua destilada del 1% de NaCl, II etapa, y el caso de la fase líquida formada por la dispersión agua/aceite en la relación 70/30, III etapa, $V_{sl}$ : 1,18 m/s, $V_{sg}$ : 1,92 m/s.....	138
Figura 50	Curvas de impedancia electroquímica en flujo “slug”, $V_{sl}$ 1.18 m/s, agua destilada, 1% NaCl, aceite mineral, relación agua aceite 70/30, $CO_2$ , $N_2$ , 313°K, 0.170 MPa.....	140
Figura 51	Frecuencias de “slug” obtenidas experimentalmente y mediante las correlaciones de Shell, Gregory Scott y C. Tronconi, para el sistema de flujo “slug”, aceite mineral, relación agua aceite 70/30, $CO_2$ , $N_2$ , 313°K, 0.170 MPa, $V_{sl}$ : 1,18 m/s.....	142
Figura 52	Variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia del “slug” en el sistema de flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, aceite mineral, $V_{sl}$ : 1,18 m/s, relación agua aceite 70/30, $CO_2$ , $N_2$ , 313°K, 0.170 MPa.....	143

Figura 53	Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad superficial de la fase gaseosa, para el sistema de flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, arena sílice de 150 micras de diámetro, concentración 1%.....	148
Figura 54	Comparación de las velocidades de corrosión entre las etapas II/IV de los sistemas en flujo “slug” de: agua destilada, 1% NaCl, y agua destilada del 1% de NaCl – arena sílice, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , 313°K, 0.170 MPa, electrodo de acero al carbono 1020.....	148
Figura 55	Variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia del “slug” en el sistema de flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, arena sílice de 150 micras de diámetro, concentración 1%, IV etapa experimental.....	149
Figura 56	Velocidades de corrosión calculadas por la correlación propuesta y experimentales a diferentes frecuencias de “slugs”, Vsl: 1,18, 1,75, 2,25 m/s, Vsg: 0,38, 0,769 y 1,154 m/s, 1% NaCl, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313°K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono 1020.....	157
Figura 57	Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas por la correlación propuesta y los datos experimentales.....	158
Figura 58	Comparación de los resultados obtenidos de la variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia de los “slugs”, entre la correlación propuesta y el modelo de la Universidad de Ohio, en una solución acuosa de 1% NaCl, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313°K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.....	159

Figura 59	Electrodo de acero al carbono SAE AISI 1020, después de ensayo, Vsl 1,18m/s, flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313°K, 0,135 MPa.....	176
Figura 60	Electrodo de acero al carbono SAE AISI 1020, después de ensayo, Vsl 1,18m/s, flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, aceite, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313°K, 0,135 MPa.....	177
Figura 61	Electrodo de acero al carbono SAE AISI 1020, después de ensayo, Vsl 1,18m/s, flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, arena 150 um, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 313°K, 0,135 MPa.....	177

## LISTA DE CUADROS

Cuadro 1	Modelo basado en las correlaciones de Dukler y Hubbard <sup>51</sup> (1975) para el cálculo de factores característicos del “slug” en tubería horizontal.....	172
Cuadro 2	Correlación de Shell <sup>52</sup> , para el cálculo de frecuencias de “slug”, obtenida de datos experimentales de Heywood y Richardson <sup>58</sup> (1979), en mezclas aire - agua en una tubería horizontal de 4,2 cm de diámetro.....	173
Cuadro 3	Correlación de Gregory y Scott <sup>59</sup> (1969), para el cálculo de frecuencias de “slug”, obtenida de datos experimentales en una tubería horizontal de 1,9 cm de diámetro, en un sistema CO <sub>2</sub> – agua	173
Cuadro 4	Correlación de Greskovich y Shrier <sup>60</sup> (1972), para el cálculo de frecuencias de “slug” en tuberías horizontales, basados en datos propios y de otros autores.....	174
Cuadro 5	Correlación de Heywood y Richardson <sup>58</sup> (1979), para el cálculo de frecuencias de “slug”, obtenida de sus experimentos en una mezcla aire-agua, en una tubería horizontal de 4,2 cm de diámetro.....	174
Cuadro 6	Correlación de Zabarás <sup>52</sup> (2000), para el cálculo de frecuencias de “slug”, obtenida modificando la correlación de Gregory-Scott <sup>59</sup> para tuberías horizontales y desviadas y ajustada con datos experimentales de otros autores.....	175
Cuadro 7	Correlación de Hill y Wood <sup>61</sup> (1990), para el cálculo de frecuencias	

	de “slug”. Requiere información de Taitel y Dukler <sup>62</sup> (1976).....	175
Cuadro 8	Correlación de Tronconi <sup>63</sup> (1990), para el cálculo de frecuencias de “slug”. Requiere información de Taitel y Dukler <sup>62</sup> (1976).....	176

## RESUMEN

Un problema difícil de entender, predecir y controlar, presente comúnmente en la operación en la industria petrolera, es la corrosión por CO<sub>2</sub> en las tuberías de producción y transporte de los hidrocarburos. Los hidrocarburos provenientes de los pozos, cuando se transportan por las tuberías forman una mezcla compleja, de múltiples fases, con diferentes configuraciones geométricas, asociadas con la erosión - corrosión cuando su hidrodinámica es altamente turbulenta. Una de estas formas de flujo multifásico que se caracteriza por su alta turbulencia es el flujo “slug”.

En la bibliografía se reportan estudios de la corrosión ocasionada por CO<sub>2</sub> disuelto en fases acuosas en los cuales se han estudiado experimentalmente factores tales como la presión parcial del CO<sub>2</sub>, la temperatura, la composición del fluido, la metalurgia de los materiales, pero muy poco se conoce sobre el efecto del flujo multifásico en la corrosión de este gas. La mayoría de los estudios mencionados se han realizado en laboratorios utilizando celdas, discos y cilindros rotatorios y autoclaves, pero los estudios de la corrosión en flujo multifásico requieren de circuitos hidrodinámicos construidos en tuberías de longitud considerable para la formación de los diferentes patrones de flujo.

Para el desarrollo de esta investigación fue necesario en primer lugar diseñar y construir un circuito hidrodinámico de 48 metros de longitud. Fue construido en tuberías de acero inoxidable SS 316 y PVC transparente. Se validaron y ajustaron algunas correlaciones y el modelo hidrodinámico de Dukler y Hubbard que caracterizan el flujo “slug”. Para las condiciones de los ensayos de este estudio en un flujo simple en una tubería de 5 cm de diámetro, solución salina con una concentración de 1% de NaCl, saturada con CO<sub>2</sub>, se observó que la corrosión está gobernada por un mecanismo mixto de difusión y la cinética de las reacciones electroquímicas de reducción catódica. Finalmente, con base en los datos experimentales recopilados se propuso una correlación matemática para calcular la velocidad de corrosión, en función de la frecuencia de los “slugs” hasta un valor de 75 “slugs”/min, y otros parámetros como la caída de presión y la presión parcial del CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

A problem that is difficult to understand, predict, and to control, which is common in the oil industry operation, is CO<sub>2</sub> corrosion in the production pipelines and hydrocarbon transportation. The hydrocarbons coming from the wells through the pipelines form a multiphase complex mixture with different geometric configurations that are associated with the erosion, corrosion, when their hydrodynamic is highly turbulent. One of these types of multiphase flows is the slug flow which is characterized by their high turbulence.

There have been a number of studies of the corrosion caused by CO<sub>2</sub> in watery phases in which various factors have been studied such as partial pressure of the CO<sub>2</sub>, the temperature, the composition of the fluid, and the metallurgy of the materials. But very little is known of the effect of corrosion caused by this gas in the multiphase flow. Most of the mentioned studies have been carried out in laboratories using cells, disks, rotational cylinders and autoclaves, but the studies of the corrosion in multiphase flow require hydrodynamic circuits to be built in pipes of considerable length for the formation of the different flow patterns.

A hydrodynamic circuit or multiphase flow loop was designed and built in order to experimentally develop this work. It was built with steel pipes SS 316 and a transparent 5 cm diameter PVC pipe. The hydrodynamic pattern of Dukler and Hubbard was validated and adjusted in this study. For the tests conditions of this study in a simple flow, aqueous saline solution with a concentration of 1% of NaCl, saturated with CO<sub>2</sub>, was observed that corrosion rate becomes controlled by a mixed mechanism of diffusion and the kinetics of the electrochemical reactions of cathodic reduction. Finally, a functional mathematical correlation to calculate the corrosion rate of the slug frequency up to a value of 75 slugs per minute, and of some other factors like the gradient of pressure and the temperature are also proposed.

## INTRODUCCION

Un problema difícil de predecir y controlar, presente comúnmente en la operación en la industria petrolera, es la corrosión por CO<sub>2</sub> en las tuberías de producción y transporte de los hidrocarburos. Los hidrocarburos provenientes de los pozos, cuando se transportan por las tuberías forman una mezcla compleja multifásica con diferentes configuraciones geométricas, asociadas con la erosión corrosión cuando su hidrodinámica es altamente turbulenta. Una de estas formas de flujo multifásico que se considera altamente turbulento es el flujo “slug”. Este flujo está conformado por un frente agitado, por una película líquida y un paquete de fase gaseosa que viaja directamente encima de ésta. El frente del “slug” se considera altamente turbulento, debido a la mezcla de las fases líquida y gaseosa y a los sólidos que pueden erosionar y corroer conjuntamente la tubería.

Desde hace algunos años se han estado realizando estudios en universidades y centros de investigación que buscan clarificar los mecanismos de la corrosión por el CO<sub>2</sub>, para predecir su magnitud y definir de alguna manera cómo controlar su impacto. La corrosión por el CO<sub>2</sub> se ha estudiado paso por paso debido a la gran cantidad de factores que inciden en ella y que hacen de este tipo de corrosión un fenómeno bastante complejo, en el que no se ha podido llegar a la formulación de una solución completa y satisfactoria para detenerlo y controlarlo. Desde celdas de vidrio en los laboratorios, hasta circuitos hidrodinámicos se están utilizando para estudiar la corrosión ocasionada por el CO<sub>2</sub>; no obstante, la mayoría de los estudios publicados se concentran únicamente en el análisis corrosivo de la fase acuosa, basados en experimentos en cilindros rotatorios, autoclaves, celdas de impacto y circuitos hidrodinámicos de una sola fase acuosa, sin considerar totalmente el efecto de las características del flujo en la superficie interna de las tuberías. Algunos investigadores del tema han formulado diferentes propuestas acerca de las reacciones catódicas que están relacionadas con los mecanismos de la corrosión por CO<sub>2</sub>, sin

embargo, no se ha llegado a una formulación general y definitiva que sea aceptada por todos.

Con relación a las características hidrodinámicas de los “slugs”, existen algunos modelos y correlaciones empíricas para predecirlas, pero generalmente requieren ser validadas porque se ha observado que no aplican en todos los casos. Probablemente, debido a las diferentes condiciones operacionales e hidrodinámicas de los equipos de laboratorio o campo tomados como referencia experimental para su deducción, hacen que estos modelos y correlaciones no sean totalmente satisfactorios.

El caso de la corrosión en flujo multifásico tipo “slug” con la presencia del  $\text{CO}_2$ , se ha estudiado con menor intensidad que otros, probablemente por la complejidad del fenómeno y en segundo lugar por el requerimiento de una infraestructura de gran tamaño que permita la simulación de factores hidrodinámicos importantes para la formación y estabilización del flujo “slug”. En la bibliografía se conoce sobre estudios realizados en la Universidad de Ohio, para “slugs” largos formados a altas velocidades de las fases líquida y gaseosa, en el rango de frecuencias bajas, hasta de 35 “slugs” por minuto.

Con el propósito de entender sobre las características del flujo “slug” y dar más luces sobre su influencia en la corrosión de tuberías de acero al carbono en medios acuosos con  $\text{CO}_2$  y a frecuencias de “slugs” más altos de los 35 “Slugs” por minuto, se ha propuesto desarrollar esta tesis, diseñando y fabricando en primer lugar un circuito hidrodinámico de pruebas adecuado para simular la mayor cantidad de parámetros cercanos a las condiciones operacionales del transporte de fluidos en campos de petróleo. Este circuito hidrodinámico permitirá por medio de sus secciones transparentes caracterizar partes de los “slugs” como la longitud de la cabeza y la película líquida, y por medio de su instrumentación, medir las frecuencias y variaciones de los gradientes de presión. Con esta información se podrá seleccionar y

ajustar los modelos y correlaciones hidrodinámicos más adecuados a las condiciones operacionales de esta investigación.

Se presentará también en esta investigación un análisis de la variación de la velocidad de corrosión, con la presencia de una fase oleica y de sólidos en suspensión. La fase oleica consistirá de un aceite refinado en una proporción de 30% de aceite y 70% de solución acuosa. La fase sólida estará constituida por arena sílice de 150 micrones de diámetro en concentración del 1% en peso.

Finalmente, en este estudio se presentará una ecuación matemática que representará la variación de la velocidad de corrosión experimental en función de la frecuencia de los “slugs” y algunos otros factores como el gradiente de presión y la temperatura.

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1 DEFINICION DEL MEDIO CORROSIVO CO<sub>2</sub> - FASE ACUOSA.

El CO<sub>2</sub> gaseoso es soluble en el agua pero solamente una pequeña parte de él se hidrata formando ácido carbónico. A pH 4, temperatura de 298°K y presión atmosférica, la concentración del CO<sub>2</sub> en una solución acuosa reportada por L. Gray<sup>1</sup>, S. Turgoose<sup>2</sup>, es de 3.0 E-05 mol/cm<sup>3</sup>, mientras la concentración del ácido carbónico es tan solo de 1.0 E-07 mol/cm<sup>3</sup>. El CO<sub>2</sub> en contacto con la solución acuosa se hidrata y se ioniza formando una distribución de especies como se muestra en la siguiente ecuación propuesta por R. Tremaine<sup>3</sup>:

$$[CO_2^T] = [CO_2 (AC)] + [H_2CO_3 (AC)] + [HCO_3^- (AC)] + [CO_3^{=} (AC)] \quad (1)$$

Cuando el CO<sub>2</sub> gaseoso entra en contacto con una solución acuosa tiende a establecer un equilibrio termodinámico y suceden determinadas reacciones químicas dependiendo del pH de la solución. En primer lugar la reacción de equilibrio entre el CO<sub>2</sub> gaseoso y el disuelto en la fase líquida, es la siguiente,



Este equilibrio físico se representa por medio de la ecuación de Henry, donde se relaciona la cantidad de gas disuelto en la fase acuosa con la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa, como se describe a continuación,

$$H = \frac{f_{CO_2}}{a} \quad (3)$$

Siendo  $H$  la constante de Henry,  $f_{CO_2}$  la fugacidad del  $CO_2$  y  $a$  la actividad del  $CO_2$ .

El valor de la constante de Henry se puede calcular mediante la siguiente ecuación, publicada por T. Edwards<sup>4</sup>,

$$\ln H = \frac{B_1}{T} + B_2 \ln T + B_3 T + B_4 \quad (4)$$

$T$  está dada en °K (Kelvin)

$B_{1,2,3,4}$  son coeficientes de temperatura.

El  $CO_2$  disuelto en la fase líquida reacciona con el agua para formar el ácido carbónico como se muestra por la siguiente reacción,



La reacción de hidratación es lenta, con una constante cinética indicativa de una reacción de orden 1, reportada por D. M. Kern<sup>5</sup> (1984), de  $K_a = 0.03/s$ , a  $298^\circ K$ . Esta reacción, comparada con otras de hidratación, es lenta (15 s) para alcanzar el equilibrio, aunque contrastada con los periodos de tiempo usuales en la experimentación en corrosión, es realmente rápida.

El ácido carbónico en el equilibrio se disocia para formar iones de hidrógeno y bicarbonato,



Esta reacción de disociación es rápida, con una constante cinética  $K_a = 7.2E 06/s$ , a  $298^\circ K$ . Para efectos prácticos esta reacción es instantánea. La constante de ionización para el ácido carbónico en esta reacción (6) es  $K_e = 1.698E-04 \text{ mol/l}$ , a  $298^\circ K$ <sup>5</sup>.

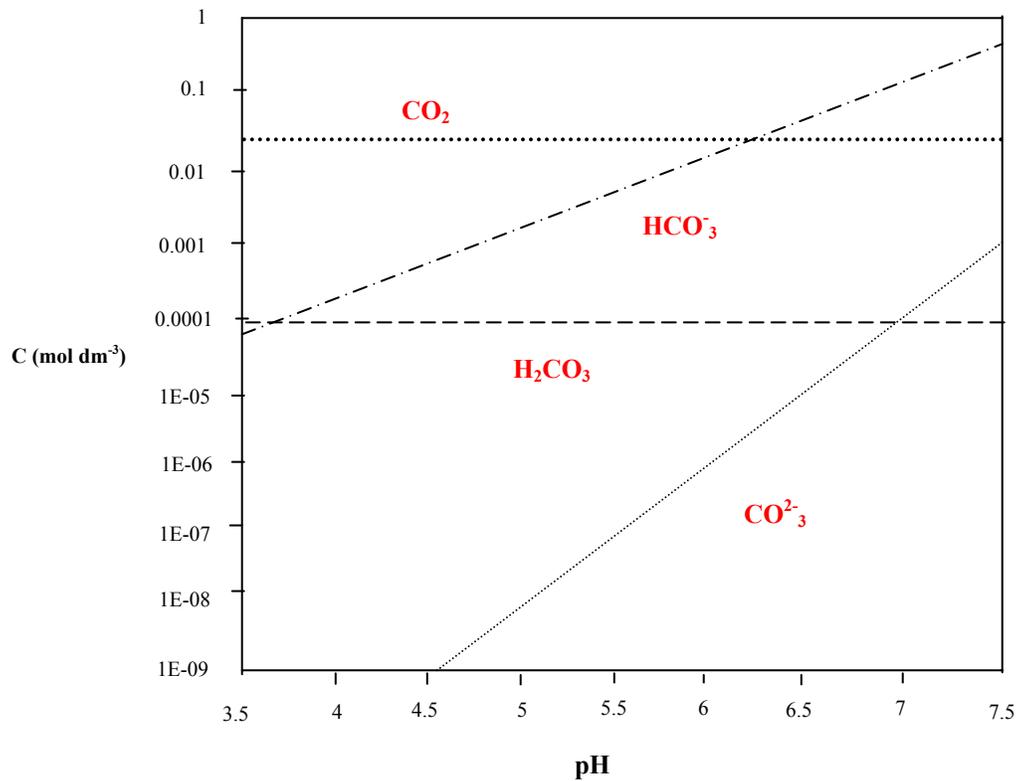
El bicarbonato también se disocia en el equilibrio como se muestra en la siguiente ecuación,



La constante de ionización para el bicarbonato en esta reacción (7) tiene un valor de  $K_e = 5.011\text{E-}11 \text{ mol/l}$ , a  $298^\circ\text{K}$ .

La variación de las concentraciones de las especies químicas formadas por el  $\text{CO}_2$  hidratado, en función del pH, de la presión parcial del  $\text{CO}_2$  y de la temperatura, en equilibrio químico, se puede apreciar por medio del cálculo de las distintas concentraciones, usando las relaciones anteriores o modificaciones de ellas. En la figura 1 se presentan las diferentes concentraciones obtenidas por S. Turgoose<sup>2</sup> a una presión parcial de  $\text{CO}_2$  de 0.10 MPa (1 atmósfera) y a una temperatura de  $298^\circ\text{K}$ .

Figura 1. Concentración de las especies formadas por el  $\text{CO}_2$  en función del pH,  $\text{PCO}_2$  0.10 MPa,  $298^\circ\text{K}$ . S. Turgoose<sup>2</sup>.



1.1.1 Concentraciones de Equilibrio en la Fase Acuosa. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, dos puntos son importantes cuando se tiene una masa de agua en presencia de un volumen importante de CO<sub>2</sub> gaseoso. Primero, el CO<sub>2</sub> gaseoso pasa con bastante rapidez al agua, y de la misma manera a una velocidad relativamente alta, el CO<sub>2</sub> gaseoso se hidrata y luego se ioniza a bicarbonato. Segundo, el equilibrio de este complejo de reacciones en un sistema donde hay un buen contacto entre el gas y líquido, es fácil de alcanzar. Las concentraciones resultantes del equilibrio en la fase acuosa dependerán de la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa y de la temperatura del sistema. Para determinar las actividades de los diferentes componentes en la fase acuosa se puede seguir un esquema de cálculos bastante sencillo, que consta de los siguientes pasos. Dadas la presión parcial del CO<sub>2</sub> gaseoso y la temperatura, se calcula la constante de Henry; las constantes de equilibrio de las reacciones de hidratación del CO<sub>2</sub> disuelto, de la ionización del ácido carbónico no dissociado a bicarbonato y de la disociación del ion bicarbonato a carbonato. Con estos datos a partir de la presión parcial del CO<sub>2</sub> se calcula su fugacidad, siendo iguales la presión parcial y la fugacidad a bajas presiones por su comportamiento ideal; y a partir de esta y de la constante de Henry se calcula la actividad del CO<sub>2</sub> disuelto de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$a_{CO_2} = f_{CO_2} / H \quad (8)$$

$a_{CO_2}$  = actividad del CO<sub>2</sub>,

$f_{CO_2}$  = fugacidad del CO<sub>2</sub> =  $Y_{CO_2} * \phi_{CO_2} * P_T$ ,

$Y_{CO_2}$  = fracción molar del CO<sub>2</sub> en el gas,

$\phi_{CO_2}$  = coeficiente de fugacidad,

$P_T$  = presión total,

$H$  = constante de Henry,

La actividad del ácido carbónico no disociado, se calcula por el equilibrio de la reacción (5).

$$a_{H_2CO_3} = a_{CO_2} / k_H \quad (9)$$

En la ecuación anterior, en la constante  $k_H$  está incluida la actividad del agua; que para efectos prácticos se puede considerar constante, invariable ante los cambios químicos que ocurren en la solución.

El producto de la actividad de los iones bicarbonato e hidrógeno, está relacionada con la del ácido carbónico por medio de la primera constante de ionización del ácido carbónico, en concordancia con la reacción (6).

$$a_{HCO_3^-} a_{H^+} = \frac{a_{H_2CO_3}}{K_I} \quad (10)$$

También la actividad de iones carbonato e hidrógeno está relacionado con la del bicarbonato, por medio de la constante de ionización del bicarbonato, de acuerdo con la reacción (7)

$$a_{CO_3^{2-}} a_{H^+} = \frac{a_{HCO_3^-}}{K_{II}} \quad (11)$$

Estas dos últimas relaciones incluyen cuatro composiciones: la del  $H_2CO_3$ , la del  $HCO_3^-$ , la del  $H^+$  y la del  $CO_3^{2-}$ . De estas sólo es posible calcular la composición del  $H_2CO_3$  por medio de la relación (9); existen así tres composiciones desconocidas y solo dos relaciones. La tercera relación la proporciona la estequiometría de las dos últimas reacciones, que aporta la siguiente relación independiente de las anteriores,

$$[H^+] - [H^+]_0 = [HCO_3^-] - [HCO_3^-]_0 + [CO_3^{2-}] - [CO_3^{2-}]_0 \quad (12)$$

En la ecuación 12, los términos encerrados en paréntesis cuadrados indican concentraciones y los subíndices (0) se refieren a una condición inicial de concentración. En el caso de la presente tesis, las concentraciones iniciales de  $[CO_3^{2-}]_0$  y  $[HCO_3^-]_0$  se pueden considerar poco importantes. En estas condiciones,

$$[H^+] - [H^+]_0 \cong [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (13)$$

Las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) se resuelven simultáneamente y así es posible calcular las actividades del  $[HCO_3^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$  y  $[H^+]$ . En las condiciones de este trabajo las concentraciones son prácticamente idénticas a las actividades y la reacción del carbonato es, para efectos prácticos, despreciable. Prácticamente no aporta cambios significativos al sistema de reacciones.

Por el procedimiento descrito anteriormente se puede, en cualquier momento y para un experimento específico, determinar la composición del medio corrosivo cuando éste es una mezcla que contiene  $CO_2$  y agua.

1.1.2 Los diagramas pH-actividad. Las actividades de las especies formadas por la hidratación del  $CO_2$  y la ionización de acuerdo con la reacción (1), se pueden calcular siguiendo un procedimiento similar al descrito en la sección 1.1.1, para diferentes condiciones de trabajo. En la bibliografía se menciona un modelo elaborado por Roberts y Tremaine<sup>3</sup>, y otro desarrollado por S. Turgoose<sup>2</sup>. Los autores presentan los resultados del modelo en un diagrama de la variación de la actividad de las especies a medida que se va incrementando el pH. Más detalles de estos trabajos pueden consultarse en la literatura pertinente.

## 1.2 CORROSION POR CO<sub>2</sub>

El fenómeno de la corrosión por CO<sub>2</sub> es una experiencia frecuente en la producción de hidrocarburos en el mundo. Es una de las formas más agresivas de la corrosión causante de grandes daños en la infraestructura metálica de la industria petrolera. Algunos autores como M. B. Kermani<sup>6</sup>, la clasifican como la más importante y la de mayor impacto entre los diferentes tipos que se presentan en los pozos de producción de petróleo. Este tipo de fenómenos se presenta fundamentalmente en los yacimientos petrolíferos y que tienen el CO<sub>2</sub> asociado al petróleo y al gas.

A pesar de que existen algunas guías, modelos de predicción y recomendaciones para controlar la corrosión por CO<sub>2</sub>, no son lo suficientemente universales para resolver todos los problemas que se presentan por esta causa, siendo esta una razón para que las Universidades y Centros de Investigación en el mundo continúen trabajando arduamente en el entendimiento del fenómeno, así como su manejo y su control.

El CO<sub>2</sub> es corrosivo cuando reacciona químicamente con una fase acuosa, presente en la mayoría de veces en la producción del petróleo, formando el ácido carbónico. Se ha demostrado que la presencia de este ácido es más peligrosa que la de cualquier otro ácido fuerte a un pH similar. La forma más general de la corrosión por CO<sub>2</sub> en materiales de acero al carbono es la corrosión localizada. Esta corrosión puede presentarse en forma de picaduras o una muy típica conocida como ataque mesa. En algunos casos y generalmente en los conductos de petróleo se presenta corrosión por CO<sub>2</sub> en forma de canales paralelos que se extienden en la dirección del flujo y se le conoce como corrosión localizada inducida por el flujo, como se puede observar en la figura 2.

Figura 2. Corrosión localizada en la dirección del flujo, en ambiente de CO<sub>2</sub>.  
(Fotografía de archivos de laboratorio de Ecopetrol, ICP)



La corrosión por CO<sub>2</sub> está siendo mitigada con la aplicación de algunos métodos como el de los inhibidores de corrosión, los recubrimientos internos plásticos, la adición de elementos aleantes en los materiales y en algunos casos el uso de materiales con tratamientos térmicos para obtener estructuras finas de ferrita-perlita. Entre los inhibidores de corrosión más utilizados en la industria de los hidrocarburos se encuentran las aminas, amidas, imidas e imidazolinas como compuestos nitrogenados. Su mecanismo de protección consiste básicamente en la adsorción del inhibidor en la superficie del metal creando barreras que impiden la acción de los agentes corrosivos. Los recubrimientos internos aplicados en los conductos de transporte de hidrocarburos y productos refinados, fabricados con base en compuestos epóxicos, uretanos, poliuretanos y otra cantidad de compuestos poliméricos, últimamente han crecido en su aplicabilidad. Una alternativa bastante exitosa pero costosa para resistir la agresividad del CO<sub>2</sub> en los materiales, es la adición de elementos aleantes en la metalurgia de los aceros, principalmente el cromo. Porcentajes de cromo hasta el 1% han mostrado efectos benéficos, tal como lo menciona A. Ikeda<sup>7</sup>, pero es frecuente el uso de tuberías aleadas con alrededor de un 13% de cromo. Cuando las condiciones operativas de un sistema de producción o

transporte de hidrocarburos permiten la formación de depósitos de corrosión, como son los carbonatos de hierro, de acuerdo con estudios realizados por algunos autores como K. Videm<sup>8</sup> y C. A. Palacios<sup>9</sup>, entre otros, es favorable la presencia de microestructuras del tipo ferrita-perlita en los aceros al carbono, pues permiten un mejor anclaje de los depósitos de  $\text{FeCO}_3$  y como consecuencia la formación de una fuerte barrera que impide la acción de los agentes corrosivos en la superficie del metal.

A continuación, en este capítulo se presentará una revisión de aspectos relacionados con los mecanismos de la corrosión por el  $\text{CO}_2$ , así como un bosquejo de las variables que influyen en ella y de algunos modelos para la predicción de la corrosión en la producción y transporte de hidrocarburos.

1.2.1 Mecanismos de la corrosión por  $\text{CO}_2$ . Los mecanismos de la corrosión por  $\text{CO}_2$  han sido sustentados en las reacciones catódicas de reducción que ocurren en la interface superficie metálica – medio corrosivo, y se presentan por los iones existentes en la solución acuosa, que se forman cuando el  $\text{CO}_2$  se disuelve en el agua. Se han realizado estudios de los mecanismos de la reacción catódica y se han propuesto algunas etapas controlantes del proceso. Por ejemplo Waard y Milliams<sup>10</sup> consideraron como la etapa controlante del proceso, la reducción del ácido carbónico con la subsiguiente regeneración del ácido a partir del bicarbonato y los protones. Otros autores (G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup>, S. Turgoose<sup>2</sup>, E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup>) han confirmado experimentalmente la existencia de una corriente catódica limitante que no es totalmente dependiente de la difusión. Trabajando con discos rotatorios G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup> y S. Turgoose<sup>2</sup> han encontrado una relación de la corriente catódica limitante con la velocidad de rotación del disco, de la siguiente forma:

$$I_{C_{lim}} = I_R + I(a.w^{1/2}) \quad (14)$$

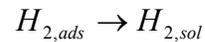
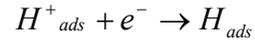
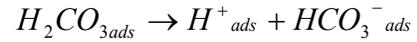
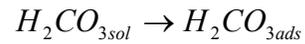
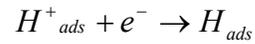
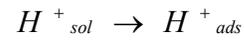
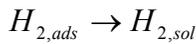
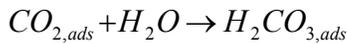
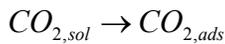
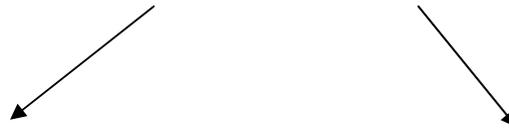
Esta relación experimental, que ha sido ampliamente confirmada, se ha interpretado de diferentes formas. Se observa en esta ecuación (14) que existen dos componentes de la corriente catódica. Un componente dependiente de la velocidad de rotación,  $aw^{1/2}$ , el cual se ha asociado con la difusión de protones a la superficie, y el segundo componente,  $I_R$ , independiente del flujo, asociado con la reducción del ácido carbónico y controlado por la lenta reacción de hidratación del  $CO_2$  disuelto en el agua.

Algunos trabajos publicados sugieren que la velocidad de corrosión del acero a temperatura ambiente en soluciones de  $CO_2$ , sin oxígeno, es controlada por la cinética de la evolución del hidrógeno. Por ejemplo, G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup> y otros autores sugieren que la evolución del hidrógeno de las soluciones con  $CO_2$  puede ocurrir por dos diferentes mecanismos fundamentales, como se observa en el esquema de la figura 3. Primero, se puede presentar una reducción directa del ácido carbónico, después de una hidratación heterogénea del  $CO_2$  en la superficie del metal, generando el hidrógeno gaseoso que saldrá de la solución; segundo, se puede presentar una reducción de los protones de  $H^+$  transportados desde el seno de la solución y de la disociación del ácido carbónico transportado también por el movimiento del fluido a la superficie del metal, obteniéndose el hidrógeno gaseoso que saldrá de la solución.

Figura 3. Ilustración del mecanismo de generación y evolución del H<sub>2</sub> en las reacciones catódicas, propuesto por Schmitt y Rothman<sup>11</sup>. Se observan las reacciones catódicas de reducción, dependientes e independientes del flujo.

$$I_{CL} = I_R + I_{DIFUSION}$$

(I<sub>independ flujo</sub>)                      (I<sub>depend. flujo, W<sup>1/2</sup></sub>)



Siendo,

$I_{CL}$  = Corriente catódica limitante

$I_R$  = Corriente catódica independiente del flujo

$I_{DIFUSION} = I_{H^+} + I_{H_2CO_3}$ , corriente catódica de difusión dependiente del flujo.

$W^{1/2}$  = Velocidad angular de un disco rotatorio, usado en la experimentación de Schmitt y Rothman<sup>11</sup>.

Por otra parte, E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup> y S. Turgoose<sup>2</sup> han propuesto, basados en sus experimentos, que la reacción de hidratación del CO<sub>2</sub> ocurre en la solución

acuosa. E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup> establecieron que la corriente independiente de la difusión,  $i_R$ , sigue una secuencia QE (una reacción electroquímica precedida por una reacción química), siendo la hidratación homogénea del  $CO_2$  la reacción química, como se observa en las siguientes reacciones:



En la tabla 1 se presenta un resumen de los resultados obtenidos por algunos autores que han trabajado con soluciones saturadas de  $CO_2$  a diferentes condiciones de presión, temperatura, pH y flujo, alcanzando resultados experimentales de corrosión, basados en técnicas electroquímicas con electrodos de disco rotatorio, con el cilindro rotatorio y electrodos colocados en circuitos hidrodinámicos.

Analizando la tabla 1, para el caso de los datos reportados por E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup>, se observa que ellos encuentran una corriente catódica superior a la corriente de corrosión a una temperatura de 293°K y pH 3.8, y cuando la temperatura se incrementa a 333°K la corriente de corrosión tiende a igualar la corriente catódica total, cambiando el mecanismo a una corrosión dependiente del flujo. A 293°K se puede observar que la velocidad de corrosión no se incrementó con la velocidad del fluido, inclusive cuando trabajan en flujo slug a una velocidad promedio del fluido ( $V_{SL} + V_{SG}$ ) por encima de 1.7 m/s. La velocidad de corrosión, para E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup>, aumenta en un rango de velocidad del fluido entre 0 y 0.5 m/s y a velocidades superiores a ésta se mantiene constante. Luego se concluye que en este caso del  $CO_2$ , la velocidad de corrosión no depende de la velocidad de flujo, excepto en grado leve a muy bajas velocidades de flujo. La corriente catódica limitante, que da la máxima corriente posible de corrosión, sin embargo crece cuando incrementa la velocidad de flujo.

La explicación de la alta magnitud de la corriente catódica limitante dada por este autor, como otros más, está basado en la existencia de una fuente adicional de hidrógeno el cual puede ser el producto de la reducción directa del ácido carbónico. Si solamente el  $H^+$  reaccionara en las soluciones con  $CO_2$  a pH 4, las líneas de una curva Tafel a 120 mV con y sin  $CO_2$  a pH 4 deberían coincidir. Pero no es así, pues siempre se encuentran, en el caso del  $CO_2$ , desplazadas hacia la derecha, hacia valores de corrientes más altos. Por cálculos aproximados de J. Vetter<sup>13</sup>, una corriente catódica límite por solo difusión para el  $H^+$  en soluciones estáticas tiene un valor de  $0.017 \text{ mA/cm}^2$ , mientras que en los experimentos de E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup>, para soluciones con  $CO_2$  obtienen valores de  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ .

Tabla 1. Corrientes Catódicas limitantes, de Corrosión, de Difusión y velocidades de corrosión obtenidos por diferentes autores.

Autor	CO <sub>2</sub> presión	DR Cm	CR cm	LOOP cm	VL m/s	VG m/s	W r/s	RPM	Solución	pH	T °K	IH <sup>+</sup> mA/cm <sup>2</sup>	IH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mA/cm <sup>2</sup>	ICexp mA/cm <sup>2</sup>	Icorr mA/cm <sup>2</sup>	Vcorr mm/año	Comentarios
E.Eriksrud	atm			2.4	0.0				4%NaCl	3.8	293			0.10	0.10	0.99	Ilim,total=Ilim.reacc.+Ilim, dif H <sup>+</sup>
	atm			2.4	0.3				4%NaCl	3.8	293	0.05		0.30	0.10	0.99	Ilim, reacc= hidratación homogénea del CO <sub>2</sub> .
	atm			2.4	1.0	0.5			4%NaCl	3.8	293	0.17		0.50	0.10	0.99	la corrosión es independiente del flujo, aun en slug flow.
	atm			2.4	1.0	1.7			4%NaCl	3.8	293			0.50	0.10	0.99	
	atm			2.4	0.0				4%NaCl	3.8	333			0.20	0.20	3.04	La corrosión es dependiente del flujo.
	atm			2.4	0.5				4%NaCl	3.8	333			0.75	0.75	7.62	Definen un mecanismo QE (reacción de hidratación del CO <sub>2</sub> + reacción electroq), independiente de la difusión.
	atm			2.4	1.0				4%NaCl	3.8	333			0.85	0.85	8.89	
	atm			2.4	1.5				4%NaCl	3.8	333			1.00	1.00	10.1	
Sch.Rothman	atm	3.0			0.00		0	0	0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	298			0.11			Concentración del CO <sub>2</sub> =2.7E-05mol/cm <sub>3</sub> .
	atm	3.0			0.06		4	38	0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	298			0.15			I=Idif+Ireac, Idif=IH <sup>+</sup> +IH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Ireac=hidratación heterogénea
	atm	3.0			0.37		25	239	0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	298			0.21			del CO <sub>2</sub> . La corrosión se determina preferencialmente por un proceso
	atm	3.0			0.73		49	468	0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	298			0.25			de polarización de activación no por transporte o difusión.
S.Nesic	atm		1.0	1.5	2			3820	1%NaCl	4	293	0.3	0.1	0.50	0.12	1.48	Dependiente de flujo CLH <sup>+</sup> , CLH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , control por difusión
	atm		1.0	1.5	2			3820	1%NaCl	5	293	0.2	0.1	0.18	0.06	0.69	y adicionalmente control por reacción química a pH 6.
	atm		1.0	1.5	2			3820	1%NaCl	6	293			0.1	0.05	0.59	
	atm		1.0	1.5	2			3820	1%NaCl	4	323			2.00	0.32		No hay dependencia de la corrosión con el flujo a altas T.
	atm		1.0	1.5	2			3820	1%NaCl	4	353			3.00			Control mixto: transferencia de carga y reacción química.
	atm		1.0	1.5	0				1%NaCl	4	293				0.05		A pH 4 la concentración de H <sup>+</sup> es mas alta, luego la corrosión
	atm		1.0	1.5	4				1%NaCl	4	293				0.18		aumenta con el flujo especialmente a altas velocidades.
	atm		1.0	1.5	8				1%NaCl	4	293				0.25		
	atm		1.0	1.5	12				1%NaCl	4	293				0.35		
	atm		1.0	1.5					1%NaCl	5	293				0.05		A este pH aun se puede asumir un control de transferencia de
	atm		1.0	1.5					1%NaCl	5	293				0.08		masa de las reacciones de reducción de H <sup>+</sup> .
	atm		1.0	1.5					1%NaCl	5	293				0.10		
	atm		1.0	1.5					1%NaCl	5	293				0.15		
	atm		1.0	1.5	0				1%NaCl	6	293				0.05		A pH 6 ya es muy pequeña la presencia de H <sup>+</sup> , luego a altas velocidades
	atm		1.0	1.5	4				1%NaCl	6	293				0.06		del flujo > 1m/s existe otra reacción dependiente del flujo,
	atm		1.0	1.5	8				1%NaCl	6	293				0.10		la reducción del H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Hay dos componentes, la Corriente Limite
atm		1.0	1.5	12				1%NaCl	6	293				0.15		de difusión del H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y la reacción química.	

Tabla 1. Continuación....

	CO <sub>2</sub>	DR	CR	LOOP	VL	VG	W	RPM	Solución	pH	T	IH <sup>+</sup>	IH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ICexp	Icorr	Vcorr	Comentarios
Autor	presion	Cm	cm	cm	m/s	m/s	r/s				°K	mA/cm <sup>2</sup>	mA/cm <sup>2</sup>	mA/cm <sup>2</sup>	mA/cm <sup>2</sup>	mm/año	
<b>Mendoza F.</b>	atm		1.2		0			0	5%NaCl	3.8	293	0.00	0.05	0.16	0.05		Existe una corriente limitante con componentes dependientes
<b>Turgoose</b>	atm		1.2		0.06			100	5%NaCl	3.8	293			0.20	0.075		y no dependientes del flujo como en los estudios de DR.
	atm		1.2		0.42			668	5%NaCl	3.8	293	0.19	0.015	0.26			El componente independiente de la velocidad de rotación puede
	atm		1.2		0.6			1000	5%NaCl	3.8	293			0.50	0.13		relacionarse a la reacción lenta de hidratación del CO <sub>2</sub> y el
	atm		1.2		1.13			1798	5%NaCl	3.8	293	0.34	0.05	0.55			dependiente
	atm		1.2		1.2			2000	5%NaCl	3.8	293			0.60	0.12		del flujo a la difusión de protones y el ácido carbónico.
	atm		1.2		1.9			3000	5%NaCl	3.8	293	0.50	0.07	0.75			A pH 3.8 la corriente de corrosión es bastante inferior a la corriente
	atm		1.2		2.5			4000	5%NaCl	3.8	293	0.60	0.09	0.90	0.147		limitante catódica y el proceso catódico esta fuertemente bajo
	atm		1.2		3.2			5000	5%NaCl	3.8	293	0.70	0.10	0.98	0.12		control de activación excepto a muy bajas velocidades de rotación.
	atm		1.2		3.6			6000	5%NaCl	3.8	293				0.16		
	atm		1.2		0			0	5%NaCl	6	293				0.062		A pH 6 no existe una corriente limite clara. La velocidad de corrosión
	atm		1.2		0.06			100	5%NaCl	6	293				0.07		es también solo ligeramente dependiente de la velocidad de rotación
	atm		1.2		0.42			668	5%NaCl	6	293						y similar al caso de pH 3.8.
	atm		1.2		0.6			1000	5%NaCl	6	293				0.10		
	atm		1.2		1.13			1798	5%NaCl	6	293						
	atm		1.2		1.2			2000	5%NaCl	6	293				0.11		
	atm		1.2		1.9			3000	5%NaCl	6	293				0.117		
	atm		1.2		2.5			4000	5%NaCl	6	293				0.117		
	atm		1.2		3.2			5000	5%NaCl	6	293				0.10		
	atm		1.2		3.6			6000	5%NaCl	6	293				0.14		
<b>S.Turgoose</b>																	
<b>R.Cottis</b>	atm	3.0			0.01		1		0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	298			0.19			Condiciones experimentales idénticas a Schmit y Rothman.
	atm	3.0			0.06		4		0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	298			0.20			Se elaboró un modelo que calcula los perfiles de concentración y
	atm	3.0			0.24		16		0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	298			0.27			las corrientes para DR. Encuentran que el mecanismo QE
	atm	3.0			0.54		36		0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.2	298			0.33			es una buena aproximación en el rango de pH 4-5.
	atm	3.0			0.96		64		0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	4.2	298			0.40			A 298°K y 1 atm la concentración del CO <sub>2</sub> es 3.0E-05 mol/cm <sup>3</sup> , y la
	atm	3.0			1.50		99		0.5MNa <sub>2</sub> SO <sub>6</sub>	4.2	298			0.46			del H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> es 1.0E-07 mol/cm <sup>3</sup> , en un rango de pH entre 3.5-7.5.

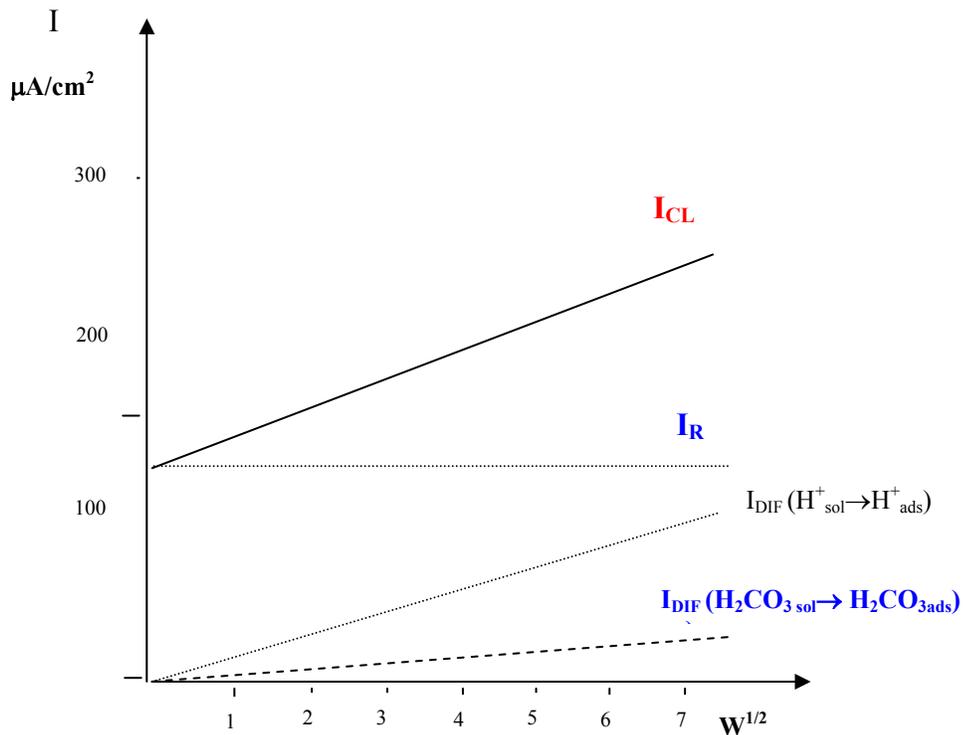
Tabla 1 Continuación..

Autor	CO <sub>2</sub> presion	DR Cm	CR cm	LOOP cm	VL m/s	VG m/s	W r/s	RPM	Solución	pH	T °K	IH <sup>+</sup> mA/cm <sup>2</sup>	IH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mA/cm <sup>2</sup>	ICexp mA/cm <sup>2</sup>	Icorr mA/cm <sup>2</sup>	Vcorr mm/año	Comentarios
<b>E. Dayalan</b>																	Su modelo calcula datos como H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =3.46E-05mol/cm <sup>3</sup> en el
<b>R.Shadley</b>	atm			2.4	0.25				3%NaCl	4.2	298	0.29	0.044		0.338	3.92	seno de la solución, constante a todas las VL.
	atm			2.4	0.5				3%NaCl	4.2	298	0.36	0.038		0.397	4.6	Tomando como base 150 psig, 71C, 3.4 de pH, analizan
	atm			2.4	1				3%NaCl	4.2	298	0.44	0.031		0.473	5.48	estos autores que a bajas velocidades del fluido existe un control
	atm			2.4	2				3%NaCl	4.2	298	0.54	0.026		0.567	6.57	mixto de transferencia de masa y velocidad de reacción.
	atm			2.4	5				3%NaCl	4.2	298	0.69	0.020		0.713	8.28	A altas velocidades del fluido el proceso de corrosión
	atm			2.4	10				3%NaCl	4.2	298	0.80	0.018		0.823	9.55	tiende a ser controlado por la velocidad de reacción.
																	A bajos valores de pH la velocidad de corrosión
																	crece con la velocidad del fluido, en rangos
																	por debajo de 1 m/s, y a altos pH la corrosión no muestra
																	gran variación con la velocidad del fluido.
<b>E. Dayalan</b>																	Del modelo de estos autores, la concentración del
<b>R.Shadley</b>	5 psig			5	0.25				3%NaCl	4.2	313	0.39	0.094		0.49	2.23	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =3.19E-05mol/cm <sup>3</sup> en el seno de la solución
	5 psig			5	0.5				3%NaCl	4.2	313	0.49	0.079		0.57	6.68	y es constante a todas las VL. Las concentraciones
	5 psig			5	1				3%NaCl	4.2	313	0.62	0.066		0.687	7.97	de la superficie son aproximadamente las mismas
	5 psig			5	2				3%NaCl	4.2	313	0.77	0.055		0.826	9.57	Concentraciones del seno de la solución a altas velocidades
	5 psig			5	5				3%NaCl	4.2	313	1.00	0.043		1.00	12.11	del fluido, luego esto indica que la corrosión es controlada
	5 psig			5	10				3%NaCl	4.2	313	1.17	0.037		1.20	14.0	principalmente por la velocidad de la reacción.

CO<sub>2</sub>: presión del CO<sub>2</sub>; DR: diámetro del disco rotatorio; CR: diámetro del cilindro rotatorio; LOOP: diámetro de la tubería del circuito hidrodinámico; VL: velocidad superficial de la fase líquida; VG: velocidad superficial de la fase gaseosa; W: velocidad de rotación en radianes/segundo; RPM: revoluciones por minuto; IH<sup>+</sup>: corriente de difusión del catión de hidrógeno; IH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: corriente de difusión del ácido carbónico; ICexp: corriente catódica experimental; Icorr: corriente de corrosión; Vcorr: velocidad de corrosión.

Para el caso de G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup>, quienes trabajaron en un disco rotatorio como se reporta en la tabla 1, a una velocidad de flujo equivalente hasta aproximadamente 0.73 m/s, existe una corriente catódica total que aumenta con la velocidad del flujo a las condiciones experimentadas. En la figura 3, G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup> proponen, primero, que existe una corriente limitante de difusión de las especies  $H^+$  y  $H_2CO_3$ , dependiente de la velocidad de rotación del disco, que viajan a la superficie del metal y se reducen posteriormente. Segundo, que existe una corriente no dependiente del flujo, la cual corresponde al intercepto del eje de las Y en la figura 4, y corresponde al proceso QE (una reacción electroquímica precedida por una reacción química), propuesto por E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup>, pero siendo la reacción química de hidratación del  $CO_2$ , heterogénea. La suma de todas las corrientes dependientes y no dependientes del flujo conduce a la corriente total catódica limitante como se ilustra en la figura 4.

Figura 4. Diagrama ilustrativo de la corriente catódica limitante,  $I_{CL}$ , conformada por las corrientes: dependientes,  $I_{DIF}(H^+, H_2CO_3)$ , e independiente,  $I_R$ , del flujo.



De los datos reportados por S. Nestic<sup>14</sup> en sus estudios, tabla 1, se puede analizar que la corriente catódica a un pH 4 es más grande que la corriente de corrosión, pero esta última aumenta considerablemente con la velocidad del fluido. La corriente catódica límite obtenida es bastante alta a estas condiciones de pH 4 y los autores<sup>14</sup> mencionados consideran que el proceso es dependiente del flujo por la difusión principalmente del H<sup>+</sup> a alta concentración. A pH mayores de cuatro, consideran que la concentración del H<sup>+</sup> disminuye y será importante la reducción del ácido carbónico. S. Nestic<sup>14</sup> no encuentra una dependencia de la velocidad de corrosión con el flujo a altas temperaturas como fue señalado por E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup>.

Los trabajos realizados por J. Mendoza y S. Turgoose<sup>15</sup>, tabla 1, en un cilindro rotatorio, alcanzando velocidades aproximadamente de 3.6 m/s, conducen a una ecuación de la corriente catódica límite similar a la obtenida por G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup> y S. Turgoose<sup>2</sup>,

$$i_{\text{lim}} = 0.16 + 0.0094w^{0.7} \quad (17)$$

La corriente de corrosión obtenida por estos autores es también más pequeña que la corriente catódica limitante, y no varía considerablemente con la velocidad del fluido, proponiendo por lo tanto que existe más un control por activación que por difusión a las condiciones estudiadas.

Finalmente, en tabla 1 se pueden observar los datos obtenidos de las corrientes y la corrosión, por E. Dayalan<sup>16</sup> y otros autores, quienes elaboraron un modelo mecanístico, experimentando en un circuito hidrodinámico. Los autores proponen un control mixto pero cuando las velocidades son superiores a 3 m/s, el control pasa a ser dependiente de la velocidad de reacción. A valores bajos de pH la velocidad de corrosión aumenta con el flujo. En la tabla 1 se puede observar que la corriente de corrosión aumenta de manera similar con la velocidad del fluido, como lo hace la corriente catódica de difusión del H<sup>+</sup>.

1.2.2 Parámetros que afectan la corrosión por CO<sub>2</sub>. La corrosión por CO<sub>2</sub> es afectada por un número de factores que incluyen entre otros los ambientales, los metalúrgicos y los hidrodinámicos. Estos factores y parámetros se deben tener en cuenta en los análisis de la corrosión por CO<sub>2</sub>, en el diseño de los modelos que predicen la corrosión y en la selección de los métodos de control de la corrosión. A continuación se presenta una breve descripción de algunos aspectos relacionados con estos parámetros.

1.2.2.1 Presión parcial del CO<sub>2</sub>. La presión del CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa se considera directamente relacionada con la velocidad de corrosión en medios con CO<sub>2</sub>, y se ha encontrado que a medida que aumenta la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa, también aumenta la concentración del CO<sub>2</sub> en la fase acuosa en equilibrio y consecuentemente aumenta la velocidad de corrosión.

La actividad del CO<sub>2</sub> es importante en la reacción de corrosión en la fase acuosa y es función de la composición química de la solución y la concentración del CO<sub>2</sub>. La actividad del CO<sub>2</sub> en la fase acuosa está relacionada con la fugacidad del CO<sub>2</sub> que a la vez es función de la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa. Para gases ideales la fugacidad es igual a la presión parcial del CO<sub>2</sub>.

Con base en lo anterior es importante tener en cuenta la presión del CO<sub>2</sub> en las correlaciones de predicción de la velocidad de corrosión, haciendo las correcciones necesarias de la fugacidad debido a la desviación del comportamiento ideal que presenta el CO<sub>2</sub> cuando se incrementan las presiones en el sistema.

1.2.2.2 Temperatura. La temperatura es un parámetro importante en la evaluación de la corrosión en la producción y transporte de hidrocarburos. Cuando la temperatura cambia, se afectan otros parámetros que a la vez inciden en la corrosión del acero al carbono. Por ejemplo a altas temperaturas, alrededor de los 353°K, empieza a decrecer la solubilidad del carbonato de hierro hasta cierta cantidad, permitiendo la

precipitación y formación de películas que pueden detener la corrosión<sup>9</sup>. Pero estas películas y sus propiedades para detener la corrosión, a su vez dependen de la cantidad de hierro disuelto en los hidrocarburos.

En estudios de laboratorio se ha encontrado que la velocidad inicial de corrosión uniforme crece cuando la temperatura llega hasta valores cercanos a los 363°K, probablemente debido al incremento de las velocidades de transferencia de masa y carga. Por encima de estas temperaturas, la velocidad de corrosión comienza a decrecer. La explicación es atribuida a la formación de un depósito protector por el decrecimiento de la solubilidad del carbonato de hierro. Es probable que en este caso un proceso de difusión tienda a ser el paso controlante del proceso de corrosión. En algunos análisis de historias de pozos de producción de petróleo y gas se han encontrado altas velocidades de corrosión en rangos de temperatura entre 333 y 373°K (archivos de ECOJETROL).

Cuando hay presencia de iones cloruros, que penetran las películas de corrosión, el aumento de la temperatura puede promover la corrosión localizada en el substrato metálico. Cuando se tiene presencia de H<sub>2</sub>S en el medio, la temperatura puede también desestabilizar las capas de sulfuro de hierro formadas, permitiendo que se acelere la corrosión localizada.

1.2.2.3 Potencial de hidrógeno, pH. Generalmente la corrosión de un acero al carbono se incrementa cuando el pH de la fase acuosa decrece. Entonces, consecuentemente, cuando la presión parcial del CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S aumenta, también lo puede hacer la concentración en la solución acuosa, el pH descenderá y finalmente aumentará la corrosión.

En estudios realizados<sup>16</sup> de los mecanismos de la corrosión por CO<sub>2</sub>, y con base en resultados de experimentos de laboratorio, se ha encontrado que la reducción del H<sup>+</sup>, controlada por la velocidad del flujo, domina la reacción catódica a pH por debajo de

4.5, mientras que a pH superiores a este valor, la reducción del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  es quien controla la velocidad de reducción catódica.

El pH tiene un efecto significativo en la corrosión desde el punto de vista de su incidencia en la solubilidad del carbonato de hierro. La solubilidad de los productos de corrosión disminuye cuando el pH aumenta, produciéndose una supersaturación de los carbonatos de hierro lo que permite a su vez la aceleración de la precipitación y formación de películas protectoras en el substrato metálico.

1.2.2.4 Velocidad del fluido. La velocidad del fluido es un parámetro crítico que influye en el aumento o el control de la corrosión. De la velocidad del fluido puede depender que una película protectora persista o se genere una erosión corrosión del metal.

Generalmente, cuando la velocidad del fluido está por debajo de 1 m/s la velocidad de corrosión aumenta con la velocidad del fluido en medios con  $\text{CO}_2$ , por un mecanismo de transporte de masa<sup>15</sup>. A medida que la velocidad del fluido aumenta, el comportamiento de la corrosión puede cambiar. A una velocidad del fluido por encima de 1 m/s, el incremento de la corrosión no es tan acelerado y el mecanismo puede cambiar a un control por transferencia de carga, cuando la velocidad de la reacción electroquímica controla la corrosión. Si la velocidad del fluido es bastante alta, por encima de 5 m/s, se puede presentar un fenómeno de erosión corrosión que consiste en la remoción de las películas protectoras de carbonato de hierro y de los inhibidores de corrosión cuando ellos están presentes<sup>9</sup>. Una morfología conocida en el caso de la corrosión por  $\text{CO}_2$  en aceros al carbono, a altas velocidades del fluido, es la corrosión tipo Mesa, que ocurre cuando existen películas de carbonatos que son removidas por la alta turbulencia del flujo. Una forma de representar la dependencia de la corrosión con la velocidad es mediante una expresión formulada por U. Lotz y Heitz<sup>17</sup>,  $C = V^n$ , siendo C la velocidad de corrosión, V la velocidad del fluido o disco rotatorio y n es un exponente que se especifica de acuerdo al mecanismo que

gobierna la corrosión, transferencia de masa, control por reacción o erosión corrosión. Los autores U. Lotz y Heitz<sup>17</sup> en su publicación presentan algunos ejemplos con algunos metales expuestos a diferentes medios y condiciones.

Otra manera de explicar el efecto de la velocidad de fluido sobre la corrosión es por medio del esfuerzo de corte en la pared metálica. El esfuerzo de corte se puede calcular, como en el caso de una tubería, por la caída de presión, o empíricamente en función de la velocidad del fluido<sup>18</sup>, como,

$$\tau_w = \frac{fV^2\rho}{2} \quad (18)$$

Siendo  $\tau_w$  el esfuerzo de corte,  $f$  el factor de fricción adimensional,  $\rho$  la densidad ( $\text{kg/m}^3$ ) y  $V$  la velocidad del fluido ( $\text{m/s}$ ). K. D. Efir<sup>18</sup>, ha publicado trabajos de laboratorio, mostrando cómo, en muchos casos, la velocidad de corrosión se incrementa con el esfuerzo de corte identificando este comportamiento como la corrosión acelerada por el flujo. Este autor hace aclaraciones en el sentido que el esfuerzo de corte es un parámetro que está relacionado con la viscosidad en la capa límite turbulenta y la intensidad de la turbulencia en el fluido actuando sobre la pared. No es una fuerza en la pared desde el fluido en movimiento, es una fuerza en el fluido moviéndose en la pared.

En flujo multifásico, dependiendo de la velocidad superficial de cada una de las fases líquida y gaseosa y de sus propiedades físicas, se presentan diferentes patrones de flujo, como el flujo estratificado, el flujo anular y el flujo “slug” entre otros. Cada uno de estos patrones de flujo tiene un grado de turbulencia diferente y por lo tanto un efecto en la corrosión que depende de la velocidad del fluido y del esfuerzo de corte.

En estudios realizados por F. Farshad<sup>19</sup> de la Universidad Sudoeste de Louisiana sobre corrosión por CO<sub>2</sub> en pozos de gas, los autores propusieron, basados en sus experimentos, que en flujo anular la corrosión se afecta principalmente por el mecanismo de transferencia de masa; en el flujo en neblina, las pequeñas gotas de líquido impactan con alta velocidad el metal causando corrosión en alto grado, bajo un control mixto de activación y transferencia de masa; en el flujo “slug”, en tubería vertical, encontraron que la velocidad de corrosión aumentaba considerablemente cuando la longitud de los paquetes de gas, conocidos como burbujas de Taylor, se acortaban.

W. P. Jepson<sup>20</sup> de la Universidad de Ohio, ha realizado estudios en flujo multifásico tipo “slug”, en tubería horizontal, y ha desarrollado correlaciones para calcular la velocidad de corrosión en función del gradiente de presión y de la frecuencia del “slug”. Los autores han reportado que la corrosión en flujo multifásico tipo “slug” incrementa cuando las frecuencias alcanzan un rango de 35 slug/m.

En general, se ha observado en la revisión de la bibliografía, que existen estudios de laboratorio en mayor cantidad en el caso de la corrosión por CO<sub>2</sub> en flujo simple de una sola fase acuosa saturada con CO<sub>2</sub>, y pocos estudios en el caso del flujo multifásico tipo “slug”.

1.2.2.5 Hidrocarburos. Otra variable de gran importancia en la corrosión por CO<sub>2</sub> es la presencia de la fase oleica en el fluido multifásico en la producción y transporte de hidrocarburos. Las fases líquidas, agua / aceite, cuando se mueven dentro de la tubería pueden formar dispersiones, emulsiones o pueden viajar segregadas. Desde el punto de vista de la corrosión el mayor problema ocurre cuando la fase acuosa humedece la superficie del metal.

En un flujo disperso, como lo menciona U. Lotz y Bodegom<sup>21</sup>, se puede esperar que la velocidad de corrosión sea proporcional a la frecuencia del impacto de las gotas de

agua sobre la superficie del metal, al área de contacto y al tiempo de residencia. Si en algún momento el aceite está mojando la superficie del metal, la alta velocidad del fluido causará el impacto de las gotas de agua y a la vez altos esfuerzos de corte que pueden contribuir a la remoción del aceite.

Los hidrocarburos pueden contener agentes activos superficiales, los cuales pueden promover la formación de una película de hidrocarburo persistente que se adhiere a la superficie del metal. Desde el punto de vista de la corrosión esta situación es favorable, pues los agentes corrosivos no pueden llegar a la superficie del metal. Estudios realizados en autoclaves por Efird y Jasinski<sup>22</sup> han mostrado que en los aceites crudos de los pozos de producción, dependiendo del número ácido y el contenido de nitrógeno, algunos crudos protegen el metal más que otros. Otros estudios realizados en autoclaves por U. Lotz y Bodegom<sup>21</sup> relacionaron las propiedades fisicoquímicas y la madurez de los hidrocarburos líquidos con las velocidades de corrosión del acero al carbono en condiciones de flujo disperso; los autores encontraron que hidrocarburos inmaduros dispersos en agua reducen la velocidad de corrosión en mayor grado que los crudos maduros.

Los hidrocarburos pueden exhibir una tendencia a formar emulsiones estables por la presencia de componentes con grupos polares. La habilidad de los aceites crudos para formar emulsiones estables depende de la química del aceite, de la gravedad específica, de la viscosidad, de la velocidad y presión del sistema, de la temperatura y de las condiciones de flujo. Si se forma una emulsión agua en aceite, el agua se puede mantener en la emulsión y se previene la mojabilidad por el agua en la pared del tubo, permitiendo consecuentemente una reducción en la velocidad de corrosión. Por el contrario, si se tiene una emulsión aceite en agua, entonces ocurrirá la humectación, por el agua, de la pared de la tubería.

En casos donde la velocidad del flujo decrece localmente, las fases se pueden separar, por ejemplo, en las zonas más bajas de las líneas. Existe una velocidad crítica para

evitar la separación aceite / agua y la formación de un flujo segregado. Para un diámetro particular de tubería, la velocidad crítica para que el agua se mantenga en el crudo fluyendo se puede predecir por el método propuesto por M. Wicks y J. P. Fraser<sup>23</sup>. Estos autores encontraron en experimentos realizados en una tubería transparente de 25.4 mm, que generalmente la velocidad crítica es cercana a 1 m/s para la mayoría de los crudos o en algunos casos alrededor de 0.5 m/s en pozos de petróleo desviados. Algunos factores que pueden influir en la determinación de la velocidad crítica pueden ser: las densidades del agua y del hidrocarburo, la tensión interfacial entre el hidrocarburo y el agua, la viscosidad del hidrocarburo, la velocidad del fluido, el diámetro de la tubería y el tamaño de las gotas de agua.

Algunos resultados de campo muestran que la separación agua / aceite es posible aún en flujo “slug” donde el gas que fluye empuja la fase separada condensado / aceite por encima de la fase acuosa. La fase acuosa puede permanecer en los puntos más bajos de la tubería y en la zona de la película larga del “slug”, hasta que el volumen tiende a ser suficientemente grande para modificar el flujo de gas. Por otra parte, se puede proponer que el impacto de algunas gotas de agua presentes en la cabeza turbulenta del “slug”, podría remover alguna posible película de aceite adherida al metal permitiendo de esta manera que también la tubería permanezca mojada por el agua.

La geometría existente en las facilidades de producción y transporte de hidrocarburos, tiene también un efecto sobre la mojabilidad por el agua en la interface liquido / metal. En sitios como codos, válvulas y resaltes de soldaduras, la geometría se altera dando lugar a alta turbulencia del fluido. El impacto de las gotas y los altos esfuerzos de corte causarán la remoción de películas de hidrocarburos protectoras, de capas de corrosión e inhibidores, permitiendo el incremento de la corrosión.

En algunas ocasiones se han adoptado reglas que han servido de guía para decidir en qué porcentaje de las fases agua / aceite no se esperaría corrosión. Por ejemplo, se

dice que la corrosión se reduce considerablemente cuando los cortes de agua están por debajo del 30% en una tubería de crudo. Sin embargo esta regla es válida siempre y cuando se forme una emulsión y el agua no se separe a lo largo de la línea. La experiencia de algunos campos de petróleo ha demostrado que aun a muy bajos cortes de agua, por ejemplo menos del 5%, puede ocurrir segregación y no es confiable la existencia de emulsiones para controlar la corrosión. U. Lotz y Bodegom<sup>21</sup> a partir de sus resultados experimentales en autoclaves en condiciones de flujo disperso en hidrocarburos, concluyeron que no se esperaría una corrosión considerable, cuando los cortes de agua llegan hasta un 45%. Otros estudios interesantes realizados por W. P. Jepson<sup>24</sup>, han mostrado resultados de variación de corrosión en mezclas de aceites refinados y agua. Cuando el porcentaje de la fase oleica aumenta hasta un 60%, los autores han encontrado que la velocidad de corrosión se incrementa, descendiendo luego rápidamente cuando el porcentaje de aceite sigue en aumento.

Finalmente, con respecto al efecto de la fase oleica en la corrosión, se puede concluir que se han realizado estudios de laboratorio en autoclaves, discos, cilindros rotatorios y celdas de chorro, que han permitido entender cómo los componentes presentes en un hidrocarburo, la cantidad de la fase oleica, las propiedades de mojabilidad y velocidad, entre otros, tienen influencia en la velocidad de corrosión. Pero existen pocos estudios que permitan también dar luces sobre el entendimiento del comportamiento de la fase oleica en la corrosión cuando se tienen condiciones de flujos multifásicos como el flujo “slug”. En las tuberías, las características turbulentas de la cabeza del “slug”, combinadas con un flujo estratificado de la película del “slug”, pueden tener un comportamiento diferente al estudiado hasta el momento en las celdas de laboratorio.

1.2.2.6 Sólidos. En la producción y transporte de hidrocarburos además de la fase acuosa y gaseosa rica en CO<sub>2</sub>, existen los sólidos y sedimentos que provienen de los yacimientos de los pozos productores de gas y petróleo. Estos sólidos influyen en algunos casos en el deterioro de los materiales por diferentes mecanismos, como: Un

mecanismo de sólo erosión, cuando los fluidos a altas velocidades transportan arena que impacta las paredes de accesorios como codos y tes; un mecanismo de erosión – corrosión, cuando las partículas impactan o en su movimiento de rozamiento remueven las películas protectoras de óxidos, carbonatos e inhibidores, permitiendo que los agentes corrosivos actúen sin barreras en la superficie del metal; y otro mecanismo, el de depositación de los sólidos, que permite la corrosión localizada bajo los depósitos.

Una manera de evitar los daños por alguno de estos mecanismos es el uso de materiales o recubrimientos de alta dureza, pero sus costos son bastante altos; otra opción es el manejo de los fluidos a velocidades adecuadas, de acuerdo con el contenido de los sólidos, para permitir el uso de las aleaciones comunes de acero al carbono. Por mucho tiempo se ha venido utilizando una guía conocida como el API RP 14E, para estimar la velocidad adecuada bajo la cual no se esperaría la erosión. La ecuación que permite calcular esta velocidad es la siguiente:

$$V_e = \frac{C}{(\rho)^{1/2}} \quad (19)$$

Siendo,

$V_e$  = la máxima velocidad permisible (m/s)

$C$  = constante empírica

$\rho$  = densidad de la mezcla del fluido ( $\text{Kg/m}^3$ )

Para el caso de un flujo en dos fases, sin la presencia de sólidos, el valor recomendado de  $C$  es 100, y si contiene sólidos el valor debe ser más bajo, no siendo especificado por la guía. Probablemente mediante algunas pruebas experimentales se podría fijar este valor de  $C$ .

La ecuación anterior se ha ido modificando, debido a las limitaciones en su uso, al no considerar en su estructura el efecto de una gran cantidad de variables como la hidrodinámica, variables geométricas y propiedades fisicoquímicas tanto de los fluidos como de los sólidos. La Universidad de Tulsa<sup>25</sup>, ha estado trabajando en la dirección del entendimiento del efecto de la arena en la erosión de los materiales, y para ello, B. S. McLaury<sup>26</sup> ha propuesto varias ecuaciones que involucran algunos de los factores mencionados, no considerados en el API RP 14E . Basados en datos experimentales en flujos simple y anular y en programas computacionales avanzados de dinámica de fluidos para trayectorias de partículas, la Universidad mencionada ha desarrollado modelos que pueden predecir las velocidades de erosión, de erosión – corrosión por CO<sub>2</sub>, las velocidades límites para evitar erosión, la velocidad crítica de depositación y la velocidad de sedimentación de la arena, entre otros.

Con relación al efecto de la arena cuando está presente en un flujo multifásico tipo “slug”, la Universidad de Cambridge<sup>27</sup>, ha trabajado en sistemas multifásico agua - aire, con partículas de diámetros variables, en tuberías horizontales. No han considerado sistemas gaseosos con CO<sub>2</sub> para conocer sobre el fenómeno de erosión – corrosión. Parte de sus investigaciones han estado dirigidas a la obtención de correlaciones que permitan calcular las velocidades de las partículas, en flujo multifásico, y prevenir así la depositación. Sus estudios también han contribuido al entendimiento del movimiento de las partículas dentro de la unidad del “slug”.

De la Universidad de Cambridge, Rix y Wilkinson<sup>28</sup>, en sus experimentos, encontraron que la velocidad de las partículas finas, de diámetro  $\leq 600 \mu\text{m}$ , tienden a la velocidad local del líquido, para velocidades del líquido mayores de aproximadamente 1 m/s. Las partículas en estas condiciones fluyen como una suspensión. En el caso de partículas de diámetros mayores de 1000  $\mu\text{m}$ , éstas permanecen estacionarias hasta que la velocidad local del líquido exceda un valor crítico, por encima de la cual las velocidades de las partículas comienzan a incrementar linealmente con la velocidad del líquido. En otros estudios, Egan y

Marriot<sup>29</sup>, encontraron que la velocidad superficial crítica del líquido para el movimiento de partículas de diámetro entre 1000 – 1200  $\mu\text{m}$ , se sitúa en un rango de 0.18 – 0.21 m/s.

Egan & Marriot<sup>29</sup> dedujeron que la velocidad crítica del líquido, necesaria para mover partículas simples de arena en la zona del “slug”, es mas baja que la necesaria en la zona de la película, debido al alto grado de turbulencia en la cabeza del “slug”. Studdert – Kennedy & Walker<sup>30</sup> propusieron dos mecanismos para el movimiento de la arena en el flujo “slug”:

- Mecanismo “Pick-up”: en este mecanismo se considera que las partículas son levantadas dentro del centro turbulento del “slug”, por los remolinos del frente del “slug” y luego son descargadas al fondo del tubo por su propio peso. Si el flujo es más turbulento, más partículas serán levantadas y más rápido viajarán.

- Mecanismo “Dragging”: en este caso, la fuerza de arrastre sobre la partícula por la velocidad relativa del líquido sobrepasará la fuerza de fricción entre las partículas y la pared del tubo, y las partículas se moverán a una velocidad de equilibrio a lo largo de la pared.

Adicionalmente, Stevenson & Preston<sup>31</sup> sugirieron que el movimiento total de las partículas de arena se puede considerar en dos partes: movimiento en el “slug” y movimiento en la película. En el “slug”, las partículas de arena son recogidas por los remolinos turbulentos del frente del “slug” y luego se mueven a lo largo del tubo por el mecanismo definido como “saltation”. Las partículas pasan la mayoría de su tiempo lejos de la pared del tubo y la fuerza principal que actúa sobre ellas es la fuerza de arrastre. Hay eventualmente una distribución desde la parte posterior del “slug”, al interior de la zona de la película, y debido a que su velocidad es siempre más baja que la velocidad del “slug”, las partículas se desaceleran. En la zona de la película, las partículas actúan por la fuerza de arrastre, pero debido a que la velocidad

del líquido local es más baja que la velocidad crítica requerida por las partículas para moverse, las partículas pueden permanecer estacionarias.

Experimentando en un circuito hidrodinámico de 4 cm de diámetro, 12 m de longitud, a una presión de 1.15 bar, en un flujo multifásico tipo “slug” compuesto por aire, agua y partículas de diámetro variando entre 1000 y 1200 micras y 2600 Kg/m<sup>3</sup> de densidad, Stevenson & Preston<sup>31</sup>, encontraron los siguientes resultados:

- La velocidad promedio de las partículas aumenta linealmente con la velocidad del líquido en el “slug”.

- A una velocidad de flujo total constante (gas + líquido), y por lo tanto del “slug”, incrementando la velocidad del gas decrece la frecuencia del “slug”, produciendo un decrecimiento en la velocidad de la partícula.

- Una pequeña inclinación de la tubería ascendente, ( $\leq 3^\circ$ ), tiene muy poco efecto sobre el promedio de la velocidad de las partículas.

- Finalmente, los autores mencionados obtuvieron una correlación para predecir la velocidad de las partículas,  $V_p$ , en términos de las velocidades superficiales de las fases gaseosa y líquida,  $V_{SG}$  y  $V_{SL}$  respectivamente,

$$V_p = 1.2(V_{SG} + V_{SL}) - (7.74V_{SG}^{0.114} - 6.47) \quad (20)$$

Por ejemplo para el caso de un flujo multifásico “slug” con una  $V_{SL} = 1$  m/s y  $V_{SG} = 1$  m/s, la velocidad de la partícula es,  $V_p = 1.13$  m/s.

Como se puede observar en este caso del efecto de la presencia de sólidos en un flujo multifásico, se han realizado trabajos conducentes al análisis del efecto erosivo en flujos simple y anular y en algunos casos considerando la presencia del CO<sub>2</sub>. Se han

propuesto también mecanismos sobre el movimiento, impacto y depositación de las partículas en un flujo multifásico “slug”, pero aún queda por analizar casos que se presentan en el transporte de hidrocarburos, como el del comportamiento erosivo – corrosivo de las partículas y el CO<sub>2</sub> en un flujo “slug”.

1.2.3. Modelos de predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub>. En la bibliografía se han encontrado algunos modelos disponibles para la predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub> en materiales de acero al carbono usados en la industria de la producción y el transporte de hidrocarburos. Estos modelos varían desde relaciones sencillas como los nomogramas propuestos inicialmente por Waard y Milliams<sup>10</sup> obtenidos de datos de pruebas de laboratorio, otros desarrollados utilizando bases de datos de campo y la variación del contenido de hierro en los fluidos de producción de petróleo, hasta llegar a los modelos mecánicos obtenidos por una combinación teórica de datos de laboratorio y campo. La mayor parte de estos modelos se aplican en la predicción de la corrosión cuando el flujo se mueve en la tubería como flujo simple, estratificado y anular.

Es importante resaltar que las compañías petroleras, las universidades y los centros de investigación continúan desarrollando estos modelos para la predicción de las velocidades de corrosión. La razón es que los modelos desarrollados hasta el momento no han podido involucrar todos los factores que influyen en la corrosión, siendo necesario una acción continua de revisión y mejoramiento. Por otra parte, la corrosión por CO<sub>2</sub> es un problema potencial de alto impacto en los costos operacionales de producción y en el desarrollo de nuevos proyectos, pues se requiere de grandes inversiones en materiales especiales, en tratamientos químicos y recubrimientos.

A continuación se presentan algunos de los modelos de predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub> mas conocidos en la bibliografía, y se hacen algunos comentarios particulares sobre su aplicabilidad, ventajas y desventajas.

1.2.3.1 De Waard y Milliams<sup>10</sup>. Es uno de los modelos mas antiguos y sus autores lo desarrollaron presentando inicialmente un nomograma de predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub>, construido en base a pruebas de laboratorio a bajas presiones y temperaturas en celdas de vidrio y a condiciones estáticas. El modelo fue concebido inicialmente para predecir la corrosión por CO<sub>2</sub> en las tuberías de producción de pozos de gas. Se caracterizó por predecir velocidades de corrosión bastante altas, considerando el caso más pesimista y conservador posible.

Años mas adelante, los mismos autores<sup>32</sup> propusieron algunas modificaciones a este modelo introduciendo factores correctivos que tuvieran en cuenta: la formación de películas a altas temperaturas, la relación entre la concentración de hierro y el pH de la solución, el efecto de la presencia de hidrocarburos, el efecto de la presencia del glicol y los inhibidores de corrosión.

La última corrección del modelo se realizó en el año 1995, con la colaboración de otros autores como U. Lotz y A. Dugstad<sup>33</sup> quienes trabajaron en circuitos hidrodinámicos de altas presiones. El modelo involucra el efecto de la velocidad del fluido, por medio de una correlación semi – empírico, conocida como “correlación de Resistencias”, donde se tiene en cuenta el transporte de masa de las especies y el control del sistema por reacción de transferencia de carga.

1.2.3.2 CORMED. Las primeras versiones de este modelo desarrollado por J.L. Crolet y M.R. Bonis<sup>34</sup>, tuvieron en cuenta principalmente la fisicoquímica del agua de producción de los pozos de petróleo y gas. Los autores propusieron que la presión parcial del CO<sub>2</sub>, el pH in situ, la relación Ca<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y la cantidad de ácido acético libre eran factores de gran influencia en la corrosión del fondo de los pozos. El modelo se basó en experiencia de campo gracias a la gran cantidad de información suministrada por varias empresas petroleras.

El modelo fue mejorado constantemente con más información de experiencia de campo. Los mismos autores<sup>35</sup> en el año 1989 hicieron modificaciones considerables al involucrar: el mecanismo de la corrosión por CO<sub>2</sub> propuesto por G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup> y las reacciones de difusión catódicas del ácido acético. Otros parámetros involucrados fueron el pH del medio, la temperatura, las concentraciones del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el CO<sub>2</sub> disuelto, el ácido acético y la velocidad del fluido.

Otra modificación realizada por los mismos autores y con la participación de S. Olsen y W. Wilhelmsen<sup>36</sup>, fue sugerida en el año 1995, y consistió básicamente en la introducción del efecto de la formación de películas en la superficie del acero al carbono, información que fue suministrada al modelo basándose en estudios de laboratorio en materiales precorroidos y medios corrosivos con concentraciones controladas de Fe<sup>++</sup>.

1.2.3.3 COPRA. Es en realidad una correlación empírica para predecir velocidades de corrosión, desarrollada tomando como base la producción de los pozos de gas y la variación del contenido de hierro en ellos. Si la cantidad de agua aumentaba en los pozos, también lo hacía la corrosión. Los autores, L. K. Gatzke<sup>37</sup>, tomaron tres años reuniendo la información de daños por corrosión de pozos en cuatro campos diferentes y 45 pozos de gas conteniendo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. La correlación tuvo otras aplicaciones como el seguimiento de los tratamientos de los inhibidores de corrosión.

1.2.3.4 LIPUCOR. Los autores de este modelo, Y. M. Gunaltum<sup>38</sup>, para la predicción de velocidades de corrosión en pozos de petróleo, gas y tuberías de superficie, combinaron la experiencia de campo, programas de investigación y trabajos publicados desde el año 1979 para lograr el objetivo de su desarrollo. Para comenzar, los autores se basaron en los trabajos de R. Manner y E. Heitz<sup>39</sup> para el cálculo de la corriente catódica límite, y desarrollaron una ecuación relacionando la velocidad de corrosión con parámetros como la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el agua, un factor de difusión del CO<sub>2</sub>, un factor de mojabilidad, la velocidad promedio del fluido ( $V_{SL} +$

$V_{SG}$ ), y el diámetro de la tubería de producción o transporte de petróleo. El modelo también introdujo referencias empíricas para correlacionar los resultados de laboratorio y datos de campo. La velocidad de corrosión que se obtiene está dada en función de la temperatura, cantidad de  $CO_2$  disuelto en la fase acuosa, química del agua, característica del fluido producido, velocidad de flujo, régimen de flujo y composición del material. Otra característica del modelo es su capacidad de predecir la velocidad crítica de erosión del fluido basado en la norma API RP 14E. En cuanto a los rangos de trabajo del modelo, los autores establecieron los siguientes límites:

Temperatura:	293-423°K (20-150°C)
Presión:	0.1-25MPa (1-250 bares)
Presión parcial del $CO_2$ :	hasta 5 MPa
Presión parcial del $H_2S$ :	hasta 1.5 MPa
Diámetro de la línea:	hasta 1.0 m
Desviación del pozo:	vertical hasta 60 grados
Corte de agua:	0.1 a 85%
Salinidad del agua:	hasta 250 kg/m <sup>3</sup> (NaCl)

1.2.3.5 IFE. Los autores, S. Nestic<sup>14</sup>, desarrollaron este modelo basados en pruebas de laboratorio y en el modelamiento de reacciones electroquímicas, con el propósito de predecir la corrosión general que puede causar el  $CO_2$ . Las reacciones electroquímicas consideradas son: la de reducción del  $H^+$ , del  $H_2CO_3$ , la reducción directa del agua, la del oxígeno y la disolución anódica del hierro. El modelo trabaja en materiales de acero al carbono, no considera la formación de películas y se ajusta a los siguientes parámetros:

Temperatura:	293-353°K (20°C-80°C).
pH:	3 a 6.
Presión parcial del $CO_2$ :	0-0.1Mpa (0 a 1 bar).
W:	0 a 5000 r.p.m. en Cilindro Rotatorio (0-2.5 m/s).

Su validación se hizo en pruebas en circuitos hidrodinámicos en flujo simple de una sola fase y comparando los resultados de predicción con otros modelos. Los autores consideran que este modelo ayuda a ilustrar los mecanismos de la corrosión por CO<sub>2</sub>.

1.2.3.6 NORSOK. Este modelo ha sido desarrollado por la NTS<sup>40</sup> con la participación de la industria petrolera Noruega. El modelo se ha diseñado para predecir las velocidades de corrosión en tuberías de acero al carbono en la producción de hidrocarburos y en sistemas de proceso donde el compuesto corrosivo sea el CO<sub>2</sub>.

El modelo es empírico y está basado en datos de la bibliografía y experimentos realizados en circuitos hidrodinámicos a temperaturas entre 293°K y 423°K. La mayor parte de la información para la construcción del modelo fue adquirida del programa de investigación Kjeller Sweet Corrosion en el IFE (Institute for Energy Technology) en Noruega y de las pruebas realizadas por Dugstad<sup>41</sup> y sus colaboradores.

La ecuación general básica de este modelo para el cálculo de la velocidad de corrosión está en función de parámetros como la fugacidad del CO<sub>2</sub>, el esfuerzo de corte y el pH del sistema. Inicialmente se suministra al modelo información de la presión total, temperatura, concentración del CO<sub>2</sub>, pH, diámetro de la tubería, densidad, viscosidad y velocidad superficial de las fases, y el modelo calcula el esfuerzo de corte y la fugacidad del CO<sub>2</sub>. El producto final es el valor de la velocidad de corrosión.

Algunos de los rangos de capacidad de trabajo del modelo son los siguientes:

Temperatura:	293-423°K (20-150°C).
Presión total:	0.1-100MPa (1-1000 bar).
Fugacidad del CO <sub>2</sub> :	0-1MPa (0-10 bar).
Esfuerzo de corte:	1-150 Pa.

pH: 3.5-6-5.

1.2.3.7 USL. El modelo USL desarrollado y modificado desde el año 1986 por la Universidad del Sudoeste de Louisiana<sup>42</sup> es aplicado para la predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub> en pozos productores de gas natural. El modelo USL está dividido en submodelos A-H, como se describen brevemente y a continuación:

Modelo A. Permite calcular la temperatura y presión en cualquier punto del pozo de gas dado la temperatura y presión del fondo del pozo. Su diseño se ha basado en la termodinámica, mecánica de fluidos, transferencia de calor y el diseño del pozo de gas.

Modelo B. Estima la velocidad de corrosión del pozo suponiendo que la máxima corrosión ocurre cuando el agua producida tiende a saturarse con carbonato de hierro.

Modelo C. Basado en la ecuación de estado de Peng Robinson, este modelo calcula las fases en equilibrio y la concentración de los componentes existentes en cualquier punto del pozo. Las fases encontradas son: gaseosa, acuosa y líquida condensada.

Modelo D. Este modelo se desarrolló para correlacionar la velocidad de corrosión general con la velocidad de picado. La velocidad de picado se obtiene dividiendo el espesor de la tubería por el tiempo de servicio de la tubería.

Modelo E. Este programa calcula la película o espesor del líquido, velocidad superficial de la fase líquida y la fase gaseosa y determina el régimen de flujo que existe en la tubería. El modelo USL tiene la capacidad de predecir la corrosión del pozo cuando el patrón de flujo sea anular, intermitente “slug” y en neblina “mist flow”. El modelo E predice la probabilidad de un flujo anular o erosional basado en la ecuación del API RP-14E. Predice la localización en la tubería de producción de la transición de flujo anular a erosional.

Modelo F. Los autores de los submodelos que estiman corrosión, consideran que este modelo F es el que predice con más exactitud la velocidad de corrosión. Este programa fue diseñado para predecir el promedio de vida de la tubería de acero al carbono cuando el patrón de flujo es anular y el mecanismo de corrosión es por transferencia de masa.

Modelo G. Fue diseñado para calcular la temperatura del gas fluyendo del fondo del pozo, dada la caída de presión en la zona perforada del yacimiento.

Modelo H. Este modelo consistió en el desarrollo de un sistema experto con el fin de superar las limitaciones del modelo F. El programa no solamente predice la vida de servicio que se espera de la tubería, sino que también predice el aumento o descenso de la velocidad de corrosión desde la cabeza hasta el fondo de la tubería del pozo.

1.2.3.8 PREDICT. La empresa InterCorr International Inc CLI<sup>43</sup> ha desarrollado el modelo PREDICT con el propósito principal de predecir la corrosión por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en los sistemas de producción y transporte de petróleo y gas. Los autores han desarrollado este modelo basado en la información disponible en la bibliografía, en datos de investigación generados por laboratorio y los datos y experiencias reunidos de campo.

El modelo requiere inicialmente para su funcionamiento la información acerca de la presión parcial del H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, la concentración de bicarbonato, cloruros y temperatura y estima el pH, la fugacidad del CO<sub>2</sub> y la velocidad de corrosión del acero al carbono desnudo, basado en la ecuación de predicción de corrosión del modelo de Waard y Milliams<sup>33</sup>. Posteriormente la velocidad de corrosión se va ajustando internamente a medida que otros parámetros van entrando al cálculo, tales como la velocidad del fluido, la relación gas - aceite, agua - gas, punto de rocío, porcentaje de agua, tipo de aceite, oxígeno y presencia de inhibidores.

1.2.3.9 CASANDRA. El modelo desarrollado por la empresa BP<sup>44</sup>, se ha diseñado con el fin de aplicarlo en las facilidades de producción y transporte de gas y aceite. El modelo reúne básicamente los modelos desarrollados por Waard y Milliams de los años 1991, 1993 y 1995, con algunas modificaciones para ajustarlas a las aplicaciones deseadas.

El modelo para su funcionamiento requiere de los siguientes datos de entrada:

Presión total.

%CO<sub>2</sub> en el gas.

%H<sub>2</sub>S en el gas.

Composición del agua.

pH.

Temperatura del sistema.

Diámetro hidráulico.

Velocidad.

El modelo tiene las siguientes limitaciones en los rangos de algunos de sus parámetros:

Presión: < 20 MPa (200 bar)

fCO<sub>2</sub>: < 1 MPa (10 bar).

T: < 413°K (140°C).

V: 1.5 a 13 m/s.

Adicionalmente, el programa tiene la capacidad de ser aplicado en sistemas: acuoso, líquido / gas, agua / aceite, y agua / aceite / gas.

1.2.3.10 Universidad de OHIO. La universidad de Ohio ha estado trabajando, recientemente, en el estudio y desarrollo de varios modelos de predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub> en flujo multifásico, basados en conceptos teóricos de diferentes

autores disponibles en la bibliografía, y en pruebas en sus facilidades, principalmente en un circuito hidrodinámico de 10 cm de diámetro localizado en sus laboratorios. Un resumen de las características y aplicaciones de estos modelos se presenta a continuación.

Modelo Ohio 1994. Desarrollado por S. Kanwar y W. P. Jepson<sup>45</sup>, diseñado para predecir la corrosión por CO<sub>2</sub> en tuberías horizontales y flujo homogéneo, compuesto por fases líquidas de agua/aceite. El modelo se ha basado en la presión parcial del CO<sub>2</sub> y el esfuerzo de corte. La relación del esfuerzo de corte con la corrosión fue tomada de los estudios realizados por Efir, Wright, Boros y Hailey<sup>18</sup>.

El modelo predictivo está basado en la siguiente ecuación general:

$$R_{cor} = kP^c \tau_w^b \quad (21)$$

Siendo P la presión parcial de CO<sub>2</sub> en Mpa, b y c exponentes con valores de 0.1 y 0.83 respectivamente; k es una constante (mm/año)(MPa)<sup>-0.83</sup>(N/m<sup>2</sup>)<sup>-0.1</sup>.

Este modelo es válido principalmente para tuberías que transportan las fases líquidas agua y aceite de baja viscosidad en flujo homogéneo o simple y las temperaturas en un rango de 273°K hasta 313°K.

Modelo Ohio 1996. Desarrollado por W. P. Jepson, S. Bhongale y M. Gopal<sup>46</sup>, para predecir la corrosión por CO<sub>2</sub> en tuberías horizontales y flujo “slug”, compuesto por la fase gaseosa y líquida de agua/aceite de baja viscosidad (2 cp). El modelo considera además del efecto de la presión parcial del CO<sub>2</sub>, el efecto de la temperatura, la caída de presión y el porcentaje de agua en la mezcla agua/aceite.

La ecuación principal que describe este modelo es la siguiente:

$$CR = 31.15 \left( \frac{\Delta P}{L} \right)^{0.3} v^{0.6} P_{CO_2}^{0.8} T e^{\left( \frac{2671}{T} \right)} \quad (22)$$

siendo,

$\Delta P/L$ = gradiente de presión a través de la zona de mezcla del slug, N/m<sup>3</sup>

$v$ = corte de agua.

$P_{CO_2}$ = presión parcial del CO<sub>2</sub>, Mpa.

$T$ = temperatura del sistema, °K.

$CR$ = velocidad de corrosión, mm/año.

El gradiente de presión es una función del numero de Froude en la película del liquido delante del “slug” definido como:

$$Fr = \frac{v_i - v_{LF}}{\sqrt{gh_{EFC}}} \quad (23)$$

siendo,

$Fr$ = numero de Froude en la película líquida delante del “slug”

$v_i$ = velocidad translacional del “slug”, m/s

$v_{LF}$ = velocidad de la película líquida adelante del “slug”, m/s

$g$ = aceleración de la gravedad, m/s<sup>2</sup>

$h_{EFC}$ = altura efectiva de la película líquida adelante del “slug”, m.

Modelo Ohio 1997A. Desarrollado por R. Zhang, M. Gopal, y W. P. Jepson<sup>47</sup>, para predecir la corrosión por CO<sub>2</sub> en tuberías horizontales en condiciones de flujo multifásico, agua, aceite y CO<sub>2</sub>. El modelo se ha basado en los pasos propuestos por E. Dayalan<sup>16</sup> y sus colaboradores, en cuanto a las reacciones del CO<sub>2</sub>, el movimiento de las especies corrosivas y las reacciones electroquímicas que toman lugar en la interface metal/solución y la remoción de depósitos de productos de corrosión. Adicionalmente simplifican el modelo y se basan en la teoría propuesta por J. A. Herce<sup>48</sup> y colaboradores consistente en que el pH de la solución tiene la mayor incidencia en la corrosión por CO<sub>2</sub>. El modelo además del valor de la corrosión que

puede predecir, calcula el valor del pH, la concentración de varios iones y sus coeficientes de transferencia de masa. Los resultados del modelo son verificados con datos experimentales obtenidos en su circuito hidrodinámico de laboratorio.

Modelo Ohio 1997B. Desarrollado por W. P. Jepson, S. Stitzel, C. Kang, y M. Gopal<sup>20</sup>, para predecir la corrosión por CO<sub>2</sub> en tuberías horizontales en condiciones de flujo multifásico, tipo “slug”. El modelo considera el efecto de la frecuencia del “slug” y el tipo de aceite sobre la corrosión. Los estudios realizados por Efir y Jasinski<sup>22</sup> tomados como base en este modelo, muestran una relación entre el número ácido y el porcentaje de nitrógeno que contienen los crudos con la velocidad de corrosión.

La ecuación principal que describe este modelo, es la siguiente:

$$CR = 31.15 Cr_{freq} Cr_{crude} \left( \frac{\Delta P}{L} \right)^{0.3} v^{0.6} P_{CO_2}^{0.8} T e^{\left( \frac{-2671}{T} \right)} \quad (24)$$

siendo,

$Cr_{freq}$  = factor del efecto de la frecuencia del “slug”.

$Cr_{crude}$  = factor del efecto del tipo de crudo.

$\Delta P/L$  = gradiente de presión a través de la zona de mezcla del “slug”, N/m<sup>3</sup>

$v$  = corte de agua.

$P_{CO_2}$  = presión parcial del CO<sub>2</sub>, Mpa.

$T$  = temperatura del sistema, °K.

$CR$  = velocidad de corrosión, mm/año.

El modelo lo comparan los autores con datos experimentales obtenidos en su circuito hidrodinámico y con datos del modelo de Gunaltum<sup>38</sup>. Solamente a 333°K (60°C) y un rango de frecuencias de 10 a 12 slug/min ajusta bien este modelo con el de Gunaltum.

La ecuación (24) está limitada para frecuencias de “slugs” hasta de 35 slug/minuto y el factor del tipo de crudo está basado en los estudios en autoclaves de Efid y Jasinski<sup>22</sup>.

1.2.3.11 Universidad de TULSA. La Universidad de Tulsa ha desarrollado varios modelos relacionados con la predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub> y la erosión. E. Dayalan<sup>16</sup> diseñó un modelo correspondiente a la predicción de la velocidad de corrosión por CO<sub>2</sub> en flujo simple, basado en un análisis teórico y en pruebas realizadas en un circuito hidrodinámico de 5 cm de diámetro. S. Shirazi<sup>50</sup> desarrolló otro modelo para predecir la velocidad de erosión por sólidos en flujo simple y anular. Posteriormente, J. R. Shadley<sup>49</sup> y los anteriores autores combinaron sus estudios para desarrollar un nuevo modelo para predecir la velocidad de erosión – corrosión en flujos simple y anular con la presencia del CO<sub>2</sub>. Este modelo requiere como datos de entrada la presión de CO<sub>2</sub>, la temperatura, el diámetro de la tubería, la velocidad del fluido, la composición del agua o el pH. Los resultados que entrega el modelo son: la velocidad de corrosión, las concentraciones de las especies corrosivas en el seno de la solución y en la superficie del metal, los coeficientes de transferencia de masa, los potenciales de reacción, las densidades de corriente y la tendencia del sistema a formar depósitos de carbonato de hierro.

Los modelos y correlaciones para predecir la velocidad de corrosión de un sistema son guías y aproximaciones de la situación real en los campos y en las plantas. En este caso de la predicción de la velocidad de corrosión causada por el CO<sub>2</sub> no existe un modelo completo que involucre todos los factores que pueden incidir en la corrosión. De igual manera, no siempre los modelos coinciden en sus respuestas como se podrá apreciar en los resultados comparativos presentados en la tabla 2.

Tabla 2. Velocidad de Corrosión obtenida por algunos modelos de predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub>.

<b>Velocidad de Corrosión</b>		
<b>Modelo</b>	<b>mm/año</b>	<b>mpy</b>
WM (1993)	1.89	74.5
WM (1995)	3.09	122
TULSA	7.98	314.37
NORSOK M506	6.73	265.2
PREDICT (CLI)	0.93	36.64

Los resultados de la tabla 2 se obtuvieron suministrando como datos de entrada a los modelos los siguientes:  $P_{CO_2} = 0.1358$  MPa (5 psig), temperatura = 313°K (40°C), diámetro de la tubería 0.05m, velocidad de la fase acuosa 1 m/s y pH 4.2.

Se puede concluir de lo anterior, que las fuentes de diseño utilizadas por los diferentes modelos, hacen que los resultados no sean iguales, a pesar que los datos de entrada si sean iguales para todos.

En la tabla 3 se presenta un resumen de los modelos analizados anteriormente, incluyendo entre otros el tipo de origen, los equipos de laboratorio utilizados para obtener los datos experimentales, algunos de los parámetros considerados, la aplicación y verificaciones.

Tabla 3. Características de algunos modelos de predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub>

	WM(95)	CORMED	COPRA	LIPUCOR	IFE	NORSOK	USL	PREDICT	CASANDRA	U. OHIO	U. TULSA
<b>Parámetros</b>											
M. Teórico	X	X		x	x	x	x	x	x	x	x
M. Campo		X	x	x				x			
M. Laboratorio	X			x	x	x		x		x	x
Cilindro Rotatorio					x						
Loop multifasico	X				x	x			x	x	x
Presión Total	X			x		x	x		x		x
%CO <sub>2</sub>	X					x	x	x	x		x
%H <sub>2</sub> S	X						x	x	x		
PCO <sub>2</sub>		X		x	x			x		x	x
PH <sub>2</sub> S		X		x				x			
Temperatura	X	X		x	x	x	x	x	x	x	x
pH.	X	X			x	x	x		x	x	x
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>								x			
Composicion agua	X	X		x			x		x		x
F. Simple	X	X		x	x	x	x	x	x	x	x
F. Anular							x				x
F. Slug				x	x	x	x			x	
Pozos	X			x			x	x	x		x
Tubería horizontal	X					x		x	x	x	x
Aceite	X							x	x	x	
Erosión				X			x				x
Depósitos	X	X		X					x		x
Inhibidores	X		x					x	x	x	
Verificación laboratorio					x						x
Verificación campo		X									
Verificación otros modelos					x					x	x

También se ha podido observar en esta revisión que los modelos requieren del ensamble de sub-modelos de diferentes mecanismos, que describen individualmente los efectos relacionados con el flujo, el equilibrio presión – temperatura, la electroquímica y los esfuerzos. Es un trabajo difícil, por los efectos que causa la superposición de varios mecanismos, lo cual genera un sistema extremadamente no lineal. Se puede concluir que se han realizado esfuerzos para generar una única herramienta de modelamiento y escalado, capaz de predecir las situaciones de campo a partir de conocimientos de laboratorio. Pero se debe seguir trabajando en aspectos como: mejorar el entendimiento, particularmente en los flujos que presentan situaciones complejas que combinan diferentes mecanismos que inciden en la corrosión, y desarrollar una instrumentación adecuada para el monitoreo de laboratorio y campo.

Con relación a las aplicaciones de los modelos y correlaciones, se puede concluir que la mayoría de ellos consideran el caso de la predicción de la velocidad de la corrosión por CO<sub>2</sub>, en tuberías que conducen un flujo simple de una sola fase acuosa, con el CO<sub>2</sub> disuelto en ella. El modelo más conocido hasta el momento que puede predecir la velocidad de corrosión en un flujo tipo “slug” en tuberías horizontales, es el modelo propuesto por la Universidad de Ohio. El modelo está limitado para el caso de “slug” largos caracterizados por bajas frecuencias hasta valores cercanos a los 35 slug/minuto. Estos “slugs” se presentan generalmente en tuberías de diámetros por encima de los 0,1 m. De la revisión de este modelo en particular, se concluye que aún se puede aportar más al entendimiento de los mecanismos de la corrosión por CO<sub>2</sub> en flujo “slug” teniendo en cuenta otros rangos de las frecuencias de los “slugs”. Se pueden aportar más correlaciones de predicción de la corrosión que se ajusten a las necesidades que se presentan en el transporte de hidrocarburos. Se pueden buscar correlaciones que permitan estimar las frecuencias de los “slugs”, así como los parámetros que los caracterizan y relacionarlos entre sí para plantear modelos que calculen las velocidades de corrosión.

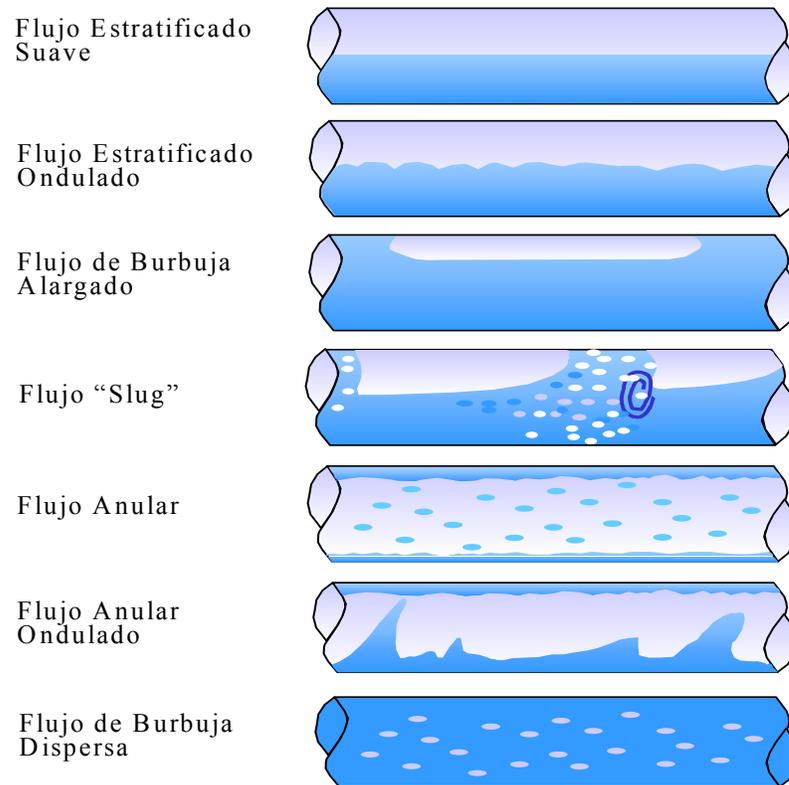
### 1.3 FLUJO MULTIFASICO

Como fue mencionado en el párrafo 1.2.2.4, la velocidad del fluido influye en alto grado en la corrosión del acero al carbono de las tuberías y equipos en la producción y transporte de hidrocarburos. También se ha visto que dependiendo de las velocidades de cada una de las fases tanto acuosa como gaseosa presentes en una tubería, se forman diferentes configuraciones interfaciales del flujo, teniendo cada una de ellas un efecto diferente en la velocidad de la corrosión por CO<sub>2</sub>. Por otra parte, las diversas configuraciones del flujo se pueden presentar en los pozos de producción de gas y petróleo, en las tuberías de superficie que los transportan y también se pueden simular en los laboratorios cuando se tienen circuitos hidrodinámicos construidos en tuberías transparentes que facilitan la observación visual. En la figura 5 se pueden apreciar esquemáticamente algunos detalles de las diferentes formas del flujo que se pueden presentar en tuberías horizontales que transportan un flujo multifásico, líquido / gas. Para el caso particular de esta tesis, el estudio de la corrosión se desarrollará en el flujo multifásico tipo “slug” en tuberías horizontales.

Generalmente, cuando se tiene una velocidad baja en la fase líquida se puede presentar un régimen de flujo estratificado o estratificado / ondular. Si se mantiene fija la velocidad del gas en el flujo estratificado y se incrementa la velocidad del líquido, cambia del flujo estratificado a un flujo intermitente que a su vez puede ser tapón o “slug”. El flujo tapón se presenta a bajas velocidades de gas y consiste de burbujas gaseosas alargadas que se mueven a través del líquido y a lo largo de la parte superior de la tubería. El flujo “slug” es similar al estratificado, pero en forma intermitente, con “slugs” que llenan el cuerpo total de la tubería, viajando a una alta velocidad y pueden ser altamente saturados de gases. Los “slugs” se forman cuando las ondas en la interface gas/líquido crecen debido al arrastre del flujo gaseoso moviéndose rápidamente. Estas ondas llenan la tubería, (cerrando el vacío de la

tubería), y son inmediatamente aceleradas a una velocidad cercana a la velocidad de la fase gaseosa.

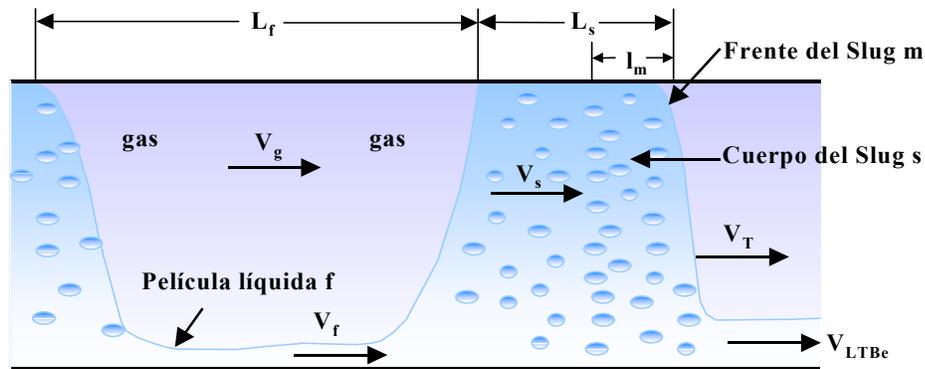
Figura 5. Patrones de flujo más comunes en dos fases líquida/gaseosa en tuberías horizontales.



La figura 6 muestra una unidad de “slug” simplificada e idealizada, la cual está formada por cuatro zonas principales: una zona de mezcla de las fases ( $m$ ) o frente del “slug”; la cabeza del “slug” ( $s$ ) con una gran masa de líquido; una película de líquido ( $f$ ) que se extiende desde el final de la cabeza del “slug” hasta el nuevo frente del siguiente “slug” y una bolsa de gas directamente encima de la película de líquido estratificado. El frente del “slug” se mueve bastante rápido, de manera que se acelera y atrapa parte de la masa líquida de la película del líquido localizada delante de él y lo asimila dentro de la zona de mezcla, donde se crea una alta turbulencia. Esta zona de

mezcla altamente turbulenta también atrapa y transporta gas que luego pasa al cuerpo del “slug”. La cabeza del “slug”, retorna la masa líquida extendiéndose sobre la película, la cual se mueve a más baja velocidad que la cabeza del “slug”. Se ha observado que el frente del “slug” se mueve con una velocidad translacional  $V_T$ . El fluido en el cuerpo del “slug” se mueve con una velocidad  $V_s$ , y la película inmediatamente delante del frente tiene una velocidad  $V_{LTBe}$ . Resultados empíricos indican que  $V_T$  es generalmente 1.2 a 1.3 veces  $V_s$  y  $V_{LTBe}$  es generalmente mucho más pequeña que  $V_T$  y  $V_s$ .

Figura 6. Esquema de una unidad de “slug”, zonas, longitud y velocidad de las partes principales.



Dukler y Hubbard<sup>51</sup> (1975), trabajaron teórica y experimentalmente en el flujo “slug” y desarrollaron ecuaciones y procedimientos para evaluar las características hidrodinámicas y dimensional de la unidad del “slug”, tales como la longitud total, la longitud de la zona de mezcla, de la cabeza del “slug”, la longitud de la película líquida, las velocidades de cada una de estas partes y la caída de presión. Sus trabajos experimentales se desarrollaron en una tubería de 3.81 cm de diámetro, siendo las fases presentes agua y aire. En la presente tesis se tomaron las ecuaciones de Dukler y Hubbard<sup>51</sup> y se programaron en lenguaje Basic con el fin de calcular las características del “slug”. En el cuadro 1 del anexo se presenta el programa.

A continuación, se presenta un resumen de los principales aspectos característicos del flujo “slug”, y del mapa de patrones flujos, donde se pueden localizar de acuerdo con las velocidades de las fases las diferentes configuraciones de flujo.

1.3.1 Mapas de régimen de flujo. Como se mencionó con anterioridad, un líquido y un gas fluyendo simultáneamente en una tubería horizontal muestran un cierto número de diferentes configuraciones geométricas. Estas configuraciones pueden ser, de flujo estratificado (suave y ondular), intermitente (“slug” y burbujas alargadas), anular, y burbujas dispersas. Todos estos diferentes patrones de flujo pueden también mostrarse cuantitativamente en un mapa de régimen de flujo, que puede ser construido gráficamente de acuerdo a las velocidades y propiedades físicas de las fases líquida y gaseosa involucradas.

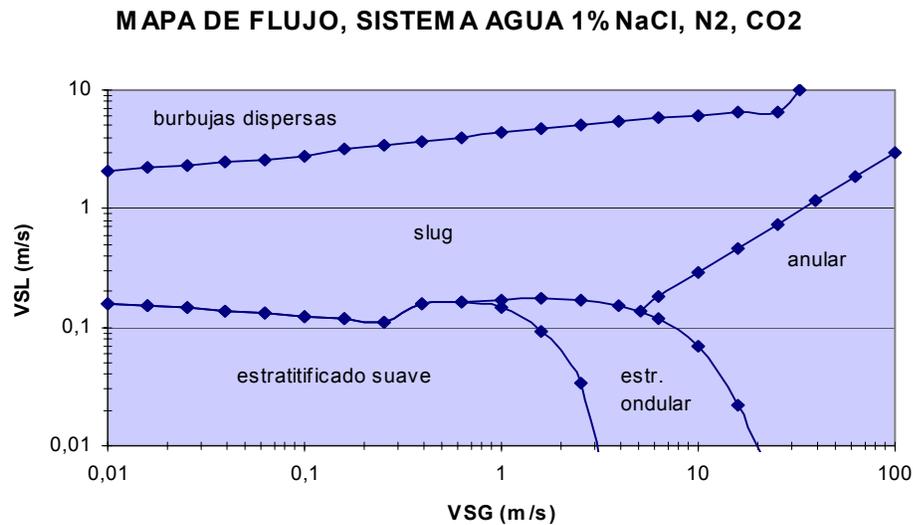
En la figura 7, se muestra un mapa de regímenes de flujo, construido por medio del programa de computador conocido como “flowpat”, desarrollado por O. Shoham y L. Gomez<sup>54</sup> (1999), basados en las ecuaciones de Mandhane<sup>53</sup> (1974).

Al programa “flowpat” se le suministraron los siguientes datos, característicos de un fluido tomado como ejemplo, en este caso compuesto por agua destilada al 1% de NaCl y una mezcla gaseosa de 50% de CO<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>, transportado por una tubería horizontal de 5 cm de diámetro.

Diámetro de la tubería =	5 cm
Rugosidad de la tubería =	0.00008 cm
Densidad de la fase líquida =	998 Kg/m <sup>3</sup>
Densidad de la fase gaseosa =	2.211 Kg/m <sup>3</sup>
Viscosidad de la fase líquida =	0.001 Kg/m.s
Viscosidad de la fase gaseosa =	2.4E-05 Kg/m.s
Angulo de inclinación de la tubería =	0.0 grados
Tensión superficial =	0.07 Newton/m

Rugosidad Interfacial = 1 (suave).

Figura 7. Mapa de patrones de flujo resultante del conjunto de datos especificados para un caso de fase líquida de agua destilada de 1% NaCl y una mezcla gaseosa equimolar de  $N_2$  y  $CO_2$ , en una tubería horizontal de 5 cm de diámetro.



Como se puede observar en la figura 7, el programa “Flowpat” calcula y grafica en un sistema de coordenadas  $V_{SL}$  y  $V_{SG}$ , las fronteras de transición de los patrones de flujo en un sistema de dos fases, líquida y gaseosa. Por lo tanto en este mapa, dependiendo de las velocidades de las fases, se puede definir en qué patrón de flujo se encuentra el sistema de fluidos viajando a través de una tubería.

1.3.2 Velocidades superficiales de las fases líquida y gaseosa,  $V_{SL}$ ,  $V_{SG}$ . Las características de los “slugs” en gran parte dependen de la velocidad superficial de las fases líquida y gaseosa. Esta velocidad superficial representa la velocidad de la fase si ella existiera únicamente en la tubería. También se le conoce como flujo volumétrico, y representa la velocidad del flujo volumétrico por unidad de área de cada una de las fases.

1.3.3 Velocidad del “slug”,  $V_S$ . En la sección del cuerpo del “slug”, figura 6, sección  $L_S$ , se presentan dos velocidades, la velocidad del gas y la velocidad del líquido en el “slug”. Pero el modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup>, así como otros mas, considera esta sección del “slug” como un flujo homogéneo sin deslizamiento, con una velocidad  $V_S = V_{SG} + V_{SL}$ .

1.3.4 Fracción de líquido en el “slug”,  $H_{LLS}$ . Este término es la fracción de un elemento de volumen en el flujo multifásico, ocupada por la fase líquida (“holdup”) en el cuerpo del “slug”,  $L_S$ . O. Shoham<sup>55</sup> (1995), sugiere que se puede calcular por la siguiente correlación de Gregory Nicholson y Aziz<sup>56</sup> (1978),

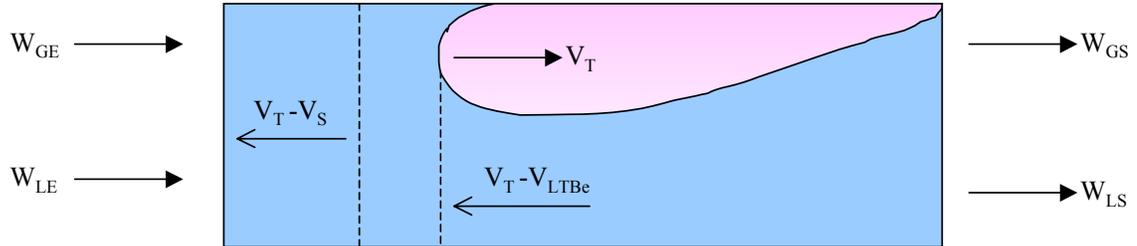
$$H_{LLS} = \frac{1}{1 + \left(\frac{V_S}{8.66}\right)^{1.39}} \quad (25)$$

1.3.5 Velocidad translacional del “slug”,  $V_T$ . En la figura 6,  $V_T$  es la velocidad translacional del “slug”, la cual es la velocidad de propagación del frente del “slug”. Esta velocidad de avance del “slug”  $V_T$ , es la suma de  $V_S$  y la velocidad del crecimiento en el frente, debido a la masa recogida de la película estratificada. La longitud del “slug” se asume que permanece constante, porque la cantidad de líquido que se distribuye desde la cola del “slug” es equivalente a la cantidad adicionada en el frente del “slug”.

Para desarrollar una expresión que relacione las dos velocidades, se aplica un balance de masa entre el líquido que entra y sale en una sección de la unidad del “slug”, como se observa en la figura 8.

La velocidad másica del flujo,  $W_L + W_G$ , no es constante a través de la sección de la tubería debido a la naturaleza intermitente del flujo. Pero, el flujo volumétrico total si lo es, pues el flujo se considera incomprensible en la sección a analizar.

Figura 8 Sección de la unidad de un “slug” seleccionada para aplicar un balance de masa.



$$q_L + q_G = \frac{W_L}{\rho_L} + \frac{W_G}{\rho_G} = const. \quad (26)$$

Dividiendo la ecuación anterior por el área, se obtiene la velocidad media del “slug”,

$$V_S = \frac{1}{A} \left( \frac{W_L}{\rho_L} + \frac{W_G}{\rho_G} \right) \quad (27)$$

Siendo  $W_L$  y  $W_G$  el flujo másico de las fases líquida y gaseosa en unidades de Kg/s,  $\rho_L$  y  $\rho_G$  la densidad de las dos fases en Kg/m<sup>3</sup>, A el área de la tubería en m<sup>2</sup> y  $V_S$  la velocidad del “slug” en m/s.

Con respecto al volumen de control seleccionado en el diagrama esquemático anterior, entre el frente del “slug” y un corte en el cuerpo del “slug”, con un sistema de coordenadas moviéndose a la velocidad  $V_T$ , la interfase se considera estacionaria, y todo el líquido fluye hacia atrás, tanto de la película líquida que se mueve a una velocidad  $V_T - V_{LTBe}$ , como el líquido del “slug” a una velocidad  $V_T - V_S$ .

Definiendo X, como la velocidad de la masa que se recoge y luego sale por la cola del “slug” y aplicando la ecuación de la continuidad al volumen de control que se mueve con un sistema de coordenadas a la velocidad  $V_T$ , se obtiene,

$$x = (V_T - V_{LTBe})\rho_L AH_{LTBe} = (V_T - V_S)\rho_L AH_{LLS} \quad (28)$$

Entonces, la velocidad de la masa recogida por el frente del “slug” será,

$$x = (V_T - V_{LTBe})\rho_L AH_{LTBe} \quad (29)$$

Y la relación de la velocidad de translación del “slug”,  $V_T$  y la velocidad del “slug”,  $V_S$ , estará definida por,

$$x = (V_T - V_S)\rho_L AH_{LLS} \quad (30)$$

$$V_T = V_S + \frac{x}{\rho_L AH_{LLS}} \quad (31)$$

La ecuación anterior significa que la velocidad translacional del “slug”,  $V_T$ , es igual a la velocidad media del “slug”,  $V_S$ , mas una velocidad ganada por la adición de fluido al frente del “slug”.

Dukler y Hubbard<sup>51</sup> definen el término  $C$  como,

$$C = \frac{x}{\rho_L V_S AH_{LLS}} \quad (32)$$

Que significa la relación de la velocidad de la masa recogida por el frente del “slug” con la velocidad del flujo másico en la sección del “slug”. La velocidad  $V_T$ , quedará ahora como,

$$V_T = (1 + C)V_S \quad (33)$$

El valor del término  $C$  ha sido definido por Dukler y Hubbard<sup>51</sup> como,

$$C = 0.021 \ln(\text{Re}_s) + 0.022 \quad (34)$$

Siendo  $\text{Re}_s$  el número de Reynolds calculado en la cabeza del “slug” para las propiedades de la mezcla de las dos fases líquida y gaseosa.

1.3.6 Longitud de las partes del “slug”. El tiempo  $T_U$  que toma una unidad completa de pasar por un punto dado en la tubería se obtiene por el inverso de la frecuencia del “slug”  $F_S$ . Luego la longitud de la unidad del “slug” sería la relación de la velocidad del frente del “slug”,  $V_T$ , y la frecuencia del mismo.

$$T_U = \frac{1}{F_S} \quad (35)$$

$$L_U = V_T T_U = \frac{V_T}{F_S} \quad (36)$$

Similarmente, la longitud del “slug”,  $L_S$ , sería,

$$L_S = V_T T_S \quad (37)$$

Y la longitud de la sección de la película líquida estará dada por,

$$L_F = L_U - L_S = \frac{V_T}{F} - L_S \quad (38)$$

Para obtener la longitud del “slug”  $L_S$ , se hace un balance de masa total en la fase líquida, integrando con el tiempo. La ecuación final para  $L_S$ , está dada por,

$$L_S = \frac{V_S}{F(H_{LLS} - H_{LTBe})} \left[ \frac{W_L}{\rho_L A V_S} - H_{LTBe} + C(H_{LLS} - H_{LTBe}) \right] \quad (39)$$

Para efectos prácticos, Dukler y Hubbard<sup>51</sup> consideran una longitud  $L_S = 30d$  para diámetros de tubería pequeños; cuando el diámetro es mayor de aproximadamente 10 cm, se suele utilizar una expresión dada por Brill<sup>57</sup> y colaboradores (1981), basada en la experiencia de campo,

$$L_S = EXP \left[ -2.099 + 4.859(\ln d)^{1/2} \right] \quad (40)$$

En esta ecuación las unidades de  $d$  se especifican en pulgadas y  $L_S$  en pies.

Solucionando las ecuaciones anteriores, para obtener  $L_S$ ,  $X$ ,  $V_T$ , y  $H_{LTBe}$ , se podrá calcular la velocidad de la película más lenta de la sección  $Lf$ ,

$$V_{LTBe} = V_T + \frac{x}{\rho_L A H_{LTBe}} \quad (41)$$

1.3.7 Frecuencia del “slug”,  $F_S$ . Este término, de alta importancia en la caracterización del “slug”, puede ser calculado teóricamente a partir de correlaciones de varios autores, que recientemente han sido clasificadas y analizadas de acuerdo a su importancia y aplicación, y publicadas por L. Zabaras<sup>52</sup> (2000). En la presente tesis se han tomado las correlaciones del artículo mencionado anteriormente y se han escrito en programas en lenguaje “basic” presentados en el anexo. Posteriormente estas correlaciones serán analizadas al introducir los datos experimentales de la tesis.

1.3.8 Caídas de Presión. Para finalizar esta sección de presentación de los principales factores y parámetros del “slug”, se darán las ecuaciones utilizadas por Dukler y

Hubbard<sup>51</sup> para calcular la caída de presión total del “slug” y los componentes por fricción y aceleración del fluido.

$DP_U$  se define como la caída de presión en la unidad del “slug” y se calcula mediante la siguiente ecuación, siendo  $DP_A$  la caída de presión por la aceleración del fluido y  $DP_F$  la caída de presión por la fricción:

$$DP_U = DP_A + DP_F \quad (42)$$

El valor de la caída de presión  $DP_A$  se puede obtener por la ecuación:

$$DP_A = \frac{X}{A} (V_S - V_{LTBe}) \quad (43)$$

Siendo  $DP_A$  la caída de presión aceleracional,  $X$  la masa del líquido ganado por unidad de tiempo en el “slug”,  $A$  el área de la tubería,  $V_S$  la velocidad del slug y  $V_{LTBe}$  la velocidad de la película líquida.

El valor de la caída de presión por la fricción  $DP_F$  se puede obtener por la ecuación:

$$DP_F = \frac{4}{d} f_s \frac{\rho_S V_S^2}{2} L_S \quad (44)$$

Siendo,  $f_s$  el factor de fricción del “slug”,  $\rho_S$  la densidad,  $V_S$  la velocidad y  $L_S$  la longitud del “slug”.

## 2. ASPECTOS METODOLOGICOS

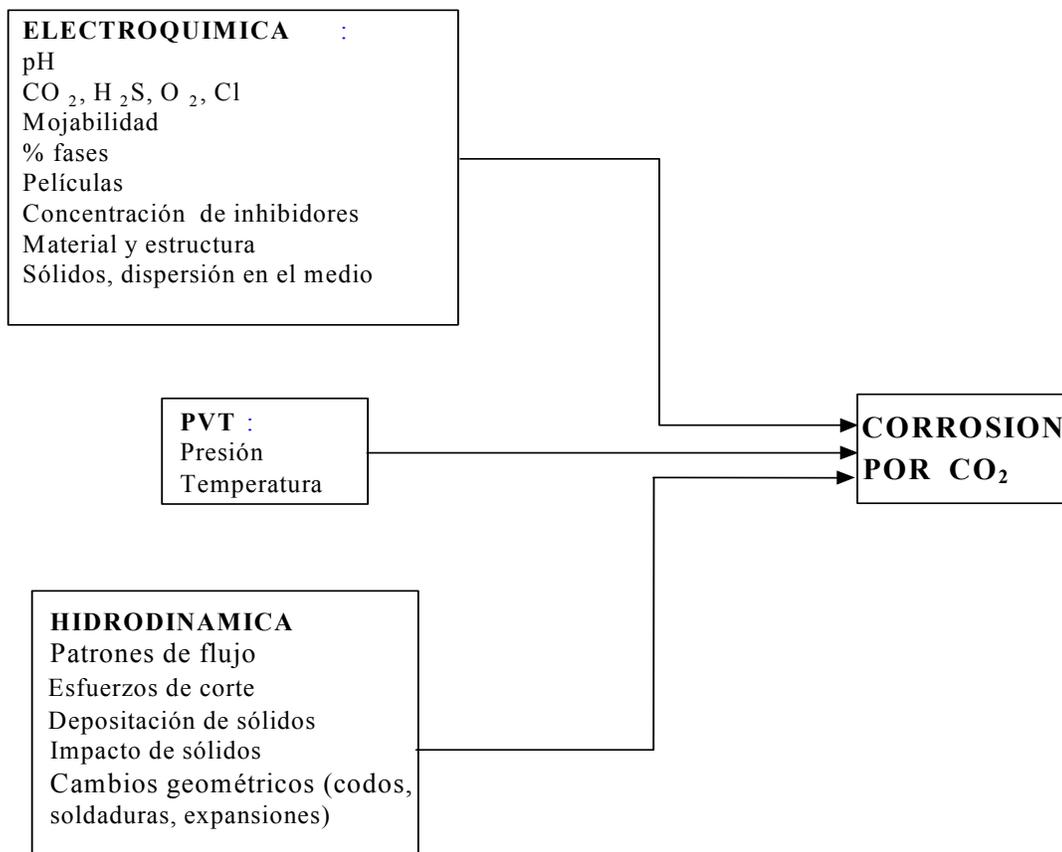
### 2.1 PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA Y ESTADO ACTUAL.

La información presentada en el capítulo 1 de esta tesis, ha permitido comprender acerca de la cantidad de factores que pueden influir en el comportamiento corrosivo de los medios acuosos con CO<sub>2</sub>. En la figura 9 se han clasificado estos factores como: los relacionados con la electroquímica, con las propiedades termodinámicas y los factores hidrodinámicos. Debido a la combinación de todos estos factores, la corrosión por CO<sub>2</sub> se puede considerar como un fenómeno bastante complejo, en el que no se ha podido llegar a la formulación de una solución completa y satisfactoria para controlarlo. Se puede concluir del análisis de la información presentada en el capítulo 1, que algunos factores se han estudiado con mas profundidad que otros, apoyados en la mayoría de casos en experimentos desarrollados en celdas pequeñas de laboratorio como en el cilindro rotatorio, autoclaves, celdas de chorro y circuitos hidrodinámicos de flujo en una sola fase líquida. Se ha analizado que para esta tesis es necesario entender y definir un mecanismo cinético de las reacciones catódicas del medio acuoso con CO<sub>2</sub>, puesto que no existe en la bibliografía un acuerdo definitivo sobre alguno aceptable universalmente entre los propuestos por los investigadores. Para lo anterior se debe tener un soporte experimental.

El caso de la corrosión por CO<sub>2</sub> en flujo multifásico, como es el del flujo tipo tapón (“slug”), se ha investigado con menos intensidad, siendo este patrón de flujo muy importante por los daños evidenciados en las tuberías de producción y transporte de hidrocarburos, cuando él se encuentra presente. Probablemente las dificultades como la del requerimiento de una infraestructura de planta piloto, la del manejo de grandes volúmenes de fluidos y los aspectos económicos, han limitado el desarrollo de estos estudios.

En cuanto al flujo “slug”, se ha encontrado que existen modelos y correlaciones para calcular algunos de los parámetros que caracterizan los “slugs”. Estos modelos y correlaciones hidrodinámicas, en su mayoría, se obtienen de combinaciones entre relaciones teóricas y empíricas ajustadas con datos experimentales obtenidos de ensayos en circuitos hidrodinámicos, pero se ha observado en esta investigación que es necesario verificarlas y ajustarlas nuevamente para los casos particulares.

Figura 9. Clasificación de factores que influyen en la corrosión por CO<sub>2</sub>.



En el tema de la corrosión por CO<sub>2</sub> en el flujo “slug” hay muchos aspectos por estudiar y entender. Están, para mencionar algunos, el del análisis de la corrosión en el caso de “slugs” cortos en tuberías de pequeños diámetros; el del análisis del porcentaje de la fase acuosa en la mezcla de hidrocarburos; el de análisis de la

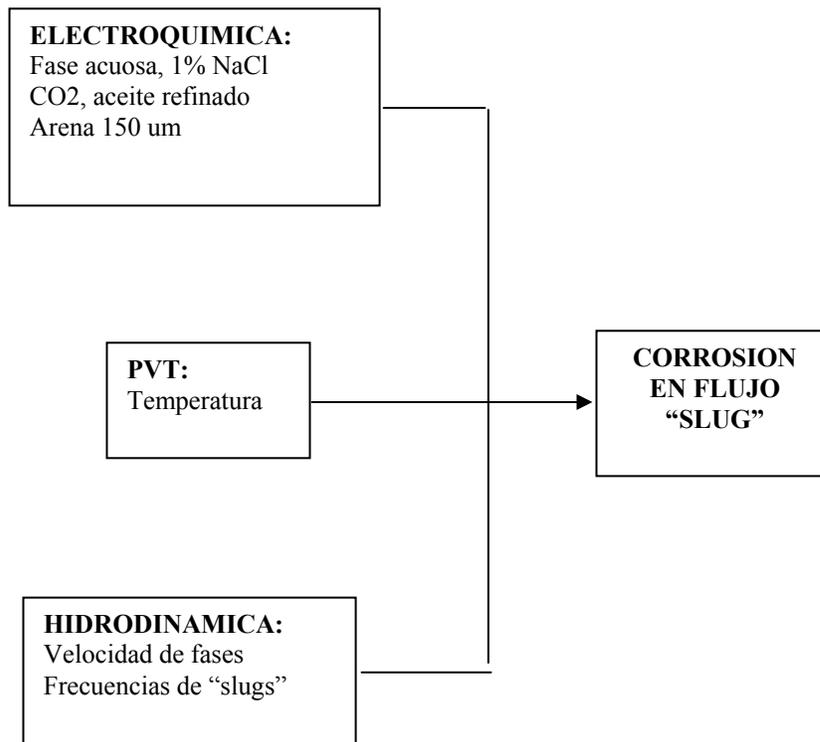
presencia de compuestos como el  $H_2S$ ; el del efecto de los componentes naturales de los aceites producidos en los pozos de petróleo; el del efecto de la concentración, tamaño y tipo de sólidos; el del análisis de las respuestas de las técnicas electroquímicas en la evaluación de la corrosión, el de los inhibidores, materiales y recubrimientos para el control de la corrosión en el flujo “slug”, hasta llegar por último al del desarrollo de modelos computarizados para predecir la velocidad de corrosión en el flujo “slug”. Para cada uno de estos aspectos mencionados se justificaría una investigación, por el contenido de factores y variables que hay involucrados en cada uno de ellos y por la gran cantidad de ensayos que se requieren, teniendo en cuenta que lo anterior también compromete un tiempo largo de estudios, esfuerzos y un soporte financiero.

Para dar inicio a los estudios en este interesante tema de la corrosión por  $CO_2$  en el flujo “slug”, se ha considerado realizar en esta tesis en primer lugar el diseño, montaje y puesta en operación de la infraestructura necesaria y confiable para desarrollar las pruebas y en segundo lugar el plan de experimentación considerando algunos de los factores presentados en la figura 10.

En la figura 10 se observa que las fases a tener en cuenta en la evaluación de la corrosión en el flujo “slug” serían, una fase acuosa del 1% de NaCl saturada en  $CO_2$ , un aceite refinado y arena sílice de 150  $\mu m$  de diámetro. La concentración del 1% de NaCl y el diámetro de la arena sílice seleccionados, es similar a los que se encuentran en los campos de producción de petróleo. Al ser esta una de las primeras investigaciones en este tema a nivel latinoamericano, y teniendo en cuenta el alcance y las limitaciones operacionales del equipo experimental, se harán más esfuerzos en establecer inicialmente las primeras bases para entender y lograr conocimientos sobre el comportamiento de la corrosión en el flujo “slug” en la fase acuosa con  $CO_2$ , de manera que, solamente se analizará el efecto de un aceite refinado a una concentración del 30% y arena sílice a una concentración del 1%. El equipo de experimentación, conocido como circuito hidrodinámico o “loop” multifásico, en el

diseño previsto en este estudio tendrá limitaciones en los rangos de altas presiones y temperaturas, por lo que los experimentos se fijarán a una sola presión y dos temperaturas. Sin embargo, en la revisión y análisis de la bibliografía se concluyó que existe una buena información sobre el comportamiento de estas dos variables en la corrosión por CO<sub>2</sub>, que puede ser consultada.

Figura 10. Factores considerados a estudiar en la presente tesis.

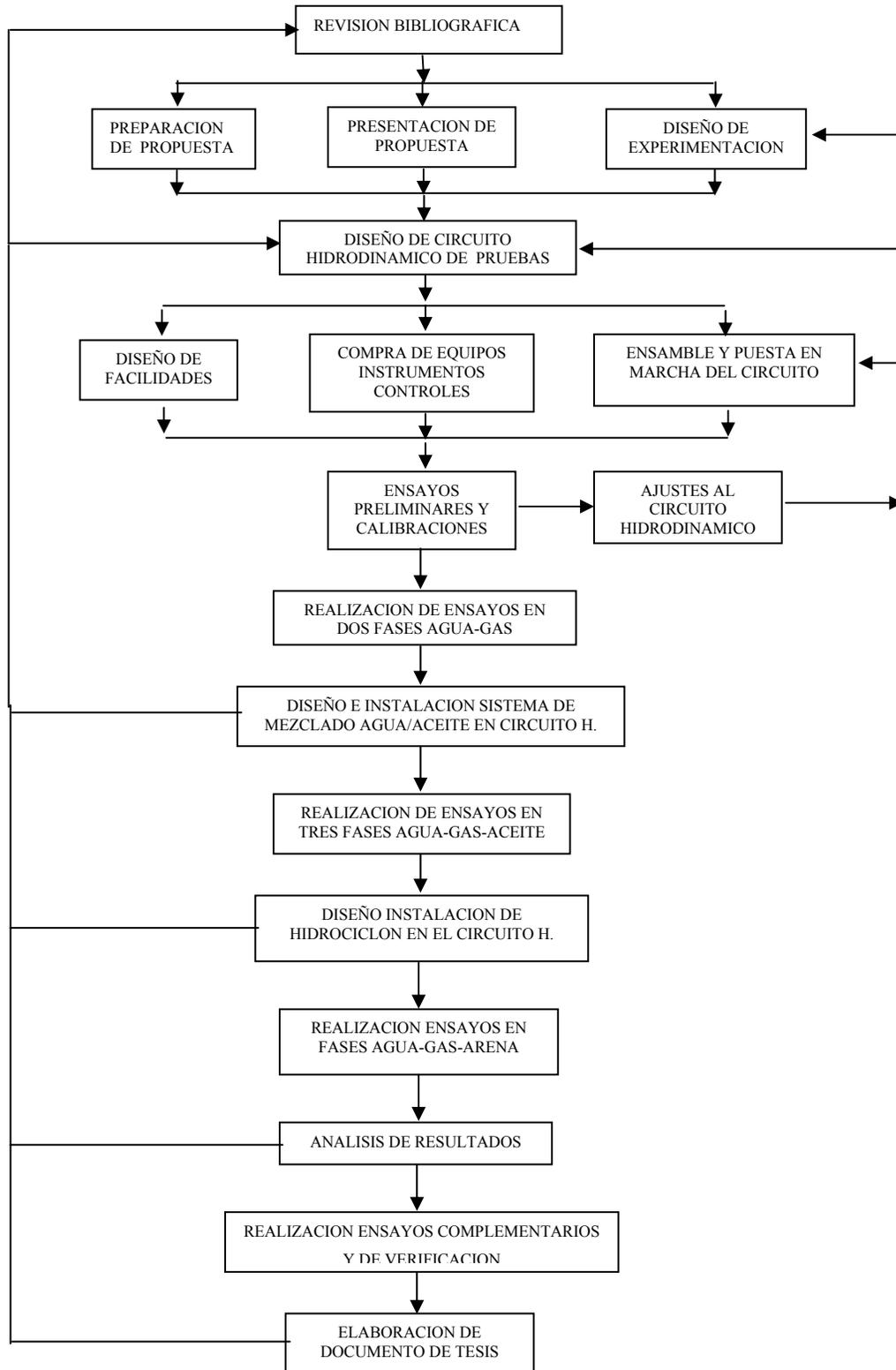


En la bibliografía se encontró un sola fuente de información sobre investigaciones de corrosión en el caso del flujo “slug” en tuberías horizontales y sus autores recomiendan aplicar los resultados de estos estudios en tuberías de grandes diámetros, a través de las cuales se transportan altos volúmenes de fluidos y se forman “slugs” largos de frecuencia hasta de 35 “slugs” por minuto. En esta tesis se trabajará con frecuencias más altas, a bajas velocidades de la fase gaseosa y los resultados serán comparados con los flujos en una fase simple y los publicados en la bibliografía.

Con el propósito de ilustrar sobre la metodología general de esta tesis, en la figura 11 se presenta un bosquejo con el contenido de los pasos seguidos, desde la presentación de la propuesta hasta la elaboración del presente documento.

En este capítulo se presentará en primer lugar todos los detalles concernientes al diseño y puesta en operación del equipo de experimentación, en donde se resalta entre otros el diseño, la construcción y puesta en operación, como producto tangible de esta investigación, de partes esenciales del “loop” como la celda electroquímica, el hidrociclón y el medidor de frecuencias de “slugs”. En segundo lugar se especifican las técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la corrosión cuyas ventajas y desventajas serán discutidas a lo largo del estudio. En tercer lugar se presenta el programa general de experimentación de la tesis dividido en cuatro etapas, detallando los rangos operacionales de la experimentación de trabajo y finalmente se darán los cuadros con los programas escritos en lenguaje “basic”, sobre los modelos hidrodinámicos y correlaciones que serán utilizados y analizados en esta tesis.

Figura 11 Diagrama de flujo esquemático de los pasos de la metodología usada en la Tesis.



## 2.2 EQUIPO DE EXPERIMENTACION

2.2.1 Circuito Hidrodinámico (“Loop”). Para la realización del estudio de la corrosión en flujo multifásico se utilizó un circuito hidrodinámico (loop) diseñado, ensamblado y puesto en marcha, como una actividad clave en esta investigación. En este loop se pudieron obtener velocidades superficiales tanto de la fase líquida como gaseosa hasta de 3 m/s. En su mayoría se construyó en tubería de 5 cm de diámetro en acero inoxidable SS316 con algunas secciones en tubería PVC transparente. Fue dotado de una instrumentación básica consistente en: un medidor de flujo másico Corimass marca Krohne, un viscosímetro y medidor de densidad en línea marca Solartron, registradores de temperatura y medidor de caída de presión marca Honeywell y medidores de flujo de gas de área variable marca Krohne. El material de la instrumentación es totalmente en acero Hastelloy C-276, para evitar cualquier presencia de corrosión que altere las medidas. El diseño fue mejorado por ajuste, hasta lograr condiciones bien controladas durante la experimentación. La primera parte de la experimentación en flujo simple en una sola fase y en flujo tipo “slug” agua-gas, fue utilizada para comprobar la repetibilidad de datos y resultados obtenidos por otros autores. Más adelante, en el capítulo de resultados, se reserva un espacio para mostrar coincidencias y discrepancias con su respectivo análisis.

Un esquema del circuito hidrodinámico se muestra en la figura 12. La bomba principal circulante de la fase líquida, tipo “monopump”, tiene una capacidad de 227 l/m (60 gpm) y está equipada con un reductor y un variador de velocidad, el cual permite controlar el caudal de la fase líquida fijada. Este tipo de bomba permite obtener un flujo continuo, sin un alto grado de turbulencia, que podría causar efectos especialmente cuando se trabaje con emulsiones. La fase gaseosa, CO<sub>2</sub> en este estudio, se suministra desde tanques de alta capacidad de almacenamiento y para su medición se pasa a través de un rotámetro de área variable marca Krohne en material Hastelloy C-276. La temperatura del sistema se controla en el tanque de almacenamiento del fluido mediante un serpentín en acero SS316, por el que circula

vapor de una caldera, ajustando su flujo con una válvula automatizada, controlada por un sistema controlador lógico programable “PLC”, hasta obtener la temperatura deseada en el punto o sección de prueba. La temperatura que puede alcanzar el “loop” cuando se trabaja con secciones de tubería PVC transparente es de 60°C. Cuando el “loop” se ensambla totalmente en tubería metálica se puede trabajar hasta 90°C y una presión de 50 psig.

La instrumentación del circuito hidrodinámico (“loop”), en su mayor parte está acoplada a un sistema controlador lógico programable “PLC”. Además del control de la temperatura el monitoreo de las variables se visualiza y registra en el computador del sistema. El modelo de este controlador lógico programable es un SLC-500 y su marca Allen Bradley.

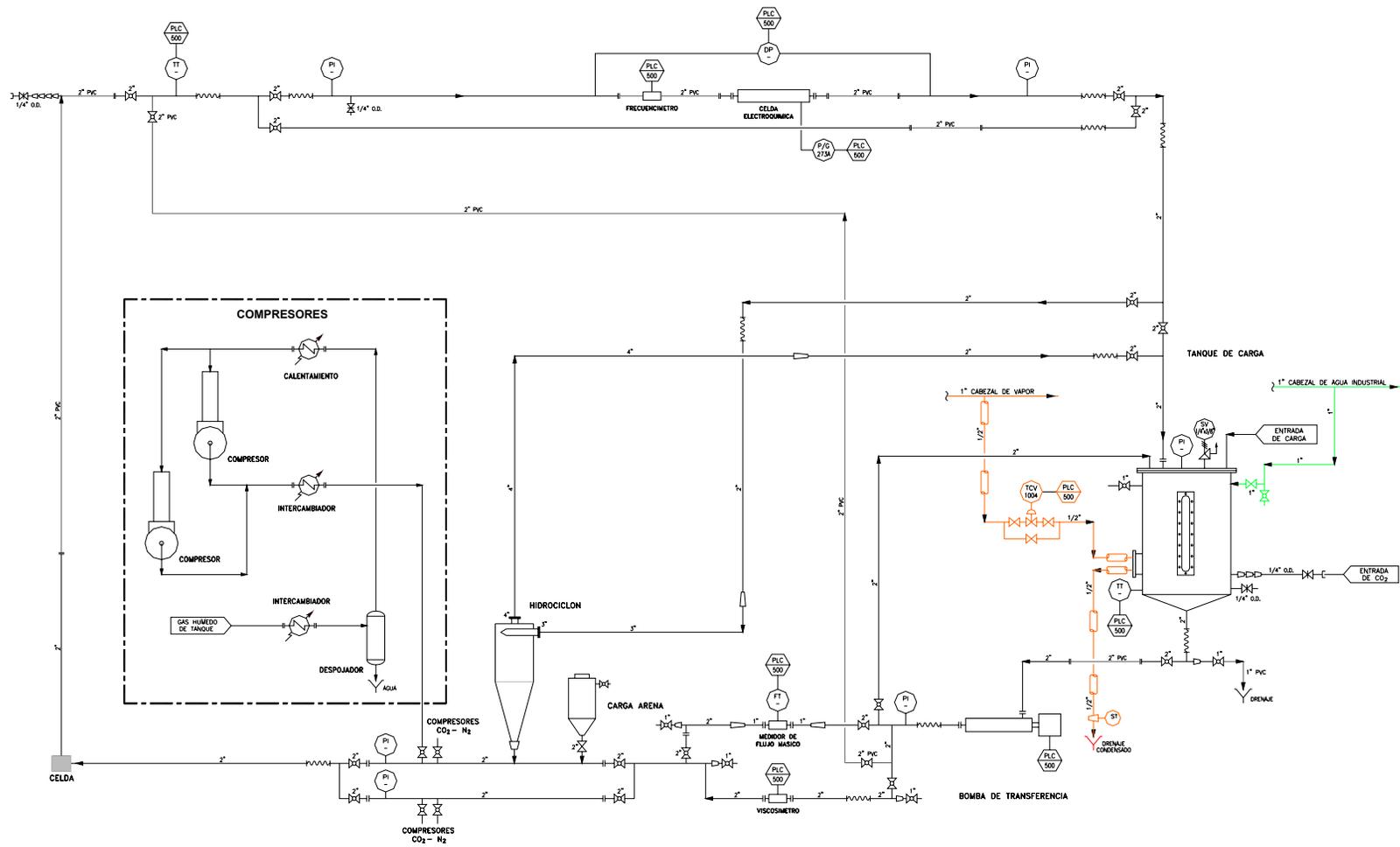
El diseño, la consecución de los fondos para la construcción, la compra de los materiales, accesorios, equipos e instrumentos, así como la puesta en marcha del circuito hidrodinámico, fueron actividades que formaron parte fundamental de este trabajo de investigación. La puesta en marcha del circuito hidrodinámico necesitó de un gran número de pruebas que se realizaron utilizando inicialmente agua y aire como fluidos. La eliminación de la vibración del sistema, y de las fugas consumieron la mayor parte del tiempo de ajuste del sistema.

Para llegar a la concepción final del circuito hidrodinámico, hubo necesidad de construir inicialmente otros circuitos en tubería plástica transparente, de menor diámetro y tamaño. En ellos se pudieron ensayar previamente algunos prototipos de celdas electroquímicas, bombas, medidores de flujo líquido y gaseoso, y el medidor de frecuencia de los “slugs”. Por ejemplo se pudo observar que las bombas centrífugas producían alta turbulencia y podrían también alterar las mezclas de las fases aceite agua. También se observó que las bombas de diafragma neumáticas producen flujo en pulsos. Se probaron algunos medidores de flujo de turbina pero tuvieron restricciones en cuanto a las fases a medir, necesitando filtros para detener

sólidos en el fluido. Cuando se probaron los reguladores del CO<sub>2</sub> gaseoso se observó la necesidad de instalar reguladores con sistemas de calentamiento para evitar el congelamiento y formación de hielo y a la vez garantizar la temperatura a la cual fueron calibrados los medidores de flujo del gas de área variable.

2.2.2 Celda de ensayos y técnicas electroquímicas. Fue necesario diseñar y construir una celda electroquímica propia para el desarrollo de los ensayos de esta tesis. Esta celda se enlazó con el equipo electroquímico Potenciostato/Galvanostato computarizado y se obtuvieron en ella las velocidades de corrosión de los experimentos. Dentro de la celda se localizaron los electrodos que permitieron registrar las medidas de las velocidades de corrosión del sistema. Un bosquejo y una fotografía se puede observar en las figuras 13 y 14. La celda se compone principalmente de dos partes que se pueden acoplar con tornillos; su longitud total es de 50 cm y tiene 12 cm de ancho por 8 cm de alto. El cuerpo se ha fabricado en polipropileno reforzado con fibra de vidrio, lo cual garantiza en primer lugar que se tenga un material inerte resistente al medio corrosivo y en segundo lugar que posea buenas propiedades mecánicas. El diámetro interior conserva el mismo diámetro de la tubería de 5 cm. Para acoplarla al circuito posee roscas en sus extremos. Los electrodos de trabajo, auxiliar y de referencia se fijaron en la celda con resinas epóxicas y poseen terminales eléctricos para enlazarse al Potenciostato/Galvanostato. Los electrodos de trabajo, en su cara expuesta al medio corrosivo, conservan la curvatura del diámetro interior de la tubería y para ello se cortaron directamente de tuberías de acero al carbono SAE 1020; su preparación superficial se ha realizado de tal manera que conservan alineadamente el diámetro interior de la tubería, evitando cualquier resalte posible. Los electrodos de referencia y auxiliar se fabricaron en acero inoxidable SS 316 y se ensamblaron y prepararon de la misma manera que el electrodo de trabajo.

Figura 12. Bosquejo del Circuito Hidrodinámico de pruebas.



Antes de llegar al prototipo final de la celda electroquímica se realizaron pruebas preliminares con otros modelos de celdas. Estos ensayos permitieron seleccionar el material del cuerpo de la celda más económico y de mejor resistencia mecánica; se pudo seleccionar la resina de menor porosidad, mejor adherencia al sustrato metálico, resistencia química, tiempo de secado y remoción para el ensamble de los electrodos. Inicialmente se diseñó y probó un sistema de electrodo de referencia de plata/cloruro de plata para acoplar a la celda pero requiere mejoramientos para evitar que el gas de la fase gaseosa penetre en el electrodo e interfiera con las lecturas.

Figura 13 Diagrama esquemático de la celda electroquímica diseñada para medidas de la velocidad de corrosión. A y C son los electrodos auxiliar y de referencia y B es el electrodo de trabajo de 8 cm de longitud.

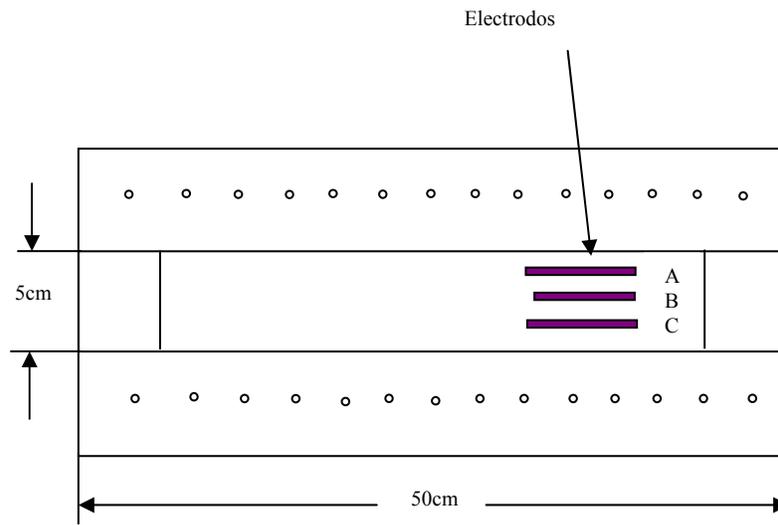
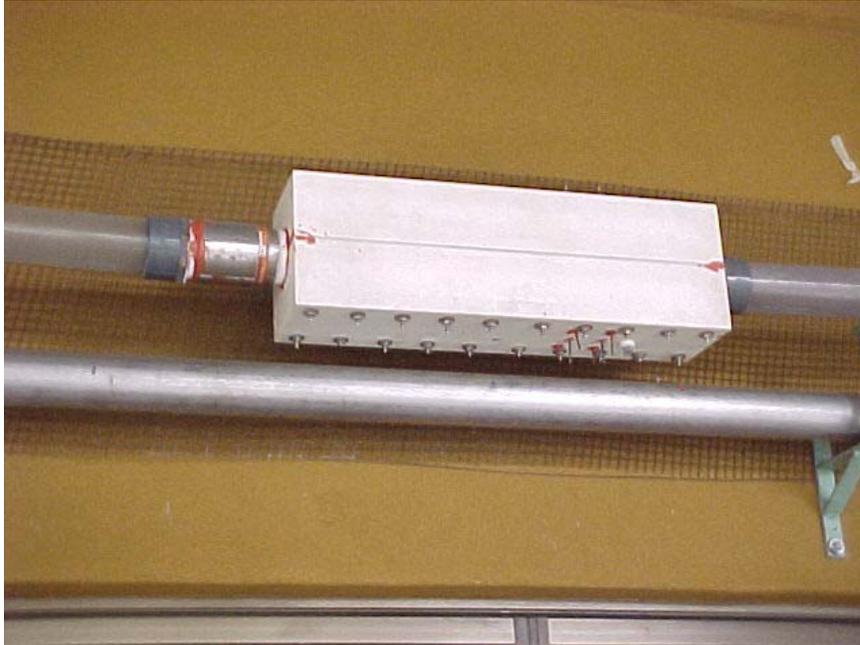


Figura14. Fotografía de la celda electroquímica instalada en el circuito de prueba.



Al igual que la celda de ensayos, el electrodo de trabajo requirió de un diseño previo en su geometría, con el propósito de obtener los resultados experimentales lo más cercanos posibles a la realidad de una tubería en campo. El diseño se basó en los estudios de Van Shaw<sup>64</sup> (1963), que consistieron en la selección de la longitud adecuada de un electrodo de tal manera que se permita la formación completa de las capas hidrodinámicas límite y de transferencia de masa. V. Shaw<sup>64</sup> argumenta que los electrodos muy cortos presentan altos valores de los coeficientes de transferencia de masa y por lo tanto una corrosión más alta que la real. En la figura 15 se puede observar, aplicando la ecuación de V. Shaw<sup>64</sup>, cómo varía el coeficiente de transferencia de masa con la longitud del electrodo, en diferentes situaciones de esfuerzos de corte. Esta gráfica se ha construido con los datos de las propiedades de un sistema: agua con el 1% NaCl saturada con CO<sub>2</sub>, y velocidades del fluido de 0.25, 0.55, 1.18, 1.75 y 2.25 m/s. La ecuación de Van Shaw<sup>64</sup> utilizada es la siguiente,

$$K = 0.81 \left( \frac{\tau}{D} \right)^{1/3} \left( \frac{V_C}{L} \right)^{1/3} Sc^{-2/3} \quad (45)$$

Siendo,

$K$  = coeficiente de transferencia de masa (m/s)

$\tau$  = esfuerzo de corte (Pa)

$D$  = densidad del fluido, 998 (Kg/m<sup>3</sup>)

$V_C$  = viscosidad cinemática, 1,002E-06 (m<sup>2</sup>/s)

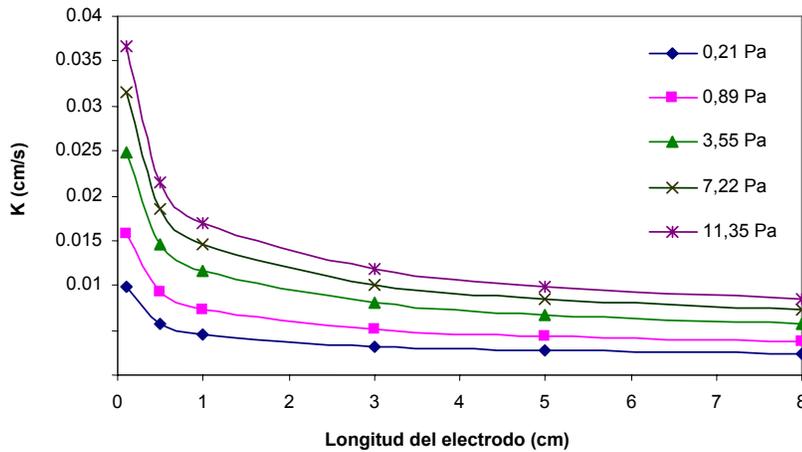
$L$  = longitud del electrodo (m)

$\mu$  = viscosidad, 0,001 (kg/ms)

$D_{CO_2}$  = coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub>, 2,86E-09 (m<sup>2</sup>/s)

$Sc$  = número de Schmidt,  $V_C / D_{CO_2} = 3,51E+02$

Figura 15. Curvas de la variación del coeficiente K con la longitud del electrodo, obtenidas con la ecuación de Van Shaw<sup>64</sup>.



Como se observa en la figura 15, una longitud del electrodo de 8 cm. permite la obtención de un valor del coeficiente de transferencia de masa estable. Por lo tanto,

teniendo en cuenta este resultado, se diseñaron los electrodos de trabajo de esta investigación.

Tres técnicas electroquímicas fueron utilizadas como apoyo en la obtención de los resultados de la tesis. La primera de ellas fue la técnica de resistencia a la polarización lineal, RPL, utilizada básicamente para calcular las velocidades de corrosión de todos los ensayos. La técnica consiste básicamente en aplicar sobre el electrodo de trabajo un pequeño voltaje de  $\pm 20$  mv a una velocidad de barrido de 0,166 mV/s, obteniéndose una respuesta de variación de corriente. La relación voltaje aplicado/corriente se conoce como la resistencia a la polarización. Stern – Geary estableció la siguiente ecuación para calcular la corriente de corrosión con la cual se encontró la velocidad de corrosión.

$$i_{cor} = \frac{B}{Rp} \quad (46)$$

Siendo  $i_{cor}$  la corriente de corrosión,  $B$  la constante de Stern – Geary y  $Rp$  la resistencia a la polarización lineal. La constante  $B$  puede ser calculada de dos maneras. Por las pendientes de Taffel anódica y catódica evaluadas por técnicas electroquímicas o por una técnica gravimétrica de pérdida de peso de un electrodo. Para este caso de la tesis se asumió un valor de  $B = 13$  como lo propusieron en sus estudios algunos autores como L. Gray<sup>1</sup>, Waard y Milliams<sup>10</sup>, G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup> y como fue verificado experimentalmente en esta tesis, mediante pruebas gravimétricas en un cilindro rotatorio con una solución acuosa saturada con CO<sub>2</sub>, a una concentración del 1% de NaCl y durante un periodo de 50 horas. Una vez conocidos los valores de  $Rp$  de los ensayos y de la constante  $B$  de Stern – Geary, se calcula el valor de la corriente de corrosión  $i_{cor}$  por la ecuación (46). Esta corriente se introducirá luego en una ecuación conocida en la electroquímica como la ecuación de Faraday para el cálculo de la velocidad de corrosión. La siguiente es la ecuación de Faraday:

$$V_{cor} = 0.1288 \frac{i_{cor}}{\rho} P_{eq} \quad (47)$$

Siendo  $V_{cor}$  la velocidad de corrosión en mm/año,  $i_{cor}$  la densidad de corriente de corrosión en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $P_{eq}$  el peso equivalente del acero (28 g),  $\rho$  la densidad del acero ( $7,86 \text{ g}/\text{cm}^3$ ). Una razón muy importante para seleccionar esta técnica RPL, es su característica no destructiva de la superficie que se está analizando en lo que respecta a la velocidad de corrosión, permitiendo con ello registrar un gran número de datos continuos, por tiempos largos y sin causar alteración significativa en las reacciones electroquímicas que estarían ocurriendo en el electrodo de trabajo en la interfase metal – solución.

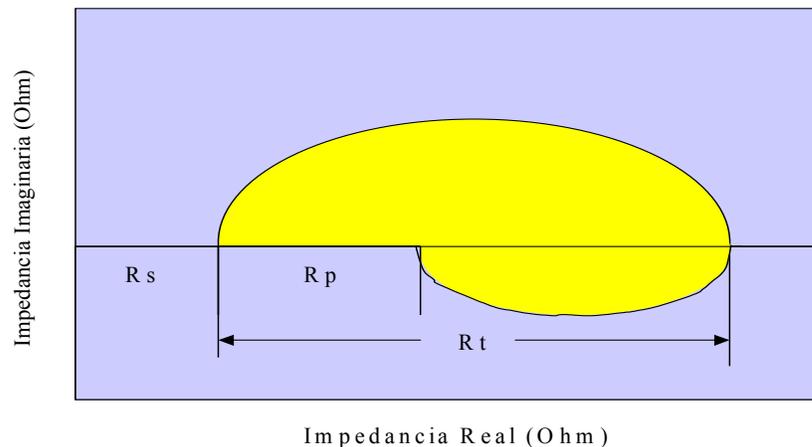
La segunda técnica electroquímica utilizada en esta tesis ha sido la potenciodinámica. La técnica consiste en aplicar un potencial de  $\pm 300 \text{ mV}$  a una velocidad de barrido de  $0,300 \text{ mV}/\text{s}$ , obteniéndose una respuesta de variación de la corriente. Los datos del voltaje aplicado y de la corriente resultante se grafican en un diagrama x-y. El diagrama presenta una curva anódica, hacia potenciales positivos y otra catódica hacia potenciales negativos. La forma de las curvas permite analizar el comportamiento de la corrosión del electrodo y en este caso en particular, se podrá en primer lugar analizar la curva catódica característica de un proceso de difusión de especies corrosivas y en segundo lugar se podrá obtener el valor de la corriente catódica limitante de este proceso. La información obtenida de esta técnica será utilizada en esta tesis para proponer un mecanismo de las reacciones catódicas que ocurren en la corrosión por el  $\text{CO}_2$ .

La tercera técnica electroquímica utilizada en el desarrollo de esta tesis ha sido la espectroscopia de impedancias, EIS. Los resultados obtenidos mediante esta técnica ayudarán a analizar también los mecanismos de las reacciones catódicas en la corrosión por  $\text{CO}_2$ . En los mecanismos propuestos por algunos autores, se ha mencionado la adsorción en la superficie del metal de compuestos como el protón  $\text{H}^+$

o el ácido carbónico  $H_2CO_3$ . Esta técnica permitirá analizar este comportamiento. Por otra parte no existe en la bibliografía un acuerdo de cómo aplicar la técnica EIS en el cálculo de las velocidades de corrosión. En un diagrama de Nyquist como el que se observa en la figura 16, que se obtiene en una evaluación con la técnica EIS, se muestran tres resistencias. La resistencia  $R_s$ , como la resistencia en ohmios de la solución, la resistencia a la polarización lineal  $R_p$  y la resistencia  $R_t$  de la transferencia de carga. En este caso específico, de la presencia de tres resistencias, no existe un acuerdo entre los autores en la bibliografía de cual resistencia seleccionar entre  $R_p$  y  $R_t$  para calcular la velocidad de corrosión. Por lo tanto en esta tesis se analizará la respuesta de la técnica EIS con la técnica RPL para dar un concepto sobre el uso de estas técnicas electroquímicas en los estudios de la corrosión por  $CO_2$ . Finalmente, la técnica EIS podrá dar luces sobre la existencia de películas de  $FeCO_3$  que se pudieran depositar en el metal, si llegasen a existir cantidades suficientes de hierro para formarlas durante los ensayos de la experimentación.

En la bibliografía existe una información más amplia sobre las técnicas electroquímicas aplicadas a los estudios de corrosión, si se desea conocer más sobre ellas.

Figura 16. Diagrama de Impedancias de Nyquist indicando las diferentes resistencias de la solución,  $R_s$ , de polarización,  $R_p$  y de transferencia de carga  $R_t$ .



2.2.3 Hidrociclón. El objetivo del diseño y montaje de este dispositivo fue el de buscar la separación de la mayor cantidad de arena, para mantenerla circulando en el fluido del circuito hidrodinámico, sin que llegara al tanque ni entrara a la bomba. Las principales ecuaciones utilizadas para el diseño del hidrociclón se dan a continuación.

Ecuaciones de Svarovsky<sup>65</sup>,

$$D_c^{(4+n_p)} = \left(\frac{4Q}{\pi}\right)^{2+n_p} \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{n_p} \frac{K_p \cdot \rho}{2 \cdot \Delta p} \quad (48)$$

$$x_{50}^2 = Stk_{50} \cdot Eu \frac{36 \rho \mu Q}{\pi \Delta \rho \Delta p D_c} \quad (49)$$

Donde:

$D_c$  = Diámetro de la sección cilíndrica o diámetro mayor del ciclón, [m].

$Q$  = Caudal de alimentación del ciclón, [m<sup>3</sup>/s]

$\rho$  = Densidad de la fase acuosa, [kg/m<sup>3</sup>]

$\mu$  = Viscosidad de la fase acuosa, [Ns/m<sup>2</sup>]

$\Delta p$  = Caída de presión entre la alimentación y el rebosadero del hidrociclón, [Pa].

$x_{50}$  = Tamaño de partícula con respecto a la cual, un determinado diseño de hidrociclón tiene una eficiencia de separación del 50%, [m]

$\Delta \rho$  = Diferencia de densidad entre la fase acuosa y las partículas sólidas, [kg/m<sup>3</sup>]

$n_p$  = parámetro de escalamiento, 0.3748, (tabla 6.1, p. 176, Svarovsky)

$K_p$  = parámetro de escalamiento, 24.38, (tabla 6.1, p. 176, Svarovsky)

$Stk_{50}Eu$  = parámetro de escalamiento, 0.0611, (tabla 6.1, p. 176, Svarovsky)

Para los cálculos del diseño del hidrociclón se utilizaron los siguientes datos de las propiedades del fluido, caudal, y temperatura de trabajo:

Tabla 4. Datos para el diseño del hidrociclón.

Parámetro	Valor	Unidades
Flujo volumétrico de agua	0.0034	m <sup>3</sup> /s
Temperatura promedio de operación	50	°C
Densidad del agua	988.14	kg/m <sup>3</sup>
Viscosidad del agua	5.5x10 <sup>-4</sup>	Ns/m <sup>2</sup>
Tamaño de partículas sólidas	150	μm
Densidad de partículas sólidas	2600	kg/m <sup>3</sup>

Fue necesario un proceso iterativo, suministrando inicialmente en la ecuación (48) un valor supuesto del diámetro del hidrociclón  $D_C$ , obteniendo como respuesta diferentes valores de caída de presión,  $\Delta p$ . El valor de  $\Delta p$  se introdujo luego en la ecuación (49) obteniendo el valor del término  $X_{50}$ . Se consideró que debía existir una buena relación en cuanto a la caída de presión y la eficiencia de separación en el hidrociclón. Para conocer sobre la eficiencia del ciclón se utilizó una correlación de Yoshioka y de Hotta<sup>66</sup> (1955), quienes se basaron en distribuciones estadísticas para obtener la expresión que se representa a continuación,

$$E = 100 \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{d}{x_{50}} - 0.115\right)^3} \right) \quad (50)$$

Siendo:

$E$  = Eficiencia del hidrociclón para separar cualquier partícula de diámetro  $d$ , [%]

$d$  = Diámetro de la partícula seleccionada, en micras. [ $\mu\text{m}$ ]

$x_{50}$  = Diámetro de la partícula con eficiencia del 50%, en micras. [ $\mu\text{m}$ ]

Introduciendo valores en la ecuación anterior de Yoshioka y Hotta<sup>66</sup>, se encontró el valor del parámetro  $x_{50}$  que debe lograr el hidrociclón, en función de la eficiencia de

separación referida al tamaño de partícula específico del presente diseño de 150 $\mu\text{m}$  de diámetro. Los resultados obtenidos se observan en la tabla 5.

Con los resultados de la solución simultánea de las ecuaciones (48), (49) y (50), se ha elaborado la tabla 6, de la cual se puede extraer el valor más conveniente del diámetro  $D_c$ , que debe mantener una relación conveniente entre la caída de presión dentro del hidrociclón y la eficiencia de separación para las partículas de arena de diámetro 150 $\mu\text{m}$ .

De la tabla 6 se puede observar que se obtienen eficiencias del 100% en diámetros del hidrociclón por debajo de 35 cm. Con base en lo anterior se seleccionó finalmente un diámetro de 25 cm, teniendo en cuenta también que la caída de presión no sobrepasara un valor de 0.10 MPa.

Tabla 5. Eficiencia de separación del hidrociclón.

<b><math>E_{150\mu\text{m}}</math> (%)</b>	<b><math>X_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
85	110
90	104
95	96
96	94
97	91,7
98	88,7
99	84,3
99,98	69,53
99,99	67,83
99,999...	48
100	47,4

Tabla 6. Relación del diámetro del hidrociclón con la caída de presión,  $x_{50}$  y la eficiencia.

$D_c$ (m)	$\Delta p$ (Pa / psi)	$x_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_{150\mu\text{m}}$ (%)
0,35	640 / 0,093	60	99,994
0,30	1257 / 0,182	46,3	100
0,25	2791 / 0,4	34	100
0,20	7408 / 1,07	23,3	100
0,15	26081 / 3,78	14,3	100

Finalmente, se tomaron de la bibliografía dos tablas que combinadas, permitieron la obtención de todas las dimensiones del hidrociclón,

Tabla 7. Proporciones geométricas del Hidrociclón, referencia Svarovsky<sup>65</sup> (1981)

	<b>Proporción geométrica</b>				
	$D_i/D_c$	$D_o/D_c$	$l/D_c$	$L/D_c$	$\theta$ (°)
Valor	0,28	0.34	0.4	5	20
$D_c$ = Diámetro de la sección Cilíndrica o diámetro mayor $D_i$ = Diámetro interno de la línea de alimentación			$D_o$ = Diámetro del rebosadero $l$ = Longitud de la sección cilíndrica $L$ = Longitud total $\theta$ = Angulo de la sección cónica		

Tabla 8. Proporciones geométricas del Hidrociclón, referencia Angarita<sup>67</sup> (1980)

<b>Parámetro</b>	<b><math>D_u / D_c</math></b>	<b><math>l / D_c</math></b>	<b><math>l_b / D_c</math></b>	<b><math>OD / D_o</math></b>
<b>Valor</b>	15	[2/3 - 2]	[0.5 - 1]	5/4
Donde: $D_u$ = Diámetro del vértice $l_b$ = Longitud del buscador de remolino OD = Diámetro externo del buscador de remolino				

En la tabla 9 y en las figuras 17 y 18 se presenta el diseño final del hidrociclón, con sus dimensiones, el cual se instaló en el circuito hidrodinámico para los experimentos de esta investigación.

Tabla 9. Dimensiones finales del Hidrociclón correspondientes a la figura 17.

<b>Dimensión</b>	<b><math>D_c</math></b>	<b><math>D_i</math></b>	<b><math>D_o</math></b>	<b><math>D_u</math></b>	<b>OD</b>	<b>L</b>	<b><math>l_b</math></b>	<b>L</b>
<b>Valor (cm)</b>	25	7	8,5	1,66	10	20	50	131,56

Figura 17 Diagrama del hidrociclón diseñado para la experimentación con arena en la tesis.

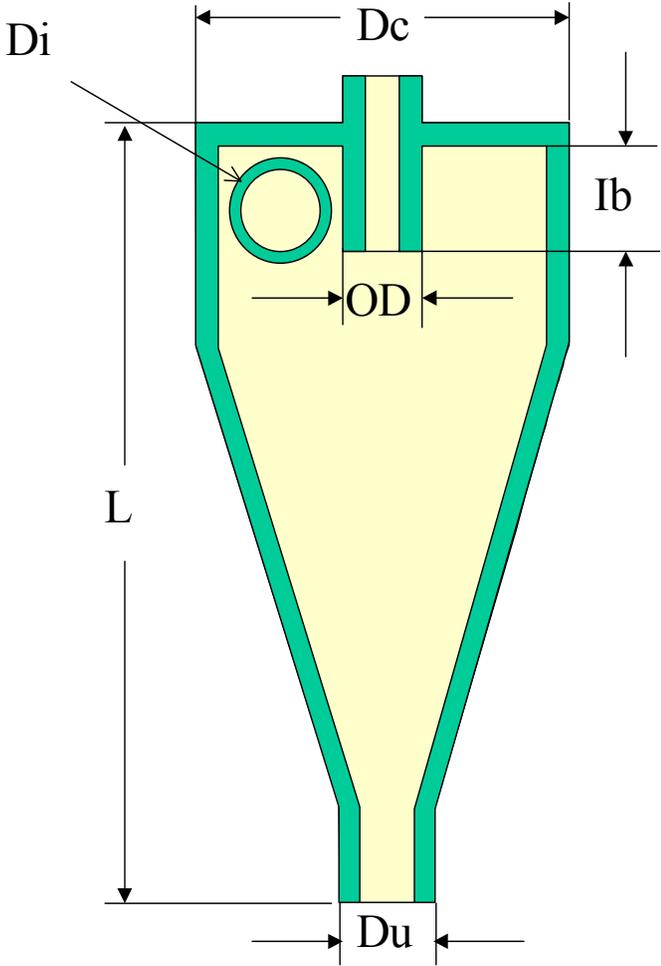


Figura 18. Fotografía del hidrociclón instalado en el circuito hidrodinámico de pruebas.

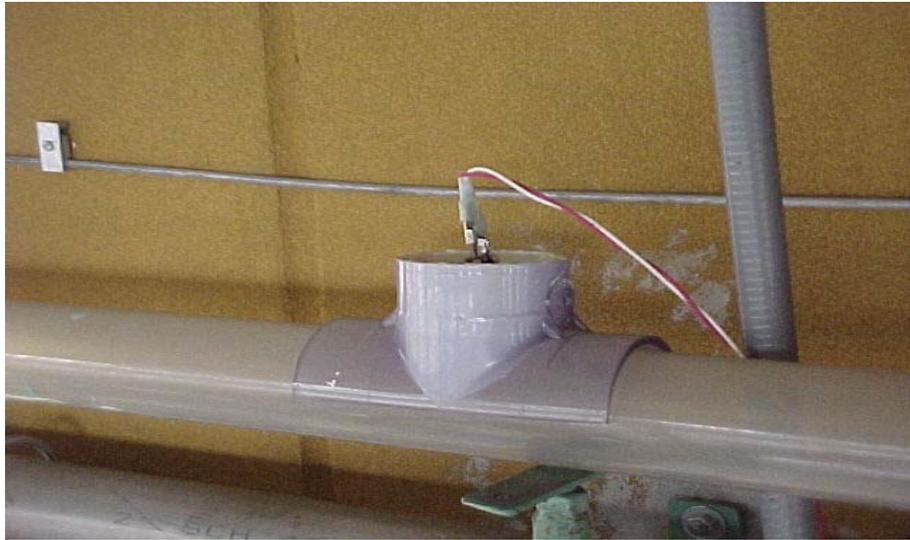


2.2.4 Medidor de Frecuencias de “slug”. La frecuencia de los “slug”, como se mencionó anteriormente, es una característica que depende de la velocidad de las fases, tanto líquida como gaseosa, presentes en la sección de la tubería horizontal de 5 cm de diámetro del circuito hidrodinámico de pruebas. Durante la fase experimental, la frecuencia de los “slug” se pudo medir mediante un pequeño dispositivo diseñado, construido y ensamblado especialmente para este trabajo, en la parte superior de la sección de prueba de la tubería, como se puede observar en la figura 19.

El medidor de frecuencias de “slug”, consiste básicamente de dos electrodos de 1 mm de diámetro, separados entre sí 7 mm, aislados con un compuesto epóxico, colocados paralelamente en la parte superior y dentro de la tubería, los cuales cierran un circuito eléctrico al pasar la cabeza del “slug”, emitiendo una señal que es registrada en un

módulo lógico, LOGO 230 RC marca Siemens, como se puede observar en la figura 20.

Figura 19. Dispositivo medidor de frecuencias de “slug”, localizado en la parte superior de la tubería horizontal de 5 cm de diámetro.

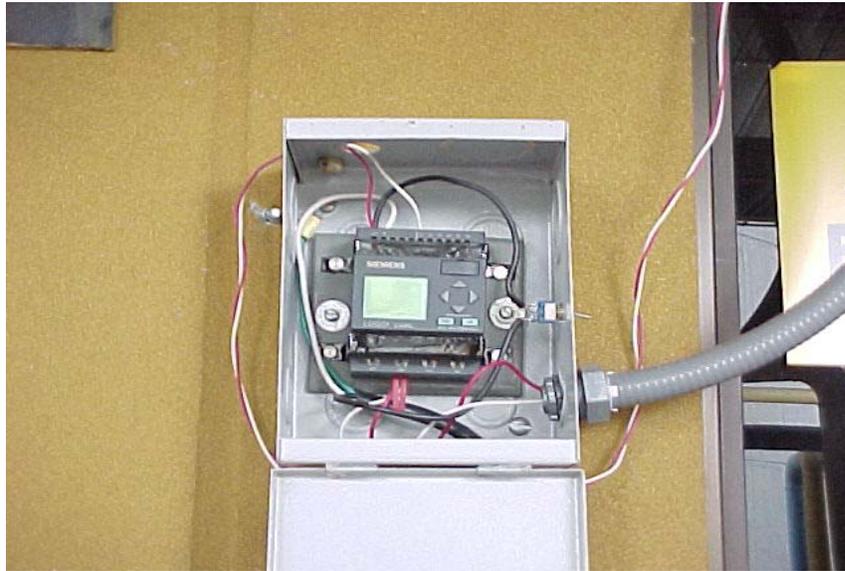


Para llegar al prototipo final del medidor de frecuencias se realizaron ensayos previos con otros diseños, variando la profundidad, separación y espesor de los electrodos de platino. Por medio de mediciones visuales en la tubería transparente del circuito hidrodinámico se seleccionó el mejor diseño teniendo en cuenta también el rango de las frecuencias a medir. El material de recubrimiento y sellado de los electrodos también es importante y en este caso se utilizó un compuesto epóxico de una marca nacional.

El medidor de frecuencias del “slug” tiene la capacidad de contar y almacenar el número de veces que pasa la cabeza del “slug” por un punto fijo (tal como el electrodo de acero al carbono sobre el cual se mide la velocidad de corrosión), en una unidad de tiempo en minutos o segundos. Las medidas obtenidas experimentalmente de la frecuencia de los “slugs” permitieron, además de caracterizarlo, analizar y

evaluar las correlaciones mencionadas en la revisión bibliográfica, párrafo 1.3.7, como se presentará más adelante en el capítulo de resultados.

Figura 20. Modulo registrador de las frecuencias del “slug”.



### 2.3. METODOLOGIA DE EXPERIMENTACION

Para definir los rangos de trabajo de los parámetros de los ensayos a realizar, una vez construido el “loop” multifásico se procedió a verificar las capacidades de los flujos de las fases líquida y gaseosa en función de la variación de las presiones y temperaturas, teniendo siempre presente el estar ubicados en el patrón de flujo “slug”. De igual manera se analizaron los datos de las caídas de presión, los esfuerzos de corte, los números adimensionales como el número Reynold, Sherwood y fueron comparados con los datos obtenidos por las ecuaciones presentadas en la bibliografía, como se podrá observar mas adelante en el capítulo de los resultados.

El campo de experimentación de esta tesis se desarrolló en cuatro etapas, iniciando con los estudios de la corrosión en flujo de una sola fase acuosa, siguiendo con la propuesta de un mecanismo de la corrosión por CO<sub>2</sub>, la evaluación de la corrosión en el flujo “slug”, el análisis del efecto de la presencia de un aceite refinado y los sólidos hasta llegar finalmente a proponer una correlación matemática ajustada a los resultados obtenidos en la experimentación. En la figura 21 se presenta un bosquejo de las etapas a desarrollar, que serán explicadas a continuación.

2.3.1 I etapa experimental, flujo simple. Se considera el flujo simple en esta etapa, como una sola fase líquida de agua destilada, con una concentración del 1% de NaCl saturada con CO<sub>2</sub> gaseoso, fluyendo completamente por la tubería del “loop” multifásico. Las actividades previas de la preparación de los equipos, la celda electroquímica y las experimentales se describen a continuación:

Procedimiento de preparación previa del equipo y de la celda:

- Limpieza del circuito hidrodinámico de pruebas con agua destilada.
- Burbujeo en el tanque de separación, del agua destilada salina del 1% de NaCl con CO<sub>2</sub> durante un tiempo de 12 horas.
- Preparación de la celda electroquímica, siguiendo la Norma ASTM G-1, puliendo los electrodos de trabajo, auxiliar y de referencia hasta un grado 600 de papel esmeril. Alineación de los electrodos con el diámetro interno de la celda, evitando la presencia de escalones o resaltes, que pudieran inducir a una corrosión acelerada en los bordes.

Procedimiento de ensayos:

- Ajuste de los parámetros de ensayo como la velocidad del fluido, la temperatura y presión de acuerdo a las condiciones de cada ensayo.

- Conexión de la celda electroquímica al Potenciostato / Galvanostato EG&G Princeton M-273-A e inicio de la toma de las mediciones electroquímicas.
- Toma de datos de resistencia a la polarización, corrientes de corrosión, velocidades de corrosión, corrientes limitantes catódicas y resistencias de la solución, mediante las técnicas electroquímicas de corriente directa de polarización lineal, Taffel y espectroscopia de impedancias. El tiempo considerado para cada ensayo fue de 10 horas.
- Monitoreo mediante la técnica colorimétrica de la concentración del CO<sub>2</sub> y del oxígeno disuelto en el agua. Mediante la técnica de absorción atómica el hierro disuelto y los cloruros.
- Registro de manera continua, mediante la instrumentación del circuito hidrodinámico, de la presión, temperatura, densidad, viscosidad del fluido, la caída de presión en 10 m de la sección de prueba y la velocidad del fluido.

Actividades experimentales desarrolladas:

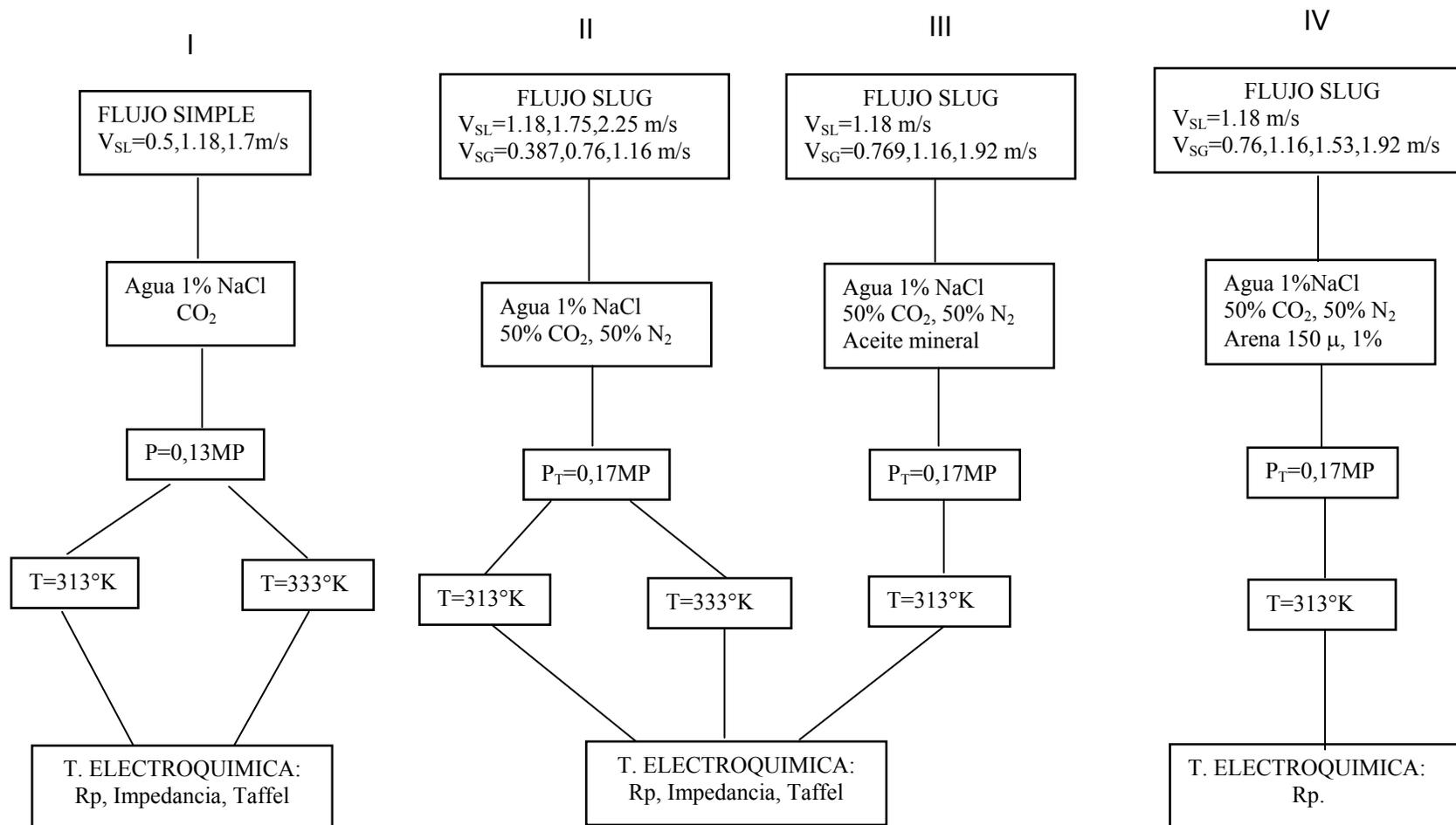
- Medición de la velocidad de corrosión de un electrodo de acero al carbono SAE 1020, a diferentes velocidades del fluido de 0, 0.55, 1.18, 1.75 y 2.25 m/s. La temperatura se fijó en 313°K (40°C) y la presión en 0.1344 Mpa (5 psig). La información obtenida permitió analizar el comportamiento de la velocidad de corrosión con el movimiento del fluido.
- Medición de la velocidad de corrosión de un electrodo de acero al carbono SAE 1020, a las mismas velocidades del fluido anterior, pero cambiando la temperatura a 333°K (60°C). Con esta información se analizó el comportamiento de la velocidad de corrosión con el cambio de la temperatura.
- Corridas de curvas Taffel, para obtener las corrientes límites catódicas y analizar su variación con la velocidad del fluido.
- Cálculos mediante correlaciones de la bibliografía, de coeficientes de transferencia de masa, números adimensionales de Reynolds, Sherwood,

Schmidt, coeficientes de fricción y esfuerzos de corte para obtener y analizar las corrientes de difusión de las especies  $H^+$  y  $H_2CO_3$ .

- Análisis y propuesta de un mecanismo de las reacciones catódicas en la corrosión por  $CO_2$ , tomando como base los resultados de la experimentación de esta etapa.
- Ensayos aplicando la técnica electroquímica de espectroscopia de impedancias, con el propósito de: verificar el comportamiento inductivo del sistema característico de soluciones acuosas con  $CO_2$ , analizar la tendencia a la formación de películas en la superficie de los electrodos y medir los valores de la resistencia óhmica de la solución y de la resistencia a la polarización lineal. Este último resultado se comparará con el obtenido por la técnica electroquímica de corriente directa de polarización lineal.

El viscosímetro, el medidor de flujo másico, los medidores de área variable de flujo de gas, registradores de presión y temperaturas se calibraron bajo los procedimientos y normas de los laboratorios del ICP acreditados por la Superintendencia de Industria y Comercio. Las medidas del  $CO_2$  y del  $O_2$ , se realizaron por técnicas colorimétricas mediante los tubos fabricados por la empresa CHEMetrics, y el pH con un equipo marca Check M 90, calibrado diariamente antes de iniciar las medidas. Las medidas del frecuencímetro se chequearon previamente en forma visual en la sección transparente de la tubería.

Figura 21 Diagrama de la experimentación, desarrollado en cuatro etapas.



2.3.2 II etapa experimental, flujo “slug”, agua destilada del 1% NaCl, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Esta etapa consistió principalmente en el análisis de la corrosión en el flujo multifásico tipo “slug”, observando la variación de sus características en función del cambio de la frecuencia. Para conocer sobre los parámetros que caracterizan los “slugs”, se tomaron de la bibliografía algunas de las ecuaciones que fueron presentadas en el párrafo 1.3 y se resolvieron mediante un programa en lenguaje basic y hojas de cálculo en excel. En esta etapa también se analizó el comportamiento del circuito hidrodinámico de pruebas, comparando datos experimentales como la caída de presión, la longitud y frecuencia de los “slugs”, con los resultados obtenidos por cálculos teóricos y de correlaciones de la bibliografía.

La fase líquida para las pruebas se preparó con agua destilada y NaCl a una concentración del 1% y la fase gaseosa fue formada por una mezcla equimolar de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Los procedimientos de preparación de los equipos, las celdas y los ensayos fueron idénticos a los realizados en la etapa anterior. Las actividades experimentales desarrolladas fueron las siguientes:

- Construcción de un mapa de regiones de flujo, basados en el modelo de O. Shoham<sup>54</sup>, suministrando como datos de entrada las propiedades físico mecánicas de las fases. En este mapa se señalaron las velocidades de la fase líquida y gaseosa verificando que el flujo multifásico a estudiar correspondía al flujo “slug”.
- Construcción de un programa en lenguaje “basic” para resolver las ecuaciones que determinan las características del “slug”, basados en la revisión de la información suministrada en la bibliografía por Dukler y Hubbard<sup>51</sup>, Gregory Nicholson y Asís<sup>56</sup>, Hill y Wood<sup>70</sup>. Como se presenta en el cuadro 1 del anexo, el programa calcula las longitudes y las velocidades de las partes que componen el “slug”, así como las caídas de presión aceleracional y por el efecto de la fricción. De los resultados obtenidos se pudo analizar cómo el

modelo seleccionado se ajusta a los datos experimentales también obtenidos en el circuito de pruebas hidrodinámico.

- Selección de la bibliografía de algunas correlaciones de las más conocidas usadas para el cálculo teórico de la frecuencia del “slug”. Estas correlaciones fueron escritas en lenguaje “basic” para su solución y son presentadas en los cuadros numerados del 2 al 8 del anexo. Todas estas correlaciones de la bibliografía fueron propuestas basados en formulas empíricas y experimentos en tuberías de diferentes diámetros, horizontales o inclinadas, con diferentes medios, a diferentes presiones y temperaturas y velocidades de las fases. Es una parte muy importante de esta tesis reconocer cuál de las correlaciones seleccionadas de la bibliografía se ajusta mejor al caso de este estudio, de manera que se pueda proponer al final una ecuación o procedimiento teórico para calcular las frecuencias del “slug” y se pueda aplicar en condiciones similares de la industria, como se discutirá más adelante en el capítulo de los resultados.
- Medición de la velocidad de corrosión del electrodo de acero al carbono SAE 1020, en el flujo “slug”, variando la velocidad de la fase líquida entre 1,18, 1,75 y 2,25 m/s, y la velocidad de la fase gaseosa entre 0,384 y 2,69 m/s. Se hicieron ensayos a temperaturas de 313°K y 333°K y a una presión de 0.1344 Mpa (5 psig). De los resultados obtenidos en esta etapa se podrá analizar la respuesta de la velocidad de corrosión frente a la turbulencia del “slug” representada por la velocidad de las fases. En la revisión de la bibliografía se encontró que la Universidad de Ohio utiliza el número adimensional de Froude para indicar la turbulencia de los “slugs”. En esta etapa, se calculará el número de Froude para las condiciones experimentales de la tesis y se hará una comparación y análisis con los resultados publicados por la Universidad de Ohio.

2.3.3 III etapa experimental, flujo “slug”, agua destilada del 1% NaCl, aceite mineral, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Esta etapa de la experimentación consistió en la evaluación de la corrosión en un sistema de flujo multifásico tipo “slug”, siendo las fases presentes, agua destilada al 1% de NaCl, un aceite blanco refinado, y una mezcla gaseosa equimolar del 50% de CO<sub>2</sub> y 50% de Nitrógeno. La fase líquida se preparó con agua destilada del 1% de NaCl y aceite blanco refinado formando una mezcla dispersa de 70% de agua y 30% de aceite, de una viscosidad promedio de 7 centipoise. En esta etapa se pensó inicialmente en estudiar el efecto del aceite crudo sobre la corrosión, como suele presentarse en las tuberías que transportan hidrocarburos, pero de acuerdo con la revisión bibliográfica y algunos ensayos previos de laboratorio en cilindros rotatorios con crudos de diferentes características, se concluyó que este sistema es bastante complejo y extenso. Uno de los obstáculos para evaluar la corrosión en este sistema es el método de evaluación a utilizar, pues debido a las limitaciones en cuanto a la conductividad del fluido, las técnicas electroquímicas no son las convenientes. Se podría utilizar la evaluación gravimétrica por pérdida de peso de cupones pero debe realizarse en periodos de tiempo bastante largos, difíciles de realizar en un “loop multifásico” de gran tamaño como el diseñado en esta tesis. Por lo tanto un estudio del efecto del crudo en la corrosión justificaría una investigación solamente que cubriera este objetivo, teniendo en consideración en primer lugar el disponer de grandes cantidades de los crudos a analizar, diseñando algunos tipos de monitores para evaluar la corrosión, y adecuando el “loop multifásico” para evaluaciones a periodos de tiempo largo. Por ahora, en esta tesis se analizó el efecto de un aceite blanco y limpio a la proporción mencionada de 70/30, viscosidad de 7 cp y sin los compuestos originales que contiene el petróleo. La proporción de las fases se eligió de acuerdo a estudios preliminares en cilindros rotatorios, realizando medidas de corrosión utilizando las técnicas electroquímicas de corriente directa y alterna.

Las mediciones de corrosión se obtuvieron a velocidades superficiales de la fase líquida de 0.55 y 1.18 m/s, y a velocidades superficiales de la fase gaseosa de 0.774, 1.16 y 1.93 m/s; a 313°K de temperatura y 0.1344 Mpa de presión parcial del CO<sub>2</sub>.

De manera similar a la segunda etapa se realizó la preparación del equipo, de la solución de prueba y los electrodos de la celda; se evaluó la velocidad de la corrosión mediante las técnicas electroquímicas de corriente directa y alterna, se monitorearon continuamente las variables y parámetros y la frecuencia de los “slugs”. Antes del inicio de esta etapa, fue necesario diseñar e instalar en el tanque del “loop multifásico” un sistema de tuberías ranuradas a la entrada y salida del fluido con el fin de lograr la mayor dispersión posible del agua y del aceite hasta obtener la viscosidad de 7 cp medida en el viscosímetro instalado en línea. Las zonas transparentes visibles de la tubería y del tanque también permitieron observar el comportamiento físico de la dispersión de las fases.

2.3.4 IV etapa experimental, flujo “slug”, agua destilada del 1% NaCl, arena, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. La cuarta etapa de la experimentación consistió en la evaluación de la corrosión en un sistema de flujo multifásico tipo “slug”, siendo las fases presentes, agua destilada al 1% de NaCl, arena sílice cuarzosa de 150 micras de diámetro, y una mezcla gaseosa equimolar del 50% de CO<sub>2</sub> y 50% de Nitrógeno.

Las medición de las velocidades de corrosión se obtuvieron a una velocidad superficial de la fase líquida de 1.18 m/s, y a velocidades superficiales de la fase gaseosa de 0.774, 1.16 y 1.54 m/s; la temperatura se mantuvo constante en 313°K y la presión parcial del CO<sub>2</sub> en 0.1344 Mpa; la concentración de arena se varió entre 0.5, 0.6, 0.7, 0.9 y 1.5% en peso. En esta etapa se diseñó e instaló un hidrociclón para la separación de la arena y su recirculación en el “loop” sin que pasara por el tanque y la bomba de circulación del fluido. Los ensayos previos permitieron concluir que para las condiciones operacionales de presión, temperatura y velocidad de las fases en este estudio, la concentración óptima de separación de la arena es del 1%. La descarga del Hidrociclón igualmente requirió de pruebas preliminares con eyectores de diferentes distribuciones geométricas en sus boquillas, hasta encontrar el más óptimo para las condiciones de la prueba. Esta etapa de la experimentación no estaba incluida en la propuesta inicial de la tesis, pero de acuerdo con la revisión bibliográfica, se

consideró que sería un aporte muy importante al conocimiento en este tema, realizar algunos ensayos preliminares del efecto de los sólidos en flujo multifásico. Información publicada de fácil consecución sobre estudios del efecto de sólidos en la corrosión en flujo multifásico “slug” en tubería horizontal no se dispone y por la complejidad y profundidad del tema se justificaría una investigación solamente dedicada al estudio de esta variable.

De manera similar a las anteriores etapas, se realizó la preparación del equipo, la solución de prueba y los electrodos de la celda, la evaluación de la corrosión mediante las técnicas electroquímicas, los monitoreos de las variables y parámetros y la medida de las frecuencias del “slug”. El ajuste de la concentración de la arena en el sistema y el análisis de su integridad se realizaron tomando muestras continuas durante el desarrollo de las pruebas.

### 3. RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACION

En este capítulo se presentan los resultados más interesantes obtenidos en el desarrollo de la investigación, de acuerdo con las actividades propuestas en el diagrama de la experimentación presentado en la figura 21. Además de la información resultante de la experimentación, se podrá conocer sobre las ventajas y detalles a mejorar del circuito hidrodinámico diseñado para este estudio y se podrá analizar y discutir sobre los modelos y correlaciones hidrodinámicas presentadas en la bibliografía y aplicadas en esta investigación, para el cálculo de los parámetros que caracterizan los “slugs”.

#### 3.1 CARACTERIZACION DEL MATERIAL Y LOS FLUIDOS DE PRUEBA

Inicialmente en la tabla 10 y en la figura 22, se presentan los resultados del análisis de la composición del material y de la microestructura del electrodo de acero al carbono sobre el cual se determinaron las velocidades de corrosión. Este análisis indica que el material del electrodo corresponde a un acero al carbono AISI-SAE 1020 con una estructura metalúrgica de ferrita y perlita. Este material y su estructura es común en la fabricación de las tuberías que transportan los hidrocarburos en la industria del petróleo.

Durante el desarrollo experimental se realizó el seguimiento de algunos parámetros fisicoquímicos de la solución acuosa como los que se presentan en la tabla 11. La viscosidad inicial del aceite mineral utilizado fue medido a 313°K siendo de 18 cp. La composición de la arena dosificada fue de granos de cuarzo monocristalino, clasificada siguiendo la norma ASTM E-11, mallas 80-100. Los gases, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> fueron de una pureza del 99%.

Tabla 10. Análisis de la composición química del material de acero de los electrodos de trabajo de la celda electroquímica.

<b>COMPOSICION QUIMICA DEL MATERIAL DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO</b>	
Fe (%)	98.60
C (%)	0.194
Mn (%)	0.648
P (%)	0.043
S (%)	0.007
Si (%)	0.211
Cu (%)	0.075
Ni (%)	0.052
Cr (%)	0.109
V (%)	0.001
Mo (%)	0.019
Ti (%)	0.002
As (%)	0.002
Al (%)	0.025
Nb (%)	0.003
Zr (%)	0.000
Co (%)	0.005
Sn (%)	0.004

Figura 22. Microestructura metalográfica del electrodo de acero al carbono, correspondiente a una matriz de ferrita y perlita.

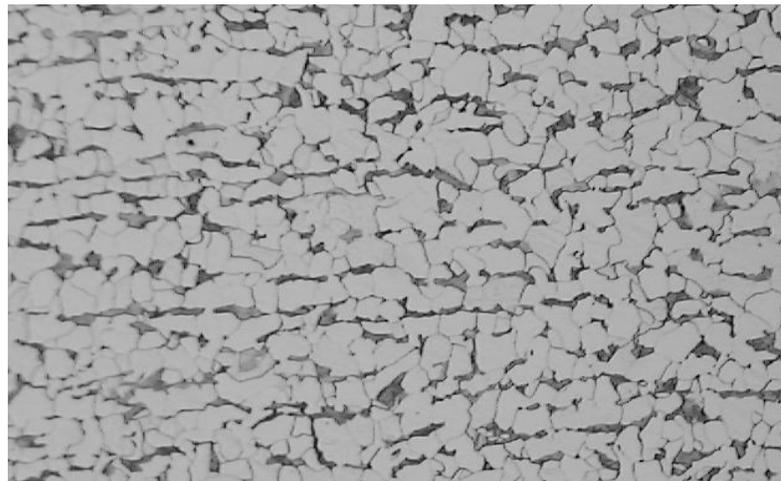


Tabla 11. Rango de valores de la composición química de la solución acuosa usada en la experimentación, compuesta por agua destilada del 1% de NaCl saturada con CO<sub>2</sub> gaseoso del 99% de pureza.

COMPUESTOS	RANGO DE CONCENTRACION
CO <sub>2</sub>	500 – 600 ppm
O <sub>2</sub>	5 – 20 ppb
Fe <sup>++</sup>	3 – 6 ppm
NaCl	10000 ppm
PH	4.2 – 4.3

Los valores medidos en la tabla 11, permiten deducir que existe una alta concentración del CO<sub>2</sub> disuelto en la fase acuosa, el cual acidifica la solución a un pH en el rango presentado entre 4.2 y 4.3. Los valores bajos de la concentración del oxígeno así como del hierro disuelto indican que no existe una tendencia a la formación de películas de óxidos de hierro o algún otro compuesto como los carbonatos de hierro. El análisis visual al retirar las celdas de prueba confirmó lo anterior como se muestra en las figuras 59, 60 y 61 del anexo. Más adelante los espectros presentados de la técnica electroquímica de la espectroscopía de las impedancias también mostrarán que no se detectó la formación de películas de gran espesor.

### 3.2 RESULTADOS DE LA I ETAPA DE LA EXPERIMENTACIÓN, FLUJO SIMPLE DE UNA SOLA FASE ACUOSA COMPUESTA POR AGUA DESTILADA, 1% NaCl, Y CO<sub>2</sub>.

Los resultados correspondientes a esta primera etapa se refieren a: las medidas de las velocidades de corrosión del electrodo de acero al carbono 1020 expuesto al flujo mencionado; la corriente de corrosión, ( $C_c$ ); la corriente catódica limitante ( $I_{CL}$ ); las corrientes de difusión catódica del H<sup>+</sup> y del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; la caída de presión dP/dL y el

esfuerzo de corte,  $\tau$  en la sección horizontal de la tubería de prueba, calculados teórica y experimentalmente.

3.2.1 Resultados de la Velocidad de Corrosión del acero al carbono 1020. Inicialmente en la figura 23 se presentan las curvas de las velocidades de corrosión obtenidas en periodos de tiempo que pueden variar entre 5 y 6 horas dependiendo del comportamiento de estabilización de las medidas de corrosión. Generalmente, cuando un metal se expone a una solución que altera su potencial electroquímico y estabilidad integral, en los primeros instantes del contacto metal - solución y dependiendo también de algunos otros factores del medio que lo rodea, el metal sufre una reacción acelerada de desintegración u oxidación, pero luego alcanza un estado de corrosión estable, en el cual trata de permanecer por largo tiempo. Este valor de la velocidad de corrosión, en este estado estable, es el que se ha tomado y graficado en la figura 24 como la velocidad de corrosión promedio del metal expuesto al fluido.

Figura 23. Curvas de variación de la velocidad de corrosión con el tiempo, a diferentes velocidades de la fase líquida, en un electrodo de acero al carbono 1020 en flujo simple de agua destilada al 1% de NaCl, saturada con CO<sub>2</sub>, presión de 0.1358 MPa y temperatura de 313°K .

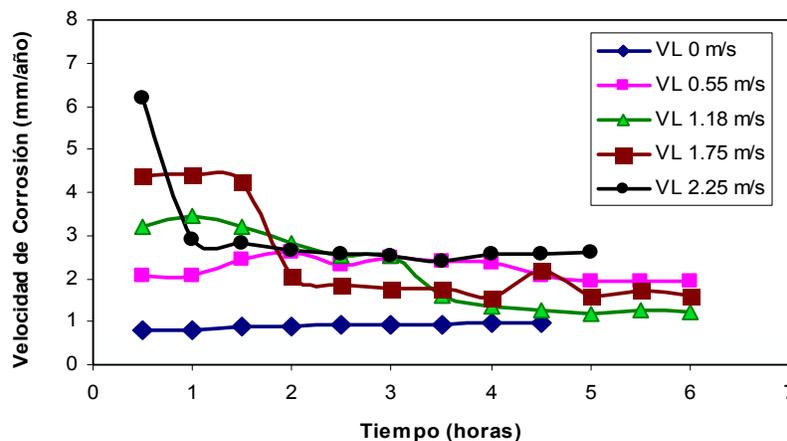
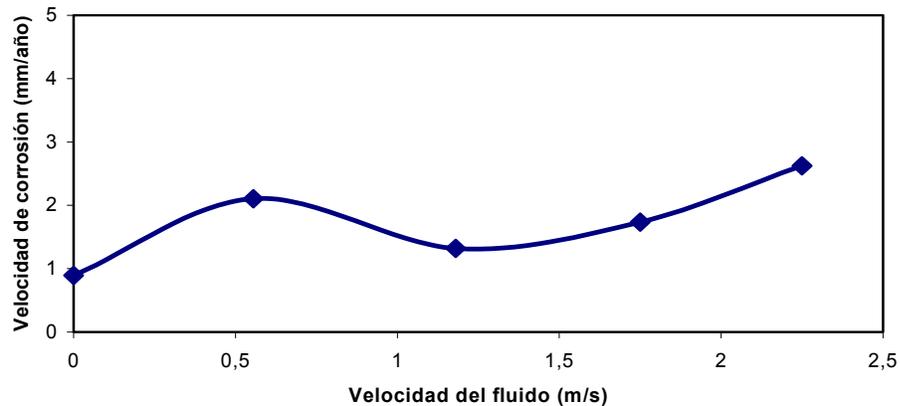


Figura 24. Velocidad de corrosión del electrodo de acero al carbono 1020 en flujo simple, agua destilada al 1% de NaCl, saturada con CO<sub>2</sub>, presión de 0.1358 MPa y temperatura de 313°K.



En la figura 24, el primer valor de la velocidad de corrosión de 0,89 mm/año (35.2 mpy) se obtuvo de ensayos realizados en condiciones de no agitación mecánica externa, en un autoclave, a la misma presión y temperatura de las pruebas dinámicas, que se podría definir como de convección natural, normalmente de agitación muy suave y conducente a esfuerzos de corte bajos sobre la superficie del electrodo. En la figura 24 se observa un incremento inicial de la velocidad de corrosión linealmente con la velocidad del fluido, hasta un valor de 2.0 mm/año (80 mpy) para una velocidad de fluido de 0.55 m/s. Posteriormente se presenta un pequeño descenso o estabilización de las velocidades de corrosión, probablemente debido a que la transferencia de especies corrosivas controlada por el movimiento ya no es tan importante como las reacciones electroquímicas y al parecer la corrosión no fuera afectada por la velocidad del fluido. A las velocidades más altas del fluido en la figura 24, pareciera que la corrosión tendiera a aumentar nuevamente, cambiando probablemente a un mecanismo en donde la alta turbulencia del fluido pudiera llegar a producir algún tipo de erosión corrosión del metal. Este comportamiento lo han analizado algunos investigadores de los presentados en la bibliografía<sup>12,15,16</sup>, cuando han realizado experimentos en flujos a través de tuberías y en cilindros rotatorios.

En la figura 25 se presentan los datos de las velocidades de corrosión obtenidos durante un periodo de seis horas, cuando la temperatura de la prueba se cambió a 333°K. De manera similar al procedimiento explicado anteriormente, cuando se alcanza una estabilización de la velocidad de corrosión en el tiempo, se promedian los datos y se grafican en la figura 26. En la figura 27 se grafican a manera de comparación las velocidades de corrosión a las dos temperaturas de 313°K y 333°K y se puede concluir que la velocidad de corrosión del sistema aumentó entre 2.5 y 3 veces con el cambio de 313°K a 333°K.

Figura 25. Curvas de variación de la velocidad de corrosión con el tiempo, a diferentes velocidades de la fase líquida, en un electrodo de acero al carbono 1020 en flujo simple de agua destilada al 1% de NaCl, saturada con CO<sub>2</sub>, presión de 0.1358 MPa y temperatura de 333°K .

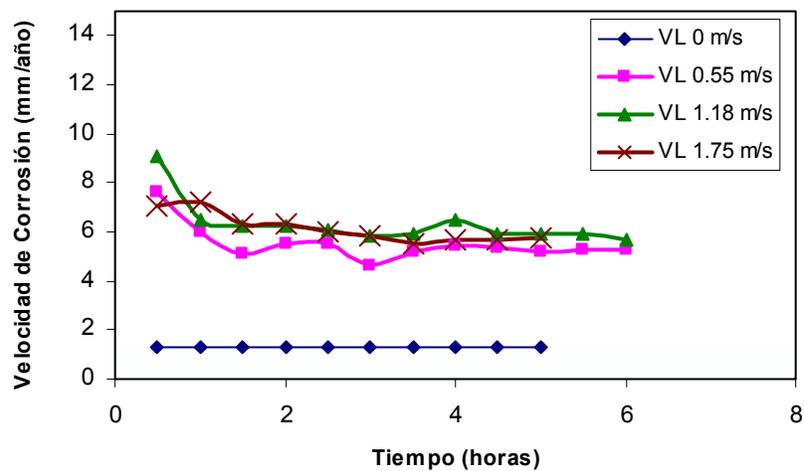


Figura 26. Velocidad de corrosión del acero al carbono 1020 en flujo simple, agua destilada, 1% de NaCl, saturada con CO<sub>2</sub>, presión de 0.1358 MPa y temperatura de 333°K .

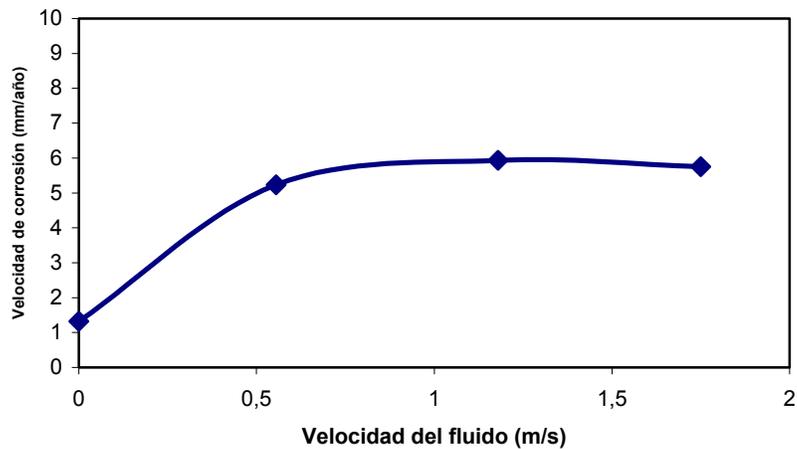
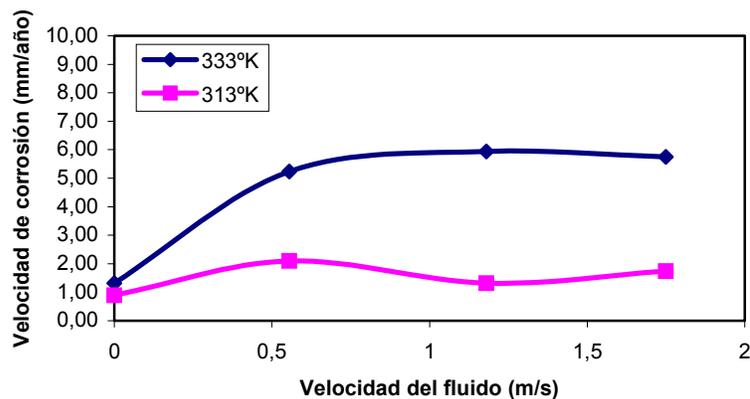


Figura 27. Variación de la velocidad de corrosión del acero al carbono 1020 con el cambio de la temperatura entre 313 °K y 333 K, en flujo simple, agua destilada, 1% de NaCl, saturada con CO<sub>2</sub>, y presión de 0.1358 MPa.



En la bibliografía se han encontrado algunos trabajos sobre el análisis del efecto de la temperatura en la velocidad de la corrosión, como los publicados por L. Gray<sup>1</sup> y Waard y Milliams<sup>10</sup> quienes propusieron un comportamiento de Arrhenius para este análisis. La ecuación conocida de Arrhenius es la siguiente,

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (51)$$

Al aplicar la forma logarítmica a la ecuación (51), esta quedará como:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \quad (52)$$

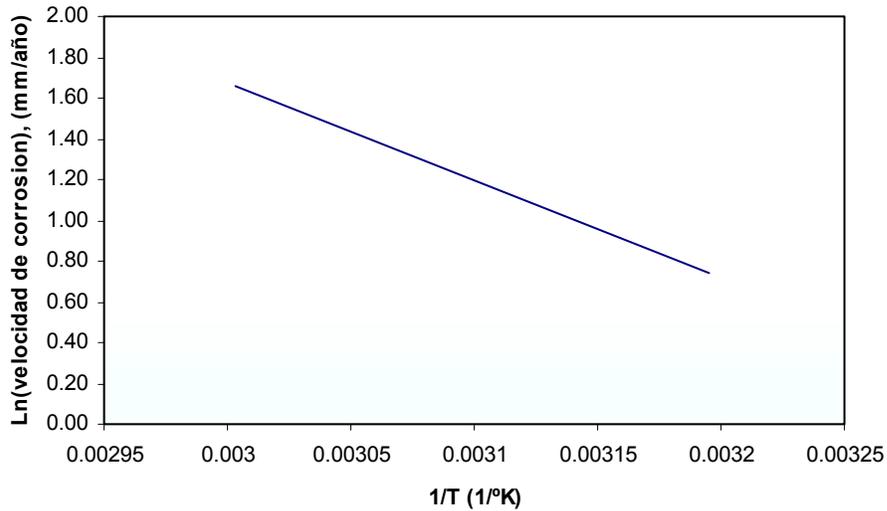
Esta ecuación es similar a la ecuación de una línea recta ( $y = -mx + b$ ), con la pendiente negativa. El término cinético  $k$  representará la velocidad de la corrosión  $V_c$  y la ecuación se puede ahora presentar en la forma:

$$\ln V_c = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + const \quad (53)$$

Al graficar  $\ln V_c$  contra  $1/T$  como se presenta en la figura 28, la pendiente de la recta se puede designar como la energía de activación,  $-E_a/R$ .

L. Gray<sup>1</sup> obtuvo un valor de la energía de activación de 35,5 KJ/mol, Waard y Milliams<sup>10</sup> de 44,3 KJ/mol y para esta tesis, considerando solamente las dos temperaturas de 313°K y 333°K se obtuvo un valor aproximado de la energía de activación de 39 KJ/mol. En todo caso, el valor calculado de la energía de activación corresponde al proceso global, pues en este caso se estaría incluyendo un proceso controlado por la transferencia de carga y un proceso controlado por difusión de las especies corrosivas.

Figura 28. Gráfica del logaritmo natural de la velocidad de corrosión contra  $1/T$ , en un flujo simple, agua destilada, 1% de NaCl, saturada con  $\text{CO}_2$ , y presión de 0.1358 MPa.



Como lo propuso E. Eriksrud<sup>12</sup> para el caso del  $\text{CO}_2$ , este comportamiento de la velocidad de corrosión con la temperatura implica un cambio en el mecanismo de la corrosión por  $\text{CO}_2$  a la temperatura de 333 °K. El mecanismo de transferencia de carga que se observó a 313 °K a una velocidad del fluido por encima de 0,55 m/s se aceleró con la temperatura y ahora cambió a un control por difusión de las especies corrosivas como el  $\text{H}^+$  y el ácido carbónico  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

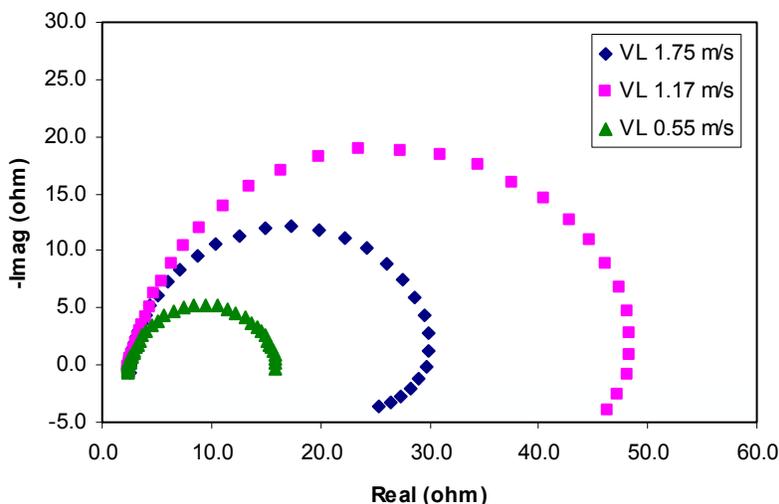
Como se mencionó en capítulo de la metodología, la técnica electroquímica de corriente directa de resistencia a la polarización RPL, se utilizó para medir las velocidades de corrosión de los ensayos en esta investigación. Adicionalmente se utilizó la técnica de la espectroscopía de impedancias EIS con el propósito de, en primer lugar, analizar el comportamiento de la resistencia a la polarización  $R_p$  obtenida por las dos técnicas, en segundo lugar, verificar la formación de algún domo que indicaría un comportamiento inductivo característico de medios acuosos con

CO<sub>2</sub>, y en tercer lugar, verificar la existencia de otros domos que indicarían la formación de películas superficiales de óxidos o carbonatos en la superficie del electrodo de trabajo.

En la figura 29 se muestran los espectros de impedancia para los ensayos a las velocidades de la fase líquida de 0,55, 1,17 y 1,75 m/s. Se puede observar que cuando la velocidad del flujo es de 0.55 m/s, la resistencia real sobre el eje de las X es baja, siendo Rp cercano a los 7,3 ohms; posteriormente, cuando la velocidad del flujo aumenta a 1.17 m/s la resistencia a la polarización y la resistencia Rt aumentan, con la consecuente reducción de la velocidad de corrosión y cuando la velocidad del fluido vuelve a aumentar a 1.75 m/s, la resistencia a la polarización disminuye de manera similar a lo observado en la figura 24. Los valores de la resistencia a la polarización Rp medidos por las dos técnicas son cercanos. Los datos de Rp también fueron cercanos utilizando las dos técnicas, cuando se hicieron evaluaciones de corrosión en soluciones acuosas del 1% de NaCl saturadas con CO<sub>2</sub>, colocadas en cilindros rotatorios de laboratorio.

Los espectros EIS de Nyquist observados en la figura 29 no presentan domos consecutivos sobre el eje de las X, que aparecerían en el caso que se formaran películas de óxidos o carbonatos estables y resistentes sobre la superficie del metal del electrodo. Estas películas de carbonato si llegaran a formarse, reducirían considerablemente las velocidades de corrosión. De igual manera se podrían visualizar sobre los electrodos de prueba y caracterizar por las técnicas de difracción de rayos X.

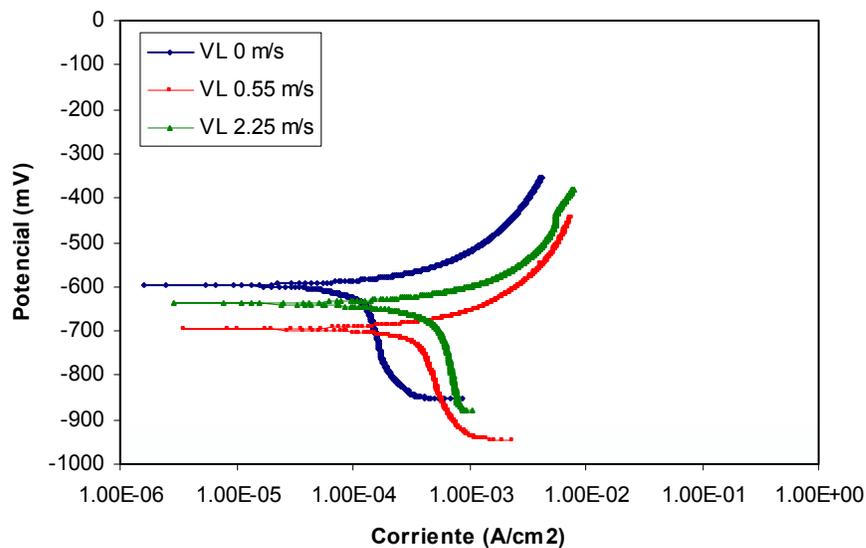
Figura 29. Curvas de impedancia electroquímica de Nyquist, mostrando la variación de las resistencias Rp y Rt cuando se varía la velocidad del flujo simple, de agua destilada al 1% de NaCl, saturada con CO<sub>2</sub>, presión de 0.1358 MPa y temperatura de 313°K.



3.2.2 Resultados de la evaluación de la corriente catódica limitante, corrientes de difusión y corrientes de corrosión. De las curvas experimentales electroquímicas de Taffel, como las presentadas en la figura 30, se puede observar que existe un comportamiento catódico limitante de reacciones de reducción de especies presentes en la solución acuosa de prueba. También se observa que estas curvas catódicas se desplazan hacia la derecha a valores de corrientes mas altas, cuando la velocidad de la fase acuosa se incrementa desde 0 m/s a 2,25 m/s. Graficando los valores de las corrientes catódicas limitantes, obtenidas de las pendientes de taffel de las curvas catódicas como las mostradas en la figura 30, en función de la velocidad del fluido, como se presenta en la figura 31, se observa que la curva de datos parte del eje Y de las coordenadas con un valor de 0.18 mA/cm<sup>2</sup> y va aumentando con la velocidad del fluido. Como se puede observar en esta figura 31, si se aplican algunas de las ecuaciones conocidas en la bibliografía como la ecuación (55) para calcular la

corriente catódica limitante de la reducción de especies cuando un proceso está controlado por transferencia de masa y se grafican los resultados, se puede analizar que en este caso no son iguales los datos obtenidos experimentalmente con los calculados teóricamente para las especies que se pueden reducir. Las líneas de las corrientes catódicas limitantes controladas por difusión del protón de  $H^+$  y del ácido carbónico calculados teóricamente, para una velocidad del fluido de 0 m/s pasarían por el origen de coordenadas como lo menciona la teoría.

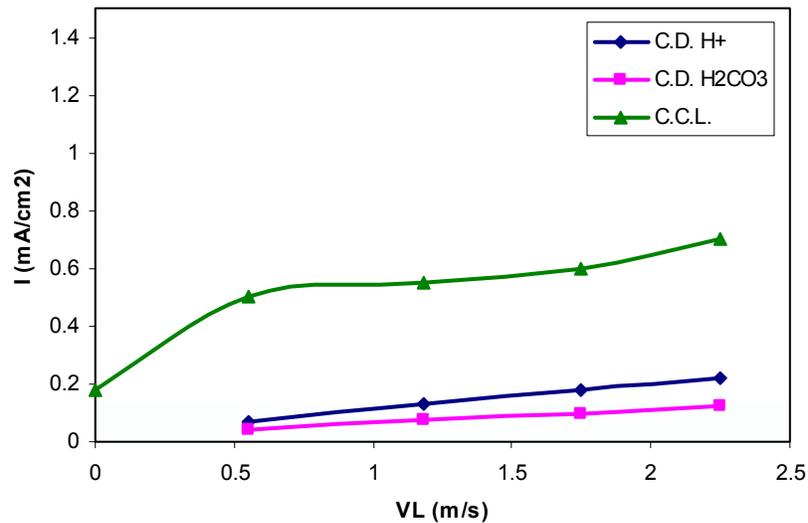
Figura 30. Curvas electroquímicas potenciodinámicas de Tafel obtenidas en condiciones estáticas en autoclave y a velocidades del fluido de 0.5 y 2.25 m/s, en el “loop multifásico de corrosión”.



De la figura 31 se puede analizar que la curva de la corriente catódica limitante indica un comportamiento de una corriente limitante de difusión que aumenta con la velocidad del fluido y otra corriente limitante de  $0,18 \text{ mA/cm}^2$ , independiente de la velocidad del fluido. Adicionalmente, se puede concluir que la corriente catódica limitante dependiente de la velocidad del fluido estaría formada por la contribución de las corrientes de difusión de la reducción de los protones de  $H^+$  y del  $H_2CO_3$  que se

transportan desde la solución hacia la superficie del metal. Estos resultados serán importantes mas adelante en el capítulo de la discusión de los resultados, para plantear un mecanismo de la cinética de la reducción de las reacciones catódicas.

Figura 31. Corriente catódica limitante y corrientes de difusión de los iones  $H^+$  y el ácido carbónico  $H_2CO_3$ .



Como se mencionó con anterioridad, para obtener los datos teóricos de las corrientes de difusión del catión de hidrógeno y del ácido carbónico, se parte básicamente de la ecuación (55) pero se desea en este estudio hacer una comparación con varias ecuaciones propuestas por algunos autores en la bibliografía. Tres métodos o ecuaciones para calcular las corrientes limitantes de difusión se presentarán a continuación.

El primer método corresponde a la aplicación de la ecuación de Manner y Heitz<sup>39</sup> (1978), utilizada también por E. Eriksrud<sup>12</sup> (1984) en sus estudios,

$$I_D = 0,023zFV_C^{-0.47} D^{2/3} d_T^{-0.2} V^{0.8} C_S \quad (54)$$

Siendo:

$I_D$ : corriente de difusión, (mA/cm<sup>2</sup>),

$z$ : número de electrones, 1,

$F$ : constante de Faraday, 9.64E+04 A.s/mol,

$\nu_C$ : viscosidad cinemática, 0.0657359 cm<sup>2</sup>/s,

$D$ : coeficiente de difusión, 1.33E-04 cm<sup>2</sup>/s del H<sup>+</sup>, 2.85E-05 cm<sup>2</sup>/s del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

$d_T$ : diámetro de la tubería, 5 cm,

$V$ : velocidad del fluido, 0.55, 1.18, 1.75, 2.25 m/s,

$C_S$ : concentración de la especie en la solución, 6.45E-08 mol/cm<sup>3</sup> del H<sup>+</sup>, 1.00E-07 mol/cm<sup>3</sup> del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Los datos de la viscosidad cinemática del agua y los coeficientes de difusión del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y del H<sup>+</sup>, proceden del modelo de J. Kvarekval<sup>68</sup> (1997), la concentración del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se obtiene del modelo de S. Turgoose<sup>2</sup> (1992) y la concentración del H<sup>+</sup> la da el valor del pH.

Los resultados obtenidos de las corrientes de difusión por la ecuación anterior (54) se presentan en la tabla 14.

En los siguientes dos métodos para calcular la corriente de difusión se utiliza la relación de la corriente de difusión,  $I_D$ , con el coeficiente de transferencia de masa y la concentración de la especie en la solución.

$$I_D = zFKC_S \quad (55)$$

Siendo,

$I_D$ : corriente de difusión, (mA/cm<sup>2</sup>),

$z$ : número de electrones, 1,

$F$ : constante de Faraday, 9.64E+04 A.s/mol,

$K$ : coeficiente de transferencia de masa, (m/s),

$C_S$ : concentración de la especie en la solución, 6.45E-08 mol/cm<sup>3</sup> del H<sup>+</sup>, 1.00E-07 mol/cm<sup>3</sup> del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Los coeficientes de transferencia de masa,  $K$ , se obtienen de su relación con el número de Sherwood,  $Sh$ , el coeficiente de difusión,  $D$ , y el diámetro de la tubería,  $d_T$ ,

$$K = \frac{ShD}{d_T} \quad (56)$$

El número de Sherwood,  $Sh$ , se puede evaluar de correlaciones presentadas en la bibliografía. Para este caso se utilizará la Correlación de Berger y Hau<sup>69</sup> (1983),

$$Sh = 0,0165 Re^{0.86} Sc^{0.33} = 0,0165 \left( \frac{Vd_T}{\nu_C} \right)^{0.86} \left( \frac{\nu_C}{D} \right)^{0.33} \quad (57)$$

Siendo los términos y sus valores para las especies H<sup>+</sup> y H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> los siguientes,

$Sh$ : número de Sherwood,

$Re$ : número Reynold,

$Sc$ : número Schmidt,

$\nu_C$ : viscosidad cinemática, 6.57359E-07 m<sup>2</sup>/s,

$D$ : coeficiente de difusión, 1.33E-08 m<sup>2</sup>/s del H<sup>+</sup>, 2.85E-09 m<sup>2</sup>/s del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

$d_T$ : diámetro de la tubería, 0.05 m.

$V$ : velocidad del fluido, 0.55, 1.18, 1.75, 2.25 m/s,

En la siguiente tabla 12, se presentan los valores obtenidos del número de Sherwood,  $Sh$ , calculados por la ecuación (57) y que permitirán calcular el coeficiente de transferencia de masa,  $K$ , y posteriormente la corriente de difusión de cada especie.

En la tabla 13 se dan los valores del coeficiente de transferencia de masa,  $K$ , calculados con base en el número de Sherwood,  $Sh$ , obtenidos en la tabla anterior 12.

Tabla 12 Valores del número de Sherwood obtenidos por la correlación de Berger y Hau<sup>69</sup>.

	<b>No SHERWOOD</b>			
$V_L$ (m/s)	0.55	1.18	1.75	2.25
$H^+$	563.908342	1087.21424	1525.84117	1893.97208
$H_2CO_3$	936.406529	1805.39006	2533.75864	3145.06399

Otra correlación que se utilizó para calcular directamente el coeficiente de transferencia de masa,  $K$ , es la correlación de Shaw y Reiss<sup>64</sup> (1963), ecuación (45) presentada en el párrafo 2.2.2, que ha considerado en sus términos el esfuerzo de corte  $\tau$  y la longitud del electrodo de trabajo de la celda electroquímica que en este caso del estudio es de 8 cm.

En la tabla 13, se observan diferencias en los valores de los coeficientes de transferencia de masa  $K$ , calculados utilizando las correlaciones de Berger y Hau<sup>69</sup> y Shaw y Reiss<sup>64</sup>. El valor obtenido con la correlación de Shaw y Reiss<sup>64</sup> es un poco mas bajo, probablemente y como se muestra en la figura 15, al utilizar electrodos largos como en este caso de 8 cm, el valor del coeficiente de transferencia de masa disminuye.

En la tabla 14, finalmente se presentan los valores de las corrientes de difusión de las especies  $H^+$  y  $H_2CO_3$  obtenidos por los tres métodos mencionados: primero, el uso de la ecuación de Manner y Heitz<sup>39</sup> (54), segundo, a partir del coeficiente de transferencia de masa,  $K$ , y el No de Sherwood,  $Sh$ , de Berger y Hau<sup>69</sup> y tercero, a

partir del coeficiente de transferencia de masa,  $K$ , calculado de la correlación de Shaw y Reiss<sup>64</sup>.

Tabla 13 Valores de  $K$  (m/s) obtenidos por las correlaciones de Berger y Hau<sup>69</sup> y Shaw y Reiss<sup>64</sup>.

ESPECIE	$V_L$ (m/s)	$K$ (BERGER y HAU <sup>69</sup> ) (m/s)	$K$ (SHAW Y REISS <sup>64</sup> ) (m/s)
$H^+$	0.55	1.50E-04	1.02E-04
	1.18	2.89E-04	1.61E-04
	1.75	4.05E-04	2.04E-04
	2.25	5.03E-04	2.37E-04
$H_2CO_3$	0.55	5.35E-05	3.65E-05
	1.18	1.03E-04	5.77E-05
	1.75	1.45E-04	7.31E-05
	2.25	1.80E-04	8.50E-05

Tabla 14 Corrientes de Difusión,  $I_d$  (mA/cm<sup>2</sup>), obtenidas por diferentes correlaciones.

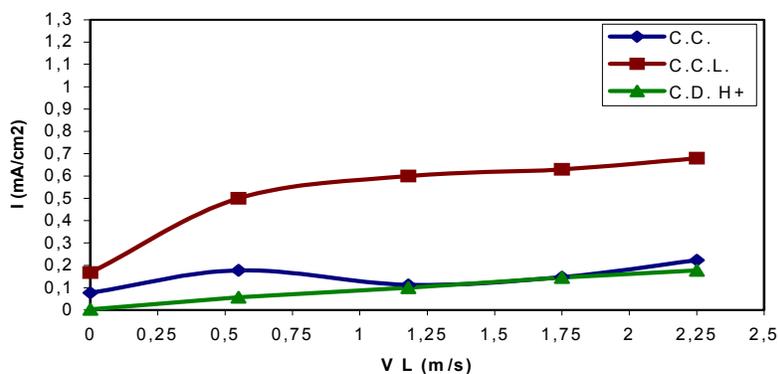
ESPECIE	$V_L$ ( m/s)	$I_D$ (Manner y Heitz <sup>39</sup> )	$I_D$ (Berger y Hau <sup>69</sup> )	$I_D$ (Shaw y Reiss <sup>64</sup> )
$H^+$	0.55	7.06E-02	9.31E-02	6.33E-02
	1.18	1.30E-01	1.80E-01	1.00E-01
	1.75	1.78E-01	2.52E-01	1.27E-01
	2.25	2.18E-01	3.13E-01	1.47E-01
$H_2CO_3$	0.55	3.92E-02	5.16E-02	3.52E-02
	1.18	7.23E-02	9.94E-02	5.56E-02
	1.75	9.91E-02	1.40E-01	7.05E-02
	2.25	1.21E-01	1.73E-01	8.20E-02

En general se puede observar que los resultados de la corriente de difusión obtenidos en la tabla 14, utilizando los tres métodos tomados de la bibliografía, son similares entre sí para las condiciones de la experimentación de esta I etapa. Luego, es probable utilizar cualquiera de los métodos evaluados en condiciones similares a este estudio

cuando se requiera calcular corrientes limitantes de reducción de las especies  $H^+$  y  $H_2CO_3$ . Para otros casos de estudios de corrosión por  $CO_2$  que se deseen realizar en discos, cilindros rotatorios y celdas de chorro de impacto de fluidos, las ecuaciones para el cálculo de la corriente limitante se debe modificar de acuerdo con la geometría de los electrodos de prueba y la hidrodinámica.

La variación de la corriente de corrosión con la velocidad del fluido obtenida de los experimentos, se presenta junto con la curva de la corriente catódica limitante en la figura 32. Como se puede observar, la corriente de corrosión se encuentra por debajo de los valores de la corriente catódica limitante, como también fue obtenido por J. Mendoza<sup>15</sup> en pruebas en cilindros rotatorios a temperaturas de 293°K. Eriksrud<sup>12</sup> y J. Mendoza<sup>15</sup> propusieron en sus experimentos que a velocidades del fluido por encima de 0,5 m/s, la velocidad de corrosión no se afectará con la velocidad del fluido. El mecanismo cambia a un control por transferencia de carga de las reacciones electroquímicas en la superficie del metal. Mas adelante en el capítulo de la discusión de los resultados, esta información servirá para la propuesta de un mecanismo de la cinética de las reacciones catódicas.

Figura 32. Variación de las corrientes: catódica limitante, corriente de corrosión y corrientes limitantes de difusión del  $H^+$ , con la velocidad del flujo de una sola fase.



3.2.3 Resultados de las caídas de presión en el circuito hidrodinámico de prueba. En la tabla 15 se presentan datos de la caída de presión medida en el “loop” de pruebas y también teóricamente mediante la ecuación (58). El registrador del diferencial de presión en donde se realizó la medida, se situó en la sección horizontal de prueba del “loop” a una separación entre los dos puntos de medida, de 10 metros.

La ecuación utilizada para el cálculo teórico de la caída de presión es la siguiente<sup>18</sup>:

$$\frac{dP}{dL} = \frac{2f_F dV^2}{D} \quad (58)$$

Siendo los términos de la ecuación los siguientes:

$dP/dL$  = Caída de presión del fluido (Pa/m)

$f_F$  = Factor de fricción para flujo turbulento =  $0.046*(Re)^{-0.2}$ .

$Re$  = Número de Reynold =  $d*V*D/\nu$ .

$d$  = Densidad del fluido =  $998 \text{ (Kg/m}^3\text{)}$ .

$D$  = Diámetro de la tubería =  $0.05 \text{ (m)}$ .

$\nu$  = Viscosidad =  $0.098 \text{ (Kg/ms)}$ .

$V$  = Velocidad del flujo (m/s).

El esfuerzo de corte,  $\tau$  (Pa), también fue calculado<sup>18</sup> mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{f_F V^2 d}{2} \quad (59)$$

Los datos obtenidos del esfuerzo de corte a diferentes velocidades del fluido, se utilizaron para calcular el coeficiente de transferencia de masa en la ecuación (45) de

Shaw y Reiss<sup>64</sup>, que a su vez permitió determinar la longitud óptima de los electrodos de prueba.

Tabla 15. Resultados de los cálculos de caídas de presión y del esfuerzo de corte  $\tau$ (Pa), en la sección de prueba del “loop” de 5 cm de diámetro.

$V_L$ (m/s)	$Re$	$f_F$	$DP/dL$ (Pa/m)	$DP/dL$ (experim)	$\tau$ (Pa)
0.55	27445	0.00595752	71.94	89.35	0.899
1.18	58882	0.00511401	284.26	255.3	3.553
1.75	87325	0.0047264	577.82	587.19	7.222
2.25	112275	0.00449471	908.36	868.0	11.354

De los resultados de la tabla anterior 15, se puede observar que los datos de la caída de presión que se obtienen experimentalmente en la sección horizontal de la tubería de prueba del circuito hidrodinámico construido para esta tesis, son bastante cercanos a los datos obtenidos por los cálculos basados en la ecuación (58), de amplia aplicación en flujos a través de tuberías. Adicionalmente, se puede concluir que con estos resultados existe una confiabilidad operacional en el circuito hidrodinámico para desarrollar pruebas similares a las condiciones experimentales de esta I etapa.

### 3.3 RESULTADOS II ETAPA FLUJO SLUG, AGUA DESTILADA, 1%NaCl, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Los resultados que se presentan de esta segunda etapa de la fase experimental comprenden: las medidas de las velocidades de corrosión del electrodo de acero al carbono 1020 expuesto al flujo “slug”, las características del “slug” observadas experimentalmente y obtenidas por cálculos basados en los modelos y correlaciones presentadas en los anexos, y la caída de presión  $dP/dL$  experimental. Las propiedades de la mezcla gaseosa compuesta por el CO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>, que se suministraron como datos de entrada en los modelos y las correlaciones, se calcularon mediante la ecuación de estado de Peng Robinson, y el programa Hysys 2.1, para las condiciones experimentales definidas para esta segunda etapa.

Inicialmente y con el propósito de identificar el patrón de flujo “slug” a las velocidades de experimentación de las fases,  $V_{sl}$ : 1.18, 1.75, 2.25 m/s,  $V_{sg}$ : 0.384, 0.769, 1.154, 1.92 y 2.69 m/s, se construyó el mapa de regiones de los patrones de flujo de la figura 33, con base en el modelo de O. Shoham<sup>54</sup> (1999) de la Universidad de Tulsa. Como se menciona en el párrafo 1.3.1, este mapa se construye con base en algunas de las propiedades físicas de las fases líquida y gaseosa y el modelo calcula y grafica en un sistema de coordenadas  $V_{sl}$  y  $V_{sg}$  las fronteras de transición de los patrones de flujo.

3.3.1 Resultados de la Velocidad de Corrosión del acero al carbono 1020. Las figuras 34, 35, y 36 corresponden a los resultados de las velocidades de corrosión obtenidas durante el periodo de cada ensayo, para cada velocidad superficial de la fase líquida de 1.18, 1.75 y 2.25 m/s, y las velocidades superficiales de la fase gaseosa de 0.384, 0.769, 1.154, 1.92 y 2.69 m/s. Con base en los datos presentados en las anteriores figuras y el mismo procedimiento de la I etapa experimentación descrita en el párrafo 3.2.1, se construyó la figura 37.

Figura 33. Mapa de patrones de flujo construido en base al modelo de O. Shoham<sup>54</sup> y las propiedades de los fluidos de la segunda etapa de experimentación.

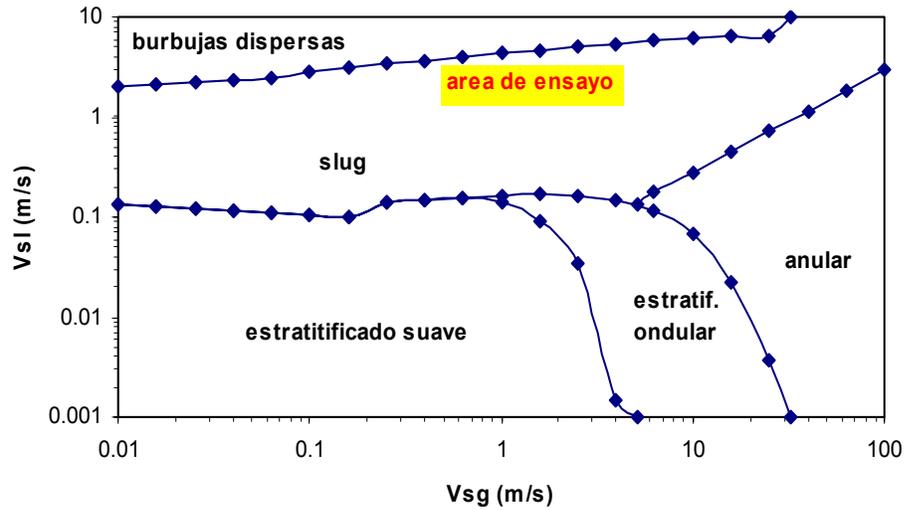


Figura 34 Velocidad de corrosión obtenida durante el periodo de ensayo en flujo “slug”, fase acuosa agua destilada, 1% NaCl,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $V_{sl}$  1.18 m/s, diferentes velocidades superficiales del gas, 313°K, 0.1358 MPa.

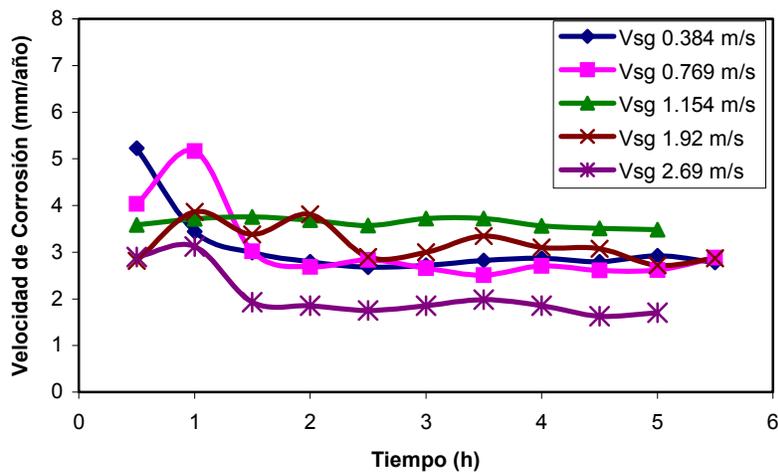


Figura 35 Velocidad de corrosión obtenida durante el periodo de ensayo en flujo “slug”, fase acuosa agua destilada, 1% NaCl, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Vsl 1.75 m/s, diferentes velocidades superficiales del gas, 313°K, 0.1358 MPa.

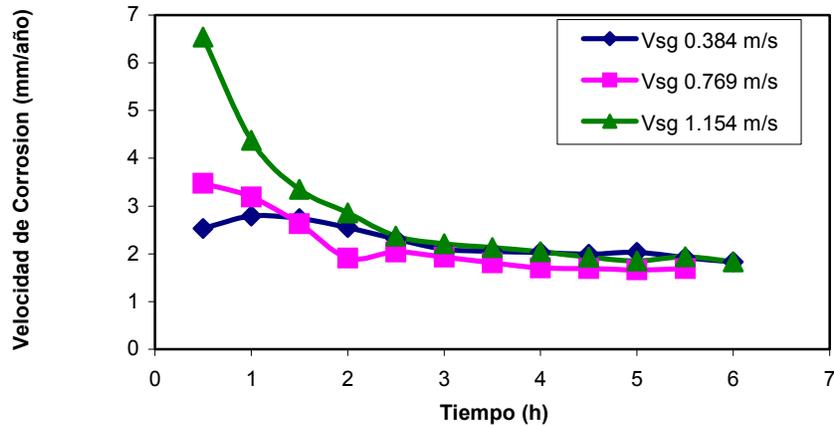


Figura 36 Velocidad de corrosión obtenida durante el periodo de ensayo en flujo “slug”, fase acuosa agua destilada, 1% NaCl, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Vsl 2.25 m/s, diferentes velocidades superficiales del gas, 313°K, 0.1358 MPa.

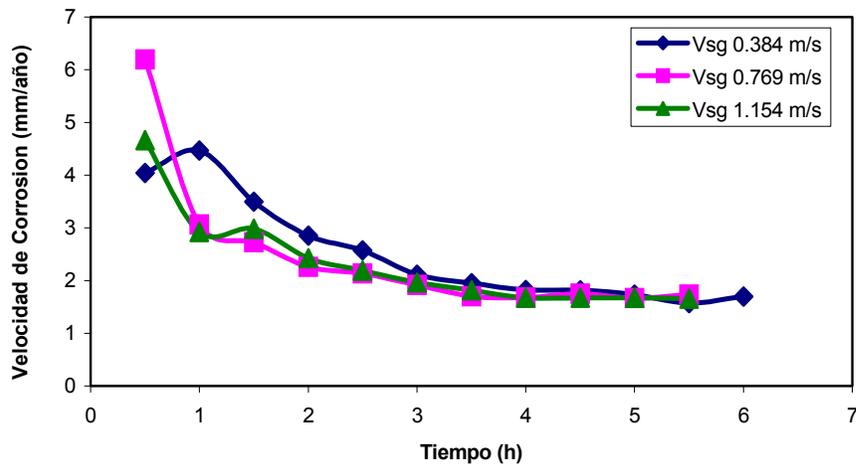
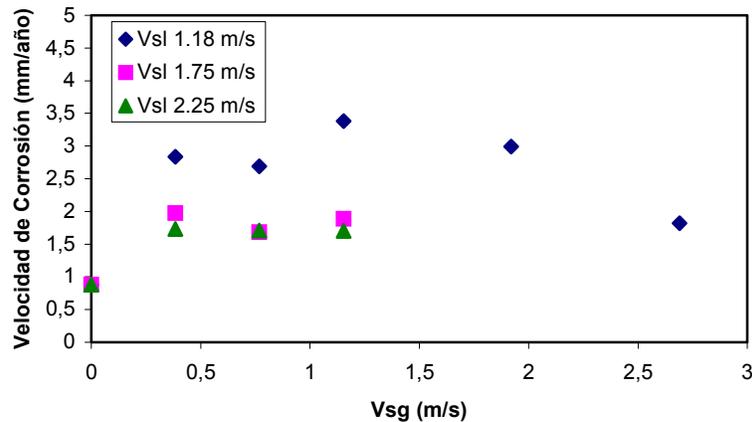


Figura 37 Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad superficial de las fases líquida y gaseosa, en agua destilada, 1% NaCl, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 313°K, 0.1358 MPa, en un electrodo de acero al carbono 1020.



En la figura 37, se presentan los resultados de la variación de la velocidad de corrosión con la velocidad superficial de la fase líquida y la fase gaseosa. Sobre el eje de las X se representa la velocidad superficial de la fase gaseosa y sobre el eje de las Y la velocidad de corrosión resultante de la variación de las velocidades de las dos fases, líquida y gaseosa. Con el propósito de tener un punto de partida, en el eje de las Y se ha representado el valor de la velocidad de corrosión en condiciones estáticas, para la misma solución de prueba saturada con CO<sub>2</sub>.

De la figura 37 se puede observar que la velocidad de corrosión mas alta de estos ensayos, 3.63 mm/año, se obtiene cuando la velocidad superficial del líquido es de 1.18 m/s. Se observa también que a medida que aumenta la velocidad superficial del líquido, los niveles de velocidad de corrosión descienden, siendo apreciable la diferencia que se obtiene al comparar las velocidades de corrosión entre las velocidades superficiales del líquido de 1.18 y 1.75 m/s. Este comportamiento se

presenta dentro del flujo “slug”, porque pueden existir cierto número de factores que inciden en la velocidad de corrosión como se analiza a continuación:

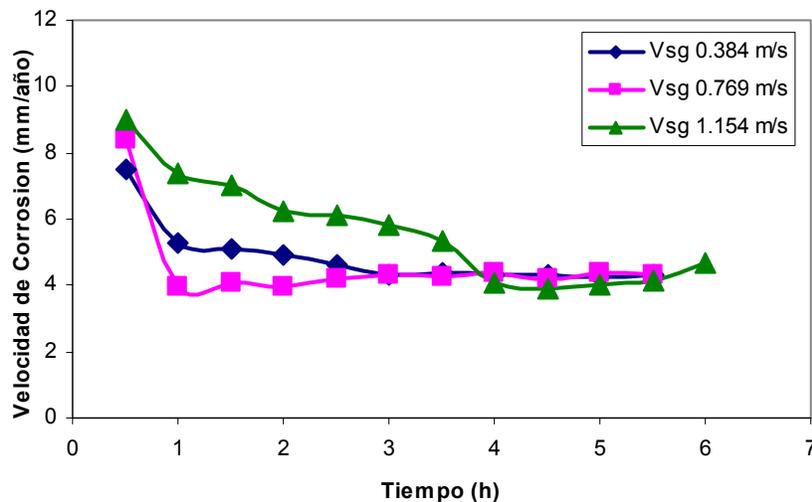
Con relación a la influencia de la velocidad superficial de la fase líquida, no se puede afirmar que es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, como se ha observado en la figura 37. En esta figura se muestra nuevamente que a una velocidad superficial de la fase líquida de 1,18 m/s, la velocidad de corrosión es mas alta comparada con la obtenida a otras velocidades de la fase líquida de 1,75 m/s y 2,25 m/s. La posible razón de este comportamiento mostrado a las condiciones de los ensayos del estudio, es debido a la relación que mantienen entre si las velocidades superficiales de las dos fases, las cuales dependiendo de su magnitud forman los “slugs” con diferentes características turbulentas que pueden incidir directamente en la corrosión. Por ejemplo, a una velocidad superficial de la fase gaseosa de 1,154 m/s para las tres velocidades superficiales de la fase líquida seleccionadas en este estudio, a la velocidad mas baja de 1,18 m/s la longitud total y la cabeza de un “slug” son de mayor magnitud comparadas con las medidas a las otras dos velocidades superficiales de la fase líquida. Se ha observado también en los ensayos con “slugs” largos, que sus frentes turbulentos golpean con mayor fuerza la parte inferior de las tuberías a diferencia de los “slugs” mas cortos que no alcanzan a causar mayores daños como se ve reflejado en las velocidades de corrosión mostradas en la figura 37.

Otra manera de poder analizar la velocidad de corrosión en función de la velocidad superficial de las fases es por medio de las frecuencias de los “slugs”. En la figura 43 se puede observar que a la velocidad de 1,18 m/s cuando la frecuencia de los “slugs” incrementa entre 0,88 y 1,21 “slugs”/s la velocidad de corrosión tiende a aumentar, pero por encima de estas frecuencias la velocidad de corrosión no varía considerablemente como también lo verifican en la misma figura 43 los datos correspondientes a las velocidades superficiales de las fases líquidas de 1,75 y 2,25 m/s. Una posible explicación de este comportamiento es como se menciona en el párrafo inmediatamente anterior, por la posible disminución de la turbulencia de los

“slugs” cuando sus frecuencias son bastante altas, por encima de 1,21 “slugs”/s en este caso de la tesis.

En la figura 38 se presenta la variación de la corrosión durante el periodo de ensayo de la prueba correspondiente a una velocidad superficial del líquido de 1.18 m/s y la velocidad superficial del gas de 0.384, 0.769 y 1.154 m/s, cuando la temperatura se ha incrementado a 333°K. Al final del tiempo de cada ensayo, se observa en la figura mencionada que la velocidad de corrosión se sitúa en valores alrededor de 4.3 mm/año, siendo este un valor de corrosión superior al obtenido en condiciones hidrodinámicas similares a 313°K , tal como se ha mostrado en la figura 34.

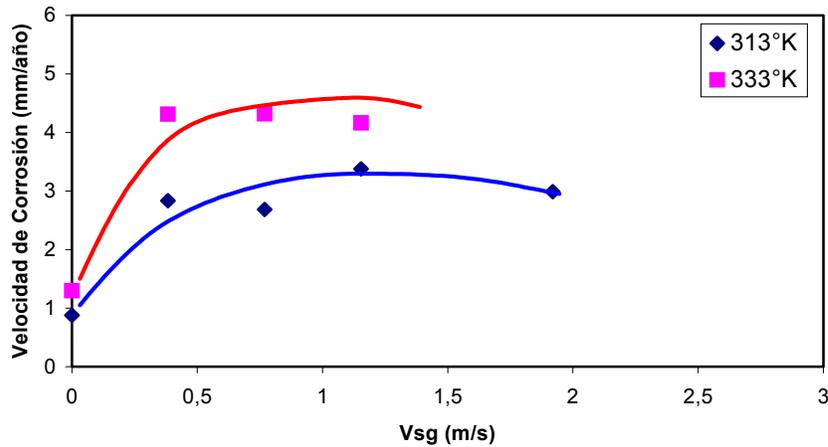
Figura 38. Velocidad de corrosión durante el periodo de ensayo en flujo “slug”, fase acuosa agua destilada, 1% NaCl, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Vsl 1.18 m/s, Vsg: 0.384, 0.769 y 1.154 m/s, 333°K, 0.1358 MPa.



En la figura 39 se comparan las velocidades de corrosión obtenidas a la velocidad superficial de la fase líquida de 1,18 m/s y la velocidad de la fase gaseosa de 0.38, 0.769 y 1.154 m/s a las dos temperaturas de 313°K y 333°K. Como en el caso de los resultados de la I etapa experimental, la velocidad de corrosión en el flujo “slug”

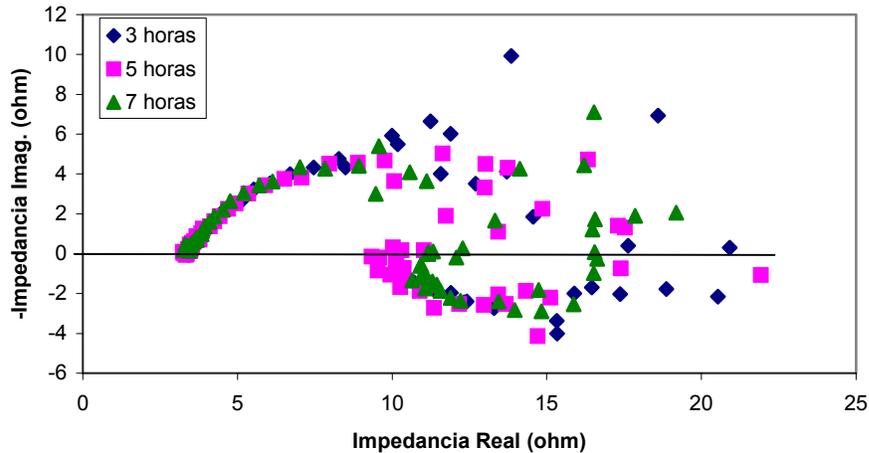
también se afecta con el cambio de temperatura, presentándose un incremento de la velocidad de corrosión.

Figura 39. Comparación de la velocidad de corrosión en flujo “slug” a las temperaturas de 313°K y 333°K, Vsl: 1,18 m/s y Vsg: 0.384, 0.769 y 1.154 m/s.



Con relación al uso de la técnica electroquímica de la espectroscopía de impedancias para el análisis de las resistencias de polarización y de transferencia de carga, los resultados obtenidos muestran que a diferencia de los ensayos de la I etapa en el “loop” en flujo simple y en cilindro rotatorio, la resistencia de la polarización obtenida por la técnica de corriente directa no es similar a la obtenida por la técnica de corriente alterna. En la figura 40 se presentan algunos de los espectros de impedancia para un ensayo a una velocidad de la fase líquida de 1,18 m/s y de la fase gaseosa de 1,92 m/s. La resistencia  $R_p$  medida por la técnica de corriente directa fue de 11,5 ohmios mientras que por la técnica de corriente alterna fue de 5,5 ohmios. Si calculáramos la velocidad de corrosión por la técnica de impedancias utilizando este valor de  $R_p$  de 7,5 ohmios, la velocidad de corrosión sería más alta.

Figura 40 Espectros de impedancias obtenidos a diferentes tiempos en un ensayo a  $V_{sl}$ : 1,18 m/s y  $V_{sg}$ : 1,92 m/s.

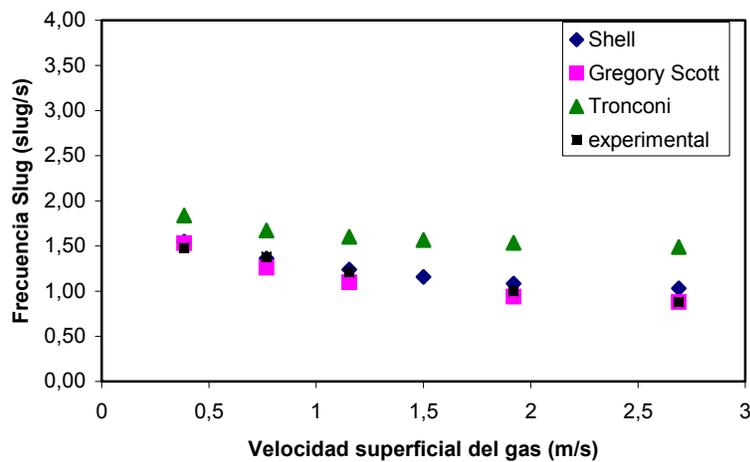


Además del análisis anterior de las resistencias, la figura 40 muestra que en esta II etapa de ensayos en flujo “slug”, los espectros de impedancia continúan mostrando los lazos inductivos a bajas frecuencias, reafirmando la existencia de la adsorción de compuestos como el ácido carbónico en la superficie del metal. No se presentan domos a bajas frecuencias que indiquen la formación de películas sobre el metal.

3.3.2 Resultados de las frecuencias de “slug”. Los resultados de las frecuencias de los “slugs” que se presentan en esta sección, se obtuvieron mediante el dispositivo diseñado y presentado, en la sección 2.2.4. La frecuencia es un parámetro particular de cada “slug” y su valor depende principalmente de la velocidad de las fases que conforman el flujo multifásico. En las tablas 16 y 17 se pueden observar y comparar los valores de las frecuencias obtenidas experimentalmente con las calculadas teóricamente mediante las correlaciones que se presentan en el anexo. Los resultados de la tabla 17, muestran que las correlaciones mas cercanas a los datos experimentales son la C1 (correlación Shell<sup>52</sup>), C2 (Correlación de Gregory Scott<sup>59</sup>) y C7 (de Tronconi<sup>63</sup>). Al graficar en la figura 41 los datos de las frecuencias de estas

tres correlaciones, se observa que para el caso de una velocidad superficial de la fase líquida de 1.18 m/s y de la velocidad superficial de la fase gaseosa de 0.384, 0.769, 1.154, 1.92 y 2.69 m/s las correlaciones mas cercanas a los datos experimentales son la correlación C1 y C2.

Figura 41. Valores de frecuencias de “slug”, experimentales y calculados por las correlaciones C1 de Shell, C2 de Gregory Scott y C7 de Tronconi para el sistema agua 1% NaCl, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, 313°K, 0.1358 MPa, V<sub>sl</sub> = 1.18 m/s.



Cuando la velocidad de la fase líquida se incrementa a 1,75 m/s y a 2,25 m/s, y las frecuencias de los “slugs” aumentan, de acuerdo con los datos de la tabla 17 la correlación C1 de Shell y C7 de Tronconi se ajustan más adecuadamente a los datos experimentales.

Tabla 16 Resultados de los valores de frecuencias de “slugs” obtenidos experimentalmente.

<b>VELOCIDAD SUPERFICIAL DE LAS FASES (m/s)</b>											
Vsl (m/s)	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.75	1.75	1.75	2.25	2.25	2.25
Vsg (m/s)	0.384	0.769	1.154	1.92	2.69	0.384	0.769	1.92	0.384	0.769	1.92
<b>FRECUENCIA DE “SLUGS” EXPERIMENTALES (slug/s)</b>											
F (slug/s)	1.48	1.38	1.21	1	0.88	2.9	2.78	2.45	3.11	2.83	2.66

Tabla 17 Valores de frecuencias de “slugs” obtenidos de correlaciones, comparados con los valores experimentales.

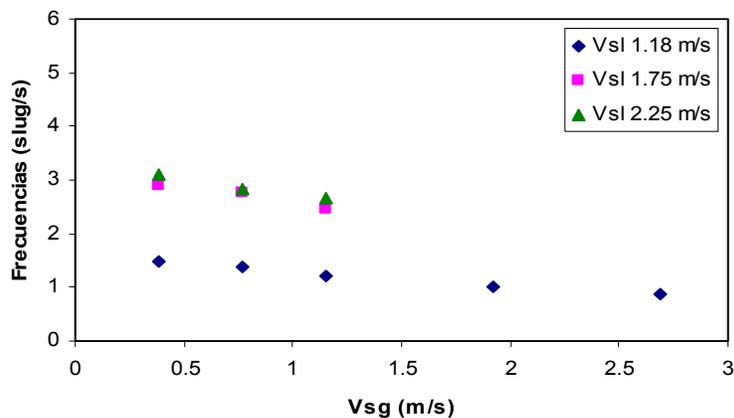
<b>VELOCIDAD SUPERFICIAL DE LAS FASES (m/s)</b>											
Vsl (m/s)	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.75	1.75	1.75	2.25	2.25	2.25
Vsg (m/s)	0.384	0.769	1.154	1.92	2.69	0.384	0.769	1.154	0.384	0.769	1.154
CORRELACIONES	<b>FRECUENCIA DE LOS “SLUGS” CALCULADA TEORICAMENTE (slugs/s)</b>										
C1	1.55	1.36	1.24	1.09	1.03	2.67	2.31	2.05	3.88	3.35	2.93
C2	1.53	1.26	1.10	0.94	0.88	1.88	1.68	1.55	2.21	2.06	1.97
C3	1.36	1.05	0.85	0.62	0.48	1.51	1.25	1.07	1.61	1.38	1.21
C4	1.41	1.13	0.95	0.72	0.59	1.55	1.32	1.15	1.63	1.43	1.28
C5	1.27	1.05	0.92	0.78	0.73	1.57	1.40	1.30	1.85	1.72	1.65
C6A	2.12	0.88	0.52	0.26	0.16	3.45	1.45	0.87	4.70	1.99	1.20
C6B	0.59	0.58	0.58	0.58	0.58	0.90	0.87	0.86	1.19	1.13	1.11
C7	1.84	1.67	1.60	1.54	1.49	2.89	2.61	2.48	3.87	3.48	3.29
Experimental	1.48	1.38	1.21	1	0.88	2.9	2.78	2.45	3.11	2.83	2.66

C1: C. Shell<sup>52</sup>, C2: C. Gregory Scott<sup>59</sup>, C3: C. Greskovich y Shrier<sup>60</sup>, C4: C. Heywood y Richardson<sup>58</sup>, C5: C. Zabarás<sup>52</sup>, C6: C. Hill y Wood<sup>61</sup>, C7: C. Tronconi<sup>63</sup>.

Como se mencionó en la sección 2.3.2, las correlaciones presentadas de la bibliografía fueron obtenidas mediante formulas empíricas y experimentos en circuitos hidrodinámicos de diferentes diámetros, longitudes, densidad y viscosidad de los fluidos, velocidades de las fases y topografías. Se ha observado en esta II etapa de la tesis, que no todas las correlaciones se ajustan a los resultados obtenidos experimentalmente, pero se ha concluido que la correlación de Shell fue la de mejor ajuste, a pesar de su desviación cuando las frecuencias de los “slugs” fueron más altas.

De la tabla 16 se puede observar que a medida que se incrementa la velocidad superficial de la fase líquida desde 1.18 m/s a 2.25 m/s, la frecuencia de los “slugs” aumenta. No obstante, para cada velocidad superficial de la fase líquida, a medida que se incrementa la velocidad superficial de la fase gaseosa la frecuencia de los “slugs” desciende. En la figura 42 se ilustra gráficamente con base en los datos experimentales lo mencionado anteriormente, fijando en el eje de las Y la frecuencia de los “slugs” y en el eje de las X la velocidad superficial del gas. Si se hiciera una gráfica con los datos de las correlaciones de la tabla 17 también se observaría el mismo comportamiento.

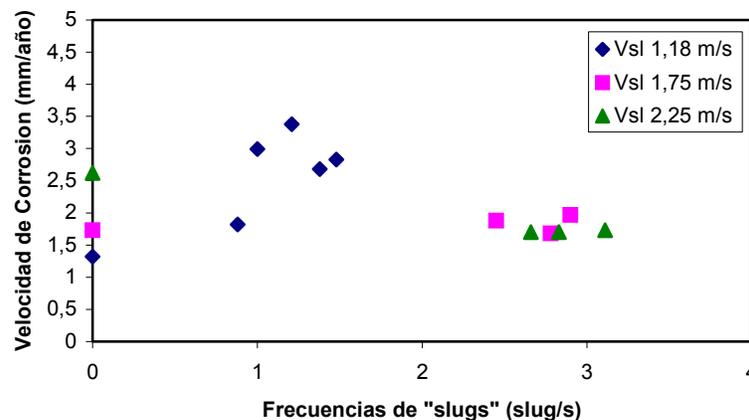
Figura 42 Variación de la frecuencia del “slug” con la velocidad superficial del gas a diferentes velocidades de la fase líquida.



Este comportamiento de la disminución de las frecuencias de los “slugs” ocurre cuando aumenta la cantidad volumétrica de la fase gaseosa, haciendo que los “slugs” y sus partes que lo forman se extiendan dentro de la tubería. Cuando se reduce la fase gaseosa, los “slugs” se acortan y un mayor número de ellos se transportan a lo largo de la tubería, reflejándose en la medida de la frecuencia o número de veces que pasa la cabeza del “slug” por un punto fijo.

Con respecto a la relación de la velocidad de la corrosión con la frecuencia de los “slugs”, se puede observar en la figura 43 que los valores más altos de la velocidad de corrosión se han obtenido cuando las frecuencias son las más bajas.

Figura 43 Variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia del “slug” en el sistema multifásico agua 1% NaCl, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, 313°K, 0.1358 MPa.



En general, de las figuras 37, 42 y 43 se observa que a la velocidad superficial de la fase líquida de 1.18 m/s, la velocidad de corrosión aumenta con la frecuencia del “slug” desde 0.88 slug/s hasta 1.21 slug/s y después, a frecuencias más altas, la corrosión empieza a descender. Cuando la velocidad superficial de la fase líquida se incrementa a 1.75 m/s y 2.25 m/s la frecuencia del “slug” sube por encima de los 2.5 slug/s y las velocidades de corrosión se reducen a 1.7 mm/año aproximadamente.

Como fue mencionado en el párrafo 3.3.1, debido a una mayor turbulencia en la cabeza de los “slugs”, los “slugs” más largos y de bajas frecuencias, mostraron velocidades de corrosión superiores a los más cortos de altas frecuencias. Los remolinos formados en el frente de los “slugs” cortos no alcanzan a llegar con fuerza al fondo de la tubería y no pueden causar mayores daños.

En la figura 43, sobre el eje de las Y a frecuencias igual a cero, se han señalado las velocidades de corrosión correspondientes a la I etapa de una sola fase acuosa. Se podrá observar en general que para el caso de la II etapa, cuando la velocidad superficial de la fase líquida es de 1,18 m/s las velocidades de corrosión en el flujo “slug” son superiores al flujo simple de una sola fase. No ocurre lo mismo para los “slugs” de altas frecuencias manteniéndose las velocidades de corrosión invariables o cercanas al flujo simple.

Otra forma de analizar el comportamiento de la velocidad de corrosión con los factores característicos del “slug” y la velocidad de las fases, es por medio del número adimensional de Froude ya mencionado en la revisión bibliográfica. La Universidad de Ohio en sus investigaciones, definió este número adimensional como una medida del grado de turbulencia de los “slugs”. La ecuación para calcular el número de Froude es la siguiente:

$$No. Fr = \frac{V_t - V_{LTB}}{\sqrt{gH_{LTB}}} \quad (60)$$

Siendo:

$V_t$  = la velocidad translacional del “slug”, que puede ser calculada por la ecuación (33), (m/s).

$V_{LTB}$  = la velocidad de la película líquida del “slug”, que puede ser calculada por la ecuación (41) u otra correlación como la presentada por Taitel y Dukler<sup>55</sup>, (m/s).

$g$  = aceleración de la gravedad, 9.8 m/s<sup>2</sup>.

$H_{LTB}$  = altura de la película líquida del “slug”, que puede ser calculada por algunas de las correlaciones presentadas en la bibliografía como la de Taitel y Dukler<sup>55</sup>, (m).

En la tabla 18 se presenta la información correspondiente al cálculo de los números de Froude mediante la ecuación (60), para las velocidades de las fases líquida y gaseosa de los ensayos en esta II etapa.

Tabla 18. Números de Froude correspondientes a las  $V_{sl}$  y  $V_{sg}$  de la II etapa, 313°K, 0,17 MPa.

$V_{sl}$ (m/s)	1,18	1,18	1,18	1,75	1,75	1,75	2,25	2,25	2,25
$V_{sg}$ (m/s)	0,384	0,769	1,154	0,384	0,769	1,154	0,384	0,769	1,154
F(slug/min)	88,8	82,8	75	174	166,8	147	186,6	167,8	159,6
N Froude	1,25	2,0	2,8	1,25	2,0	2,8	1,25	2,0	2,8

Cuando se comparan los números de Froude calculados en esta II etapa con los publicados en los artículos consultados de la Universidad de Ohio<sup>46</sup> ( 6, 8, 12 ), los correspondientes a esta tesis son mas bajos. La diferencia se encuentra en la cantidad de la fase gaseosa involucrada en los “slugs”. A altas velocidades superficiales de la fase gaseosa, corresponden altos Números de Froude. La Universidad de Ohio realizó estudios en tuberías de 10 cm de diámetro y velocidades superficiales de la fase gaseosa por encima de los 2 m/s, correspondientes a altos Números de Froude y bajas frecuencias de los “slugs”. En el estudio presentado en esta tesis se trabajó en una tubería horizontal de 5 cm de diámetro, velocidades superficiales de la fase gaseosa por debajo de 2 m/s y frecuencias de los “slugs” por encima de los 50 slugs/min.

En la figura 44, y utilizando los datos de la tabla 18, se muestra la variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia de los “slugs” y el Número de Froude. Así como se mostró en la figura 43, en la figura 44 se observa que cuando la frecuencia de los “slugs” está por encima de los 80 slugs/min la velocidad de corrosión desciende. En la figura 44 así como en la figura 45 se puede observar que se presentan mayores velocidades de corrosión cuando los Números de Froude son mas altos, siendo éste un comportamiento observado también en los estudios de la Universidad de Ohio<sup>46</sup>, y que demuestra que a medida que la turbulencia de la cabeza de los “slugs” se incrementa también lo hace la velocidad de corrosión.

Figura 44. Variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia de los “slugs” y el número de Froude, en una solución acuosa de 1% NaCl, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 313 K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.

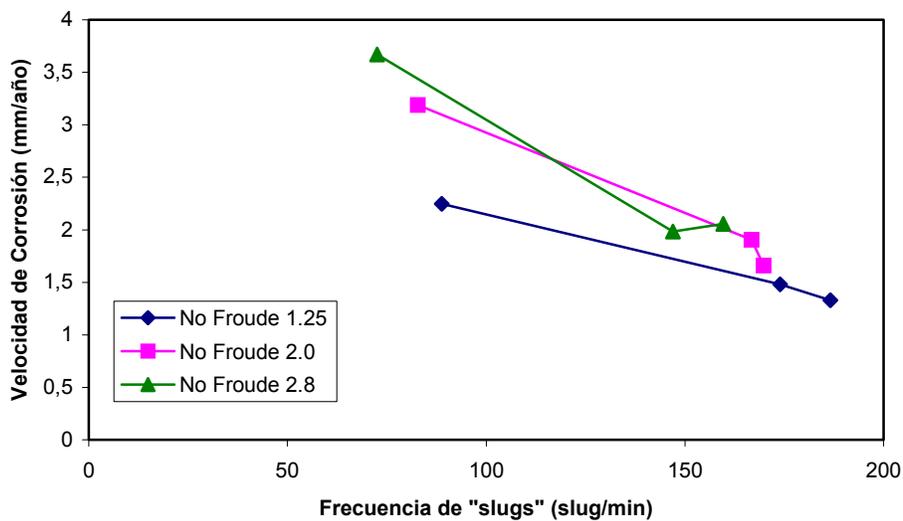
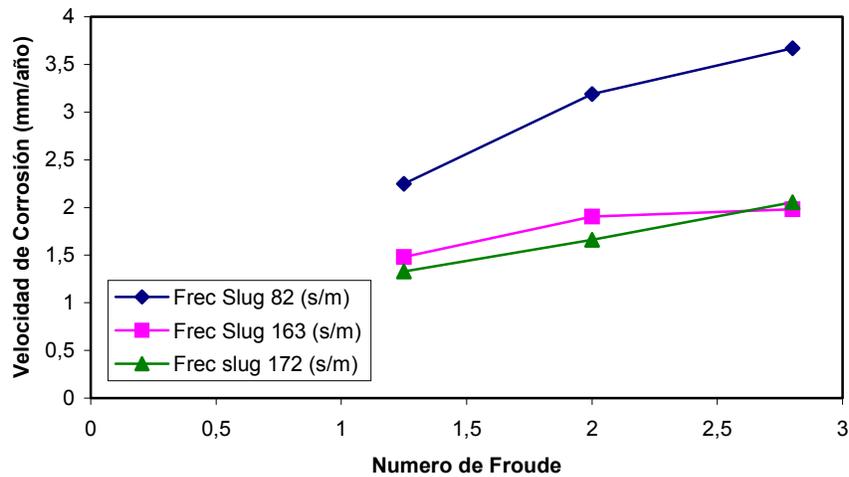


Figura 45. Variación de la velocidad de corrosión con el número de Froude y la frecuencia de los “slugs”, en una solución acuosa de 1% NaCl, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 313 K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.



3.3.3 Resultados de las características del “slug”. Mediante el modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup> descrito en el anexo, y las correlaciones discutidas en la sección 1.3 del capítulo de la revisión bibliográfica, se estimaron los factores característicos de los “slugs” formados en el flujo multifásico de esta etapa. En la parte superior de la tabla 19, se encuentran los datos de las propiedades fisicomecánicas de las fases. El modelo requiere también las velocidades superficiales de las fases líquida y gaseosa,  $V_{sl}$  y  $V_{sg}$ , la frecuencia de los “slugs”,  $F$ , y la longitud de la cabeza del “slug”,  $L_s$ . Las velocidades superficiales de las fases corresponden a las fijadas para esta II etapa y las frecuencias de los “slugs” a las obtenidas experimentalmente. La longitud de la cabeza de los “slugs” se calculó teóricamente mediante la correlación de Hill y Wood<sup>70</sup> (1994), ecuación (61). Esta correlación se seleccionó debido a que las correlaciones presentadas anteriormente en la sección 1.3, ecuaciones (39) y (40), no se ajustaban a las longitudes de las cabezas observadas en la sección transparente de la tubería del “loop hidrodinámico” de pruebas. Al parecer, por algunos cálculos

previos, estas correlaciones se ajustan bien en “slugs” largos y formados en tuberías de grandes diámetros. La correlación de Hill y Wood<sup>70</sup> se desplazó de los valores numéricos aquí obtenidos; sin embargo, haciendo un ajuste matemático y cambiando el coeficiente de proporcionalidad a un valor de 1.02, la correlación y los datos experimentales coincidieron bastante bien. La siguiente es la correlación de Hill y Wood<sup>70</sup> modificada:

$$L_S = 1.02V_{SL} \frac{3600}{F_S} \frac{1}{H_{LLS}} \quad (61)$$

Los términos de esta ecuación se definen como:

$L_S$ : longitud de la cabeza del “slug” (m).

$V_{SL}$ : velocidad superficial de la fase líquida (m/s).

$F_S$ : frecuencia de “slug” (slug/hora).

$H_{LLS}$ : fracción volumétrica del líquido en la tubería.

De la tabla 19 se puede observar que a medida que aumenta la velocidad superficial de la fase líquida, la longitud  $L_U$  de los “slugs, se acorta. Sin embargo, también se observa que para cada velocidad superficial de la fase líquida, a medida que aumenta la velocidad superficial del gas, la longitud  $L_U$  de los “slugs” se alarga. Estos resultados están de acuerdo también con las medidas experimentales de las frecuencias, donde a medida que aumenta la cantidad de gas en el sistema, los “slugs” se alargan y las frecuencias disminuyen. También se puede observar en la misma tabla que la caída de presión por fricción  $DP_f$  y la total del “slug” se va incrementando a medida que aumenta la velocidad translacional de los “slugs”  $V_{TB}$ .

Tabla 19. Resultados de factores característicos de los “slugs” calculados teóricamente mediante el modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup>.

<b>DATOS DE PROPIEDADES DEL FLUJO MULTIFASICO AGUA1%NaCl, CO2, N2</b>											
D <sub>L</sub> (Kg/m <sup>3</sup> )	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998
V <sub>L</sub> (Kg/m.s)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
D <sub>G</sub> (Kg/m <sup>3</sup> )	2.364	2.364	2.364	2.364	2.364	2.364	2.364	2.364	2.364	2.364	2.364
V <sub>G</sub> (Kg/m.s)	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05
D <sub>I</sub> (m)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
<b>RESULTADOS DE LOS VALORES DE FACTORES CARACTERISTICOS DE LOS “SLUGS”</b>											
V <sub>SL</sub> (m/s)	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.75	1.75	1.75	2.25	2.25	2.25
V <sub>SG</sub> (m/s)	0.384	0.769	1.154	1.92	2.69	0.384	0.769	1.154	0.384	0.769	1.154
V <sub>S</sub> (m/s)	1.564	1.949	2.334	3.1	3.87	2.134	2.519	2.904	2.634	3.019	3.404
H <sub>LLS</sub>	0.91520726	0.888255423	0.860862525	0.806583968	0.753912602	0.87511872	0.8476704	0.820354282	0.839483955	0.81226066	0.785486615
Re <sub>S</sub>	7.79E+04	9.71E+04	1.16E+05	1.54E+05	1.92E+05	1.06E+05	1.25E+05	1.44E+05	1.31E+05	1.50E+05	1.69E+05
C	0.25853539	0.2631461	0.266920096	0.272854975	0.277485876	0.265044937	0.268516087	0.271490137	0.269449835	0.27230177	0.274808736
V <sub>TB</sub> (m/s)	1.96834935	2.461871748	2.956991505	3.945850423	4.943870341	2.699605895	3.195392023	3.692407356	3.343730864	3.84107905	4.339448938
F(s/s)	1.48	1.38	1.21	1	0.88	2.9	2.78	2.45	3.11	2.83	2.66
L <sub>U</sub> (m)	1.32996578	1.783965035	2.443794632	3.945850423	5.618034478	0.930898584	1.149421591	1.507105043	1.075154619	1.35727175	1.631371781
L <sub>S</sub> (m)	0.88	0.98	1.15	1.5	1.82	0.7	0.74	0.8	0.88	1	1.1
L <sub>F</sub> (m)	0.44996578	0.803965035	1.293794632	2.445850423	3.798034478	0.230898584	0.409421591	0.707105043	0.195154619	0.35727175	0.531371781
H <sub>LTBE</sub>	0.53772486	0.391433561	0.331154679	0.266726629	0.234013972	0.699637367	0.509167116	0.45536574	0.903410944	0.61226152	0.48565517
X	0.72516636	0.892705254	1.050938674	1.336917485	1.586478889	0.969934368	1.12353587	1.267399595	1.167528628	1.30849013	1.439860184
V <sub>LTBE</sub> (m/s)	1.2801471	1.298044327	1.337476291	1.387990368	1.484229131	1.992136096	2.069322646	2.272069167	2.684221837	2.75046262	2.826477048
L <sub>M</sub> (m)	0.00123325	0.006485867	0.01519989	0.044861893	0.087120959	0.000308041	0.003095047	0.006112295	3.86056E-05	0.00110376	0.005105093
DPA(Pa)	104.833498	295.9569898	533.3767789	1165.681493	1927.667491	70.07826614	257.3102302	407.89859	-29.862711	178.955188	423.5051204
Ff	4.84E-03	4.63E-03	4.46E-03	4.22E-03	4.04E-03	4.54E-03	4.40E-03	4.27E-03	4.36E-03	4.24E-03	4.14E-03
DPf(Pa)	380.338362	611.0031969	961.4216392	1959.17161	3313.994698	506.2582442	698.8947357	944.7525119	892.0152202	1254.03507	1656.036176
DPU(Pa)	485.171859	906.9601867	1494.798418	3124.853103	5241.662189	576.3365104	956.2049658	1352.651102	862.1525092	1432.99026	2079.541296
DPm(Pa/m)	364.800259	508.3957191	611.6710457	791.9339984	933.0064117	619.1184733	831.9009956	897.5161404	801.8869977	1055.78729	1274.719423
DPm(exper.)	280/433	382/535	382/633	510/1021	510/1022	637/688	688/841	816/918	1071	1147/1220	1249/1351

Una breve definición de los términos de la tabla 19 se da a continuación, siendo estos ampliados con más detalle en la sección 1.3 del capítulo de la revisión teórica.

$D_L$ : densidad de la fase líquida ( $\text{Kg/m}^3$ ).

$V_L$ : viscosidad de la fase líquida ( $\text{Kg/m.s}$ ).

$D_G$ : densidad de la fase gaseosa ( $\text{Kg/m}^3$ ).

$V_G$ : viscosidad de la fase gaseosa ( $\text{Kg/m.s}$ ).

$D_I$ : diámetro interno de la tubería (m).

$V_{SL}$ : velocidad superficial de la fase líquida (m/s).

$V_{SG}$ : velocidad superficial de la fase gaseosa (m/s).

$V_S$ : suma de las dos velocidades superficiales de las fases (m/s).

$H_{LLS}$ : fracción volumétrica del líquido en el “slug”.

$Re_S$ : numero Reynold del “slug”.

$C$ : relación del flujo másico en el frente del “slug” al flujo másico en la cabeza del “slug”.

$V_{TB}$ : velocidad translacional del “slug” (m/s).

$F_S$ : frecuencia del “slug” (slug/s).

$L_U$ : longitud total de la unidad del “slug” (m).

$L_S$ : longitud de la cabeza del “slug” (m).

$L_F$ : longitud de la película líquida del “slug” (m).

$H_{LTBE}$ : fracción volumétrica del líquido en la película líquida del “slug”.

$X$ : flujo másico del líquido que entra al “slug” ( $\text{Kg/s}$ ).

$V_{LTBE}$ : velocidad del líquido en la película líquida (m/s).

$L_M$ : longitud de la zona de mezcla en el frente del “slug” (m).

$DPA$ : caída de presión aceleracional (Pa).

$F_f$ : factor de fricción.

$DP_f$ : caída de presión por fricción (Pa).

$DPU$ : caída de presión total del “slug” (Pa).

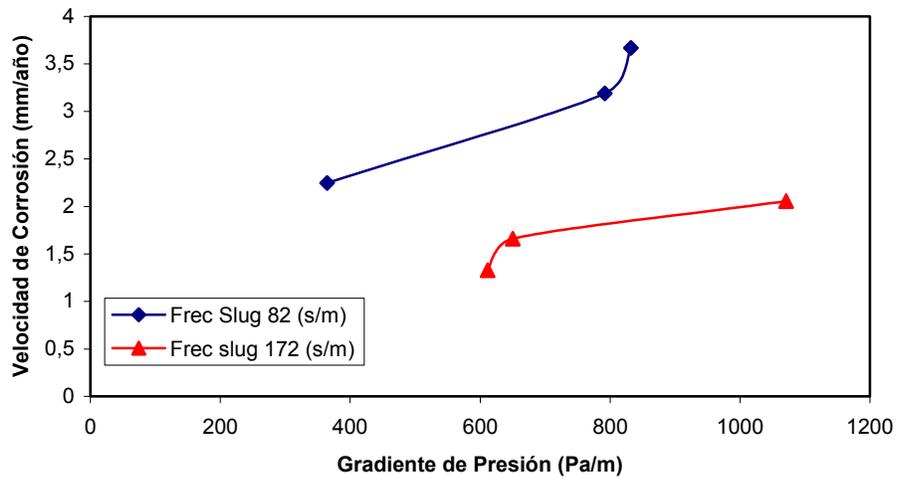
$DP_m$ : caída de presión total del “slug” por metro (Pa/m).

DP(exper.): caída de presión total del “slug” por metro, medida experimentalmente (Pa/m).

El modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup> utilizado para obtener los resultados de la tabla 19, concuerda bien con las longitudes de los “slugs” observados en las secciones de tubería transparente, así como también con las medidas de la caída de presión medidas en los instrumentos instalados en el sistema PLC de registro de datos del “loop multifásico de corrosión”. Estos resultados verifican una vez mas la confiabilidad de la operación y capacidad del “loop multifásico” para estudios de corrosión tanto en flujos simple como en “slugs”. De igual manera se puede concluir que el modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup> seleccionado de la bibliografía después de cálculos y análisis previos, se ajusta a los datos hidrodinámicos experimentales del “loop”.

Con relación a la variación de la velocidad de corrosión con las caídas de presión en el flujo “slug”, se puede observar en la figura 46 que existe una tendencia a incrementar la velocidad de corrosión con la caída de presión. La figura 46 fue construida con algunos de los datos presentados en la tabla 19. La línea correspondiente a la frecuencia promedio de 82 slug/min es el resultado de la variación de la velocidad de corrosión con el gradiente de presión, cuando la velocidad superficial del líquido varía entre 1,18 m/s, 1,75 m/s y 2,25 m/s, manteniendo constante la velocidad superficial del gas en 0,384 m/s. La línea correspondiente a la frecuencia promedio de 172 slug/min también es el resultado del cambio de las velocidades superficiales del líquido, pero manteniendo constante la velocidad superficial de la fase gaseosa en 1,154 m/s. Lo anterior indica que la velocidad de corrosión está aumentando con la velocidad superficial de la fase líquida y la caída de presión total del “slug”, pero teniendo también en cuenta que a altas frecuencias de los “slugs” las velocidades de corrosión son mas bajas.

Figura 46 Variación de la velocidad de corrosión con el gradiente de presión y la frecuencia de los “slugs”, en una solución acuosa de 1% NaCl, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 313°K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.



### 3.4 RESULTADOS III ETAPA FLUJO SLUG, AGUA 1%NaCl, ACEITE, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

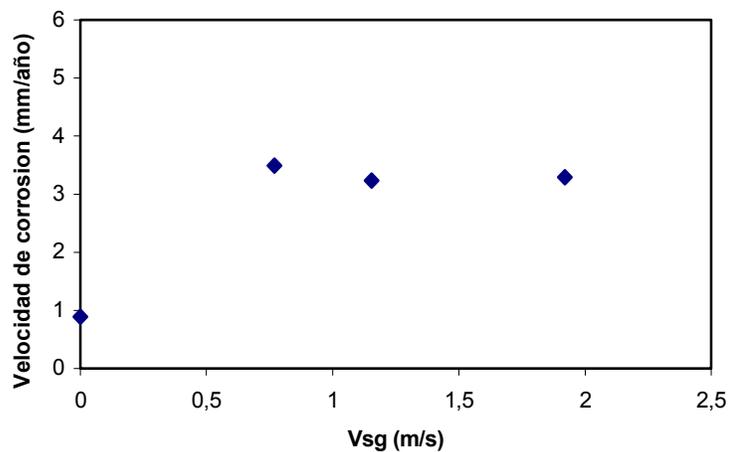
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la tercera etapa de experimentación de la tesis, los cuales comprenden: la velocidad de corrosión del electrodo de acero al carbono 1020 expuesto al flujo “slug” cuando se introduce en la fase líquida un aceite mineral refinado, en proporción de 70% de agua y 30% de aceite; los resultados de la frecuencia del “slug” experimental y por correlaciones empíricas; la caída de presión experimental y los cálculos teóricos de estos factores y las características del “slug”.

Como en la sección de los resultados de la II etapa, se verificó inicialmente en el mapa de patrones de flujo, la formación del flujo “slug” para las condiciones de prueba consideradas en esta III etapa.

3.4.1 Resultados de la velocidad de Corrosión del acero al carbono 1020. La figura 47 muestra los resultados de la velocidad de corrosión obtenidos en esta III etapa experimental. Al igual que en las otras etapas, mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización se obtuvieron estos resultados. El valor de la velocidad de corrosión de 0,89 mm/año localizado en el eje de las Y, corresponde a la corrosión de la fase acuosa separada del aceite, en condiciones estáticas, graficada con el fin de comparar y tener un punto de partida. Como fue mencionado en el capítulo de la metodología y de la planeación de los ensayos, en esta etapa se trataba de buscar unas primeras respuestas acerca del efecto de una dispersión agua - aceite refinado en la velocidad de corrosión en un material de acero al carbono. Se seleccionó para estos ensayos una velocidad de la fase líquida de 1,18 m/s, por permitir en primer lugar y de acuerdo con algunos ensayos previos, que la dispersión fuera más estable y duradera y en segundo lugar, por su facilidad de comparación con los resultados de la II etapa, que fueron los mas altos en cuanto a la velocidad de la corrosión.

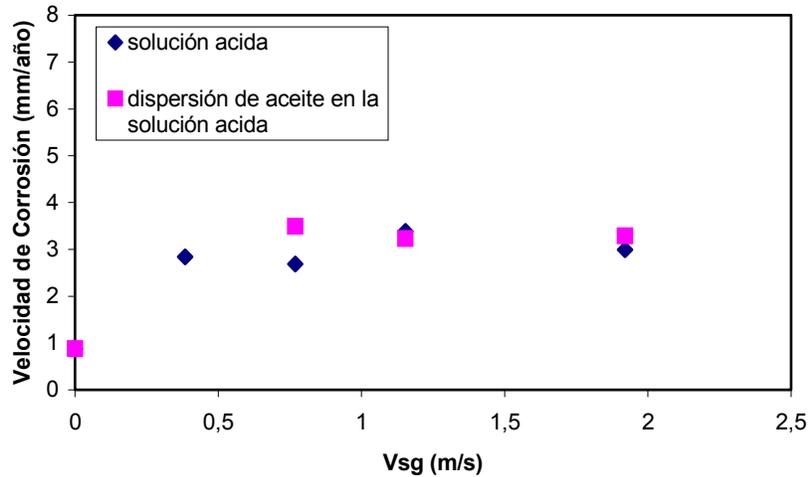
En la figura 47 se observa que la velocidad de la corrosión del electrodo de acero al carbono es bastante alta, por encima de los 3 mm/año. Al comparar las velocidades de corrosión obtenidas entre la etapa II y la etapa III de la experimentación, como se muestra en la figura 48, se puede analizar que no se presentó ninguna variación considerable con la presencia de la fase oleica en la proporción analizada de 70% de solución acuosa ácida y 30% de aceite mineral.

Figura 47. Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad superficial de la fase gaseosa,  $V_{sl}$ : 1,18 m/s, para el sistema de flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, aceite mineral, relación agua aceite 70/30,  $CO_2$ ,  $N_2$ , 313°K, 0.170 MPa, en un electrodo de acero al carbono 1020.



Es importante tener en cuenta que en este caso no se usaron agentes tensoactivos; la dispersión fue de tipo mecánico y no químico y que el aceite mineral es una fracción de hidrocarburo bastante inerte en lo que respecta a la corrosión del acero. La presencia de las gotas de aceite no parece interferir sustancialmente en los procesos de difusión y reacción superficial de los agentes responsables de la corrosión.

Figura 48. Comparación de las velocidades de corrosión entre las etapas II/III de los sistemas en flujo “slug” de: agua destilada, 1% NaCl, y agua destilada del 1% de NaCl - aceite mineral, relación agua aceite 70/30, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 313°K, 0.170 MPa, en un electrodo de acero al carbono 1020, Vsl: 1,18 m/s.



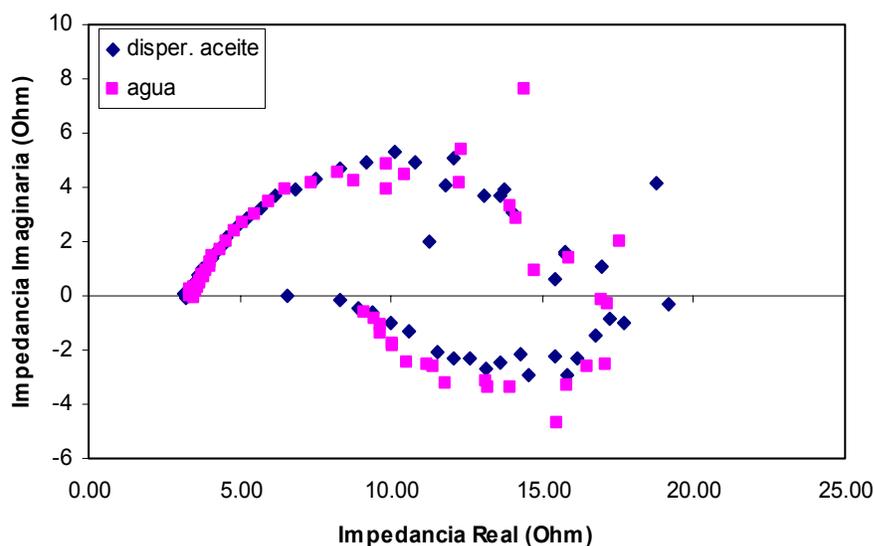
Generalmente se espera, cuando hay la presencia de una fase oleica en un medio corrosivo, que esta fase disminuya en algún grado la velocidad de corrosión. Pero en esta tesis se ha observado que el aceite mineral en la proporción agua – aceite 70/30 no redujo la velocidad de corrosión. La posible razón es, que el electrodo de prueba no fue mojado completamente por el aceite debido a la alta turbulencia del “slug”, permitiendo de esta manera que la fase acuosa ácida llegara sin obstáculos a la superficie metálica y continuara la corrosión sin ninguna reducción como lo han demostrado los resultados.

Otra posible razón de las altas velocidades de la corrosión se debe a que los aceites blancos refinados como el aceite mineral, han perdido algunos compuestos importantes naturales que contienen los hidrocarburos de los pozos y que serían los verdaderos responsables en la reducción de la velocidad de corrosión, como se ha

observado en algunos estudios realizados en autoclaves<sup>22</sup> y reportados en la bibliografía; pero, también en algunos casos y a pesar de la existencia de estos compuestos protectores, la turbulencia del fluido los ha podido remover, como se ha reportado en algunos pozos en los campos de petróleo (archivos de ECOPETROL ICP).

Los espectros de impedancia electroquímica EIS presentados en la figura 49, para los casos de la fase líquida de sólo agua y para la dispersión agua/aceite, muestran la poca diferencia entre los dos diagramas de Nyquist y verifican que no existen barreras formadas por el aceite u alguna otra película en la superficie del electrodo de acero de la prueba.

Figura 49. Espectros de impedancia EIS de Nyquist para el caso de la fase líquida de agua destilada del 1% de NaCl, II etapa, y el caso de la fase líquida formada por la dispersión agua/aceite en la relación 70/30, III etapa, Vsl: 1,18 m/s, Vsg: 1,92 m/s.



Como se ha podido apreciar en estos primeros experimentos en flujo “slug” con la presencia de un aceite, existen muchos factores que pueden influir en la variación de

la velocidad de corrosión lo que justifica no tan solo una, sino varias investigaciones para conocer más a profundidad el comportamiento de la fase oleica en la corrosión por el CO<sub>2</sub> en la presencia de los flujos multifásicos tipo “slug”. Por ejemplo, otra situación muy diferente para mencionar se puede presentar cuando se incluyen agentes tensoactivos en el sistema como algunos inhibidores, que pueden ayudar a formar verdaderas emulsiones y no simples dispersiones mecánicas. Tal sería el caso de utilizar inhibidores formadores de películas, que, además de ayudar a formar emulsiones pueden aumentar la mojabilidad del metal por aceite, con la consecuente reducción de la velocidad de corrosión.

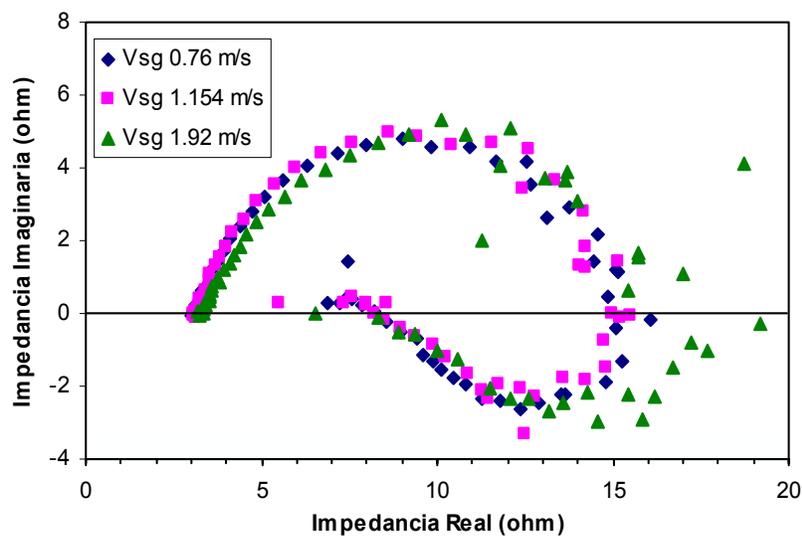
Con relación a la técnica de espectroscopia de impedancias EIS, también fue usada en esta III etapa para calcular las resistencias de la solución,  $R_s$ , la de polarización  $R_p$  y la de transferencia de carga  $R_t$ . En la tabla 20 se presentan los resultados de estas resistencias obtenidas del diagrama de Nyquist y la resistencia  $R_p$  obtenida por la técnica de corriente directa.

Tabla 20. Resultados de la resistencia de la solución  $R_s$ , resistencia a la polarización  $R_p$  y resistencia de transferencia de carga  $R_t$ , obtenidos de los diagramas de Nyquist y la resistencia  $R_p$  por la técnica de corriente directa.

RESISTENCIAS (Ohmios)					
TECNICA EIS					TECNICA RPL
Vsl (m/s)	Vsg (m/s)	$R_s$ (ohm)	$R_p$ (ohm)	$R_t$ (ohm)	$R_p$ (ohm)
1.18	0.769	2.93	5.05	11.73	11.00
1.18	1.154	2.88	4.87	11.16	11.89
1.18	1.92	3.09	4.98	10.63	11.65
0.56	1.92	2.79	6.22	14.82	11.60

En la figura 50 se muestran las curvas de impedancia correspondientes a los datos de la tabla anterior. Adicionalmente, en estas curvas se observa la formación de lazos inductivos similares a los de la II etapa, característicos de la corrosión en medios ácidos.

Figura 50. Curvas de impedancia electroquímica en flujo “slug”,  $V_{sl}$  1.18 m/s, agua destilada, 1% NaCl, aceite mineral, relación agua aceite 70/30,  $CO_2$ ,  $N_2$ , 313°K, 0.170 MPa.



De los resultados de la tabla 20, se puede observar que en esta III etapa de la experimentación, la resistencia  $R_p$  obtenida por la técnica de corriente directa de la resistencia a la polarización lineal se acerca al valor de la  $R_t$  obtenida por la técnica de corriente alterna EIS. Siendo estos valores cercanos entre sí, se podría calcular la velocidad de la corrosión en este caso, por cualquiera de las dos técnicas electroquímicas. Los espectros de EIS de la figura 49, también confirman lo anterior.

3.4.2 Resultados de las frecuencias de “slug”. Los resultados de las frecuencias del “slug” medidas experimental y teóricamente mediante las correlaciones programadas

en lenguaje basic en el anexo, se presentan en la tabla 21. En esta tabla se puede observar que las correlaciones C1 (correlación de Shell) y C2 (Correlación de Gregory y Scott) son las que mejor se ajustan a los datos de frecuencias de “slug” obtenidas experimentalmente, de manera idéntica al sistema sin aceite de la II etapa.

Tabla 21. Resultados de frecuencias de “slugs” experimentales y calculados teóricamente mediante correlaciones, III etapa de experimentación.

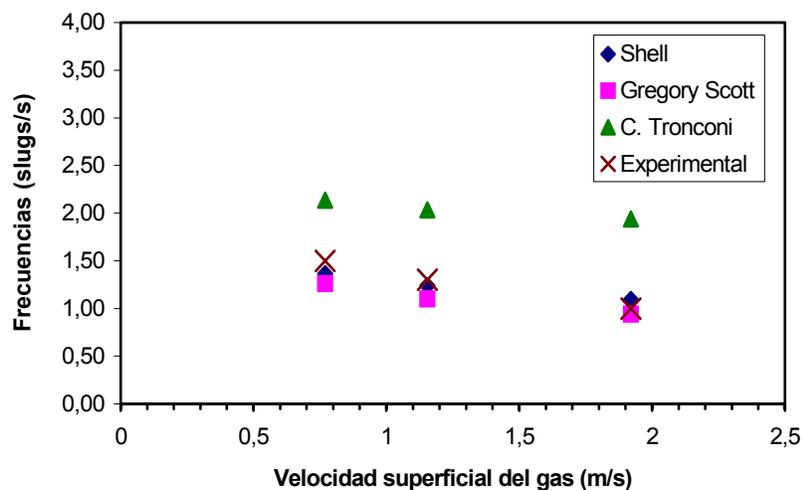
<b>VELOCIDAD SUPERFICIAL DE LAS FASES (m/s)</b>				
Vsl (m/s)	1.18	1.18	1.18	0.56
Vsg (m/s)	0.769	1.154	1.92	1.92
<b>FRECUENCIAS DE “SLUG” EXPERIMENTAL (slug/s)</b>				
Experimental	1.50	1.30	1.00	0.40
<b>FRECUENCIAS DE “SLUG” DE CORRELACIONES (Slug/s)</b>				
C1	1.36	1.24	1.09	0.56
C2	1.26	1.10	0.94	0.43
C3	1.05	0.85	0.62	0.32
C4	1.13	0.95	0.72	0.42
C5	1.05	0.92	0.78	0.36
C6A	1.16	0.69	0.35	0.13
C6B	0.63	0.64	0.66	0.33
C7	2.14	2.03	1.94	0.89

C1: C. Shell<sup>52</sup>, C2: C. Gregory Scott<sup>59</sup>, C3: C. Greskovich y Shrier<sup>60</sup>, C4: C. Heywood y Richardson<sup>58</sup>, C5: C. Zabarás<sup>52</sup>, C6: C. Hill y Wood<sup>61</sup>, C7: C. Tronconi<sup>63</sup>.

En la figura 51 se presenta gráficamente la variación de las frecuencias del “slug” con la velocidad superficial de la fase gaseosa, obtenida experimental y teóricamente mediante las correlaciones C1, C2 y C7, para una velocidad superficial de la fase líquida de 1,18 m/s. Nuevamente se observa en esta figura 51 que las correlaciones

C1 de Shell y C2 de Gregory Scott se ajustan a las frecuencias obtenidas experimentalmente. Este comportamiento de las correlaciones es similar al obtenido en la II etapa experimental.

Figura 51. Frecuencias de “slug” obtenidas experimentalmente y mediante las correlaciones de Shell, Gregory Scott y C. Tronconi, para el sistema de flujo “slug”, aceite mineral, relación agua aceite 70/30, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 313°K, 0.170 MPa, Vsl: 1,18 m/s.

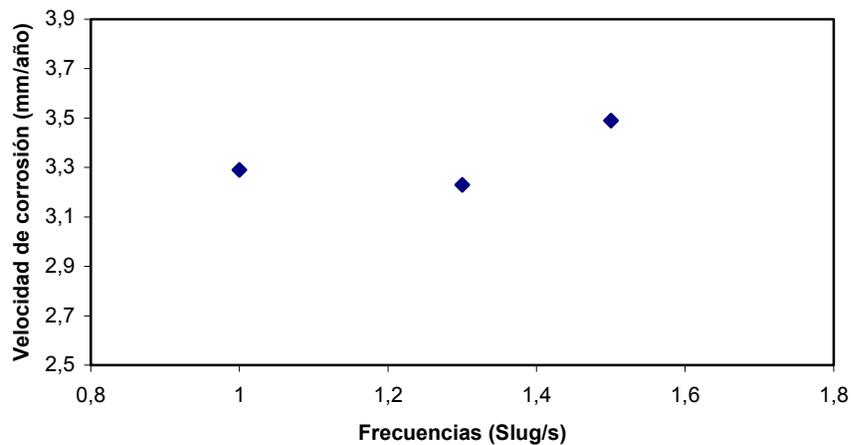


En la figura 51 se observa también un leve descenso en la frecuencia de los “slugs” a medida que aumenta la velocidad superficial del gas y como se analizó en la II etapa, este comportamiento se presenta debido al alargamiento en la longitud de la unidad del “slug”, cuando la cantidad de la fase gaseosa se incrementa en el sistema.

El comportamiento de la velocidad de corrosión con la frecuencia del “slug” en esta etapa experimental se observa en la figura 52. No se aprecia una variación considerable de la velocidad de corrosión con la frecuencia del “slug” y se considera necesario la realización de más experimentos a otras frecuencias y velocidades de las

fases, manteniendo siempre la dispersión, para así poder hacer un análisis más amplio.

Figura 52 Variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia del “slug” en el sistema de flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, aceite mineral, Vsl: 1,18 m/s, relación agua aceite 70/30, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 313°K, 0.170 MPa.



3.4.3 Resultados de las características del “slug”. Mediante el modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup> y las correlaciones analizadas en la sección 1.3 del capítulo de revisión bibliográfica, se estimaron los factores que se presentan en la tabla 22, característicos de los “slugs”. Como se observa en esta tabla, en los datos de entrada al modelo se ha cambiado la viscosidad de la fase líquida a un valor de 0.007 Kg/m.s, la cual fue medida experimentalmente para la dispersión, por el viscosímetro instalado en línea. De igual manera la frecuencia del “slug” se suministró de datos experimentales, mientras que la longitud de la cabeza del “slug” es un dato calculado por la correlación de Hill y Wood<sup>70</sup>, presentada en la ecuación (61).

Tabla 22. Resultados de factores característicos de los “slugs” calculados mediante el modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup>, III etapa experimental.

<b>DATOS DE PROPIEDADES DEL FLUJO MULTIFASICO</b>				
D <sub>L</sub> (Kg/m <sup>3</sup> )	998	998	998	998
V <sub>L</sub> (Kg/m.s)	0.007	0.007	0.007	0.007
D <sub>G</sub> (Kg/m <sup>3</sup> )	2.364	2.364	2.364	2.364
V <sub>G</sub> (Kg/m.s)	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05	1.79E-05
D <sub>I</sub> (m)	0.05	0.05	0.05	0.05
<b>RESULTADOS DE FACTORES CARACTERISTICOS DEL “SLUG”</b>				
V <sub>SL</sub> (m/s)	1.18	1.18	1.18	0.56
V <sub>SG</sub> (m/s)	0.769	1.154	1.92	1.92
V <sub>S</sub> (m/s)	1.949	2.334	3.1	2.48
H <sub>LLS</sub>	0.88825542	0.86086253	0.80658397	0.8504499
ReS	1.39E+04	1.66E+04	2.21E+04	1.77E+04
C	0.22232235	0.22610783	0.23206772	0.22738195
V <sub>TB</sub> (m/s)	2.38230627	2.86173567	3.81940993	3.04390723
Fs(s/s)	1.5	1.3	1	0.4
L <sub>U</sub> (m)	1.58820418	2.20133513	3.81940993	7.60976809
L <sub>S</sub> (m)	0.9	1	1.49	1.68
L <sub>F</sub> (m)	0.68820418	1.20133513	2.32940993	5.92976809
H <sub>LTBE</sub>	0.35429585	0.32988078	0.23974072	0.19734015
X(Kg/s)	0.75421348	0.89024942	1.13707069	0.93976193
V <sub>LTBE</sub> (m/s)	1.29596374	1.48454763	1.59902625	0.61371316
L <sub>M</sub> (m)	0.00652739	0.01104443	0.04428538	0.05331163
DPA(Pa)	250.842244	385.141063	985.040686	893.234189
Ff	6.83E-03	6.58E-03	6.22E-03	6.51E-03
DPf(Pa)	827.775474	1233.16509	2869.91608	2282.92073
DPU(Pa)	1078.61772	1618.30616	3854.95677	3176.15492
DPm(Pa/m)	679.142979	735.147563	1009.30689	417.378675
DPm(exper.)	484/637	484/688	765/1020	102/637

Una breve definición de cada uno de los términos de la tabla se presenta a continuación:

$D_L$ : densidad de la fase líquida ( $\text{Kg/m}^3$ ).

$V_L$ : viscosidad de la fase líquida ( $\text{Kg/m.s}$ ).

$D_G$ : densidad de la fase gaseosa ( $\text{Kg/m}^3$ ).

$V_G$ : viscosidad de la fase gaseosa ( $\text{Kg/m.s}$ ).

$D_I$ : diámetro interno de la tubería (m).

$V_{SL}$ : velocidad superficial de la fase líquida (m/s).

$V_{SG}$ : velocidad superficial de la fase gaseosa (m/s).

$V_S$ : suma de las dos velocidades superficiales de las fases (m/s).

$H_{LLS}$ : fracción volumétrica del líquido en el “slug”.

$ReS$ : numero Reynold del “slug”.

$C$ : relación del flujo másico en el frente del “slug” al flujo másico en la cabeza del “slug”.

$V_{TB}$ : velocidad translacional del “slug” (m/s).

$F_S$ : frecuencia del “slug” (slug/s).

$L_U$ : longitud total de la unidad del “slug” (m).

$L_S$ : longitud de la cabeza del “slug” (m).

$L_F$ : longitud de la película líquida del “slug” (m).

$H_{LTBE}$ : fracción volumétrica del líquido en la película líquida del “slug”.

$X$ : flujo másico del líquido que entra al “slug” ( $\text{Kg/s}$ ).

$V_{LTBE}$ : velocidad del líquido en la película líquida (m/s).

$L_M$ : longitud de la zona de mezcla en el frente del “slug” (m).

$DPA$ : caída de presión aceleracional (Pa).

$F_f$ : factor de fricción.

$DP_f$ : caída de presión por fricción (Pa).

$DPU$ : caída de presión total del “slug” (Pa).

$DP_m$ : caída de presión total del “slug” por metro (Pa/m).

$DP(\text{exper.})$ : caída de presión total del “slug” por metro, medida experimentalmente (Pa/m).

En la tabla 22 se observa que para la velocidad superficial de la fase líquida de 1.18 m/s, cuando se incrementa la velocidad superficial de la fase gaseosa desde 0.769 hasta 1.92 m/s, la frecuencia de los “slugs” disminuye, mientras la longitud total de los “slugs”, la caída de presión y la velocidad translacional aumentan. Comparando algunos de los resultados del modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup> presentados en esta tabla, que pueden ser observados y medidos en el “loop multifásico de corrosión”, como la longitud y caída de presión, se concluye que concuerdan bastante bien con los resultados experimentales de esta etapa.

Se puede concluir que para este caso de la III etapa experimental, cuando se incluye una aceite en las fases del sistema y con los pocos experimentos realizados, el circuito hidrodinámico de pruebas es confiable operacionalmente; ajustándolo con los accesorios necesarios para mantener la dispersión del aceite y agua, se puede lograr su estabilidad para ensayos que requieran largos periodos de tiempo. El modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup> y las correlaciones utilizadas, también se comportaron satisfactoriamente y pueden ser revalidadas en otros estudios más profundos, no tan sólo con dispersiones sino también con emulsiones estabilizadas químicamente y a diferentes condiciones hidrodinámicas.

### 3.5 RESULTADOS IV ETAPA FLUJO SLUG, AGUA 1% NaCl, ARENA 150 MICRAS DE DIAMETRO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la IV etapa de experimentación de la tesis, los cuales comprenden: la velocidad de corrosión del electrodo de acero al carbono 1020 expuesto al flujo “slug” cuando se adiciona una fase sólida, compuesta de una arena sílice de 150 micras de diámetro, en concentración del 1%; los resultados de las frecuencia de los “slugs”, y la caída de presión experimental.

Para esta IV etapa, se verificó la formación del flujo “slug” con base en el mapa de patrones de flujo de las fases líquida y gaseosa. No obstante se debe considerar que estos mapas no tienen en cuenta la influencia de la fase sólida en los patrones de flujo.

3.5.1 Resultados de la velocidad de corrosión del acero al carbono 1020. La variación de la velocidad de corrosión en esta IV etapa experimental medida mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización se presenta en la figura 53. Se observa que en los experimentos a una velocidad de la fase líquida de 1,18 m/s, la velocidad de corrosión aumenta hasta cuando la velocidad de la fase gaseosa alcanza un valor de 1,154 m/s. Después, la velocidad de corrosión se estabiliza con tendencia a disminuir. Como se mencionó en la planeación de los experimentos, la concentración de la fase sólida se mantuvo cercana al 1% debido a la capacidad de diseño de separación del hidrociclón. Se podría conocer más acerca de la variación de la velocidad de la corrosión en otras condiciones operacionales del sistema, instalando hidrociclones de otros tamaños o de varias etapas, de manera que permitan mantener diferentes concentraciones de la fase sólida en suspensión en el sistema.

Al comparar la velocidad de corrosión obtenida en esta IV etapa con los resultados de la II etapa, se observa en la figura 54 que la presencia de los sólidos en el sistema se manifiesta en un leve incremento en la velocidad de corrosión. La posible razón de este incremento de la velocidad de corrosión se debe a la acción conjunta del proceso de erosión – corrosión generada por la alta turbulencia en la cabeza o frente de los “slugs”.

Figura 53. Variación de la velocidad de corrosión con la velocidad superficial de la fase gaseosa, para el sistema de flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, arena sílice de 150 micras de diámetro, concentración 1%.

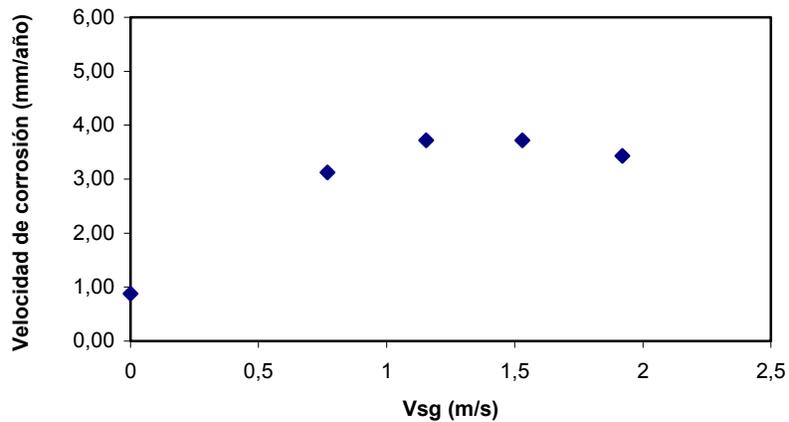
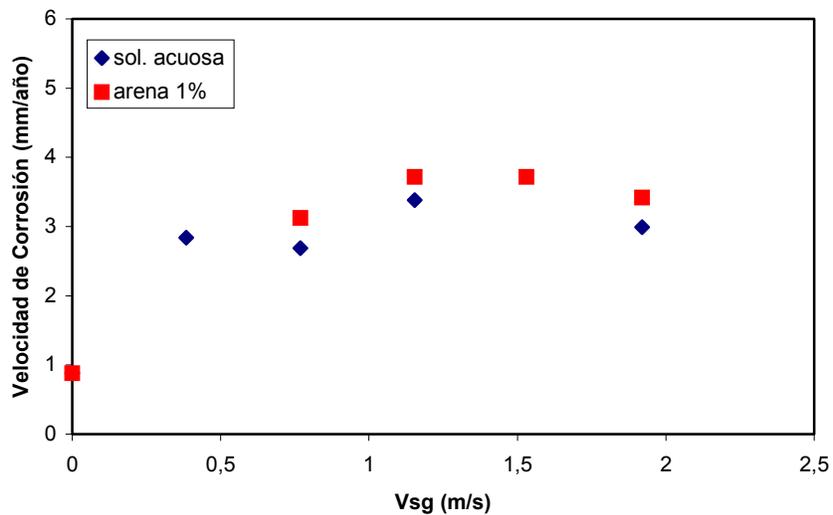
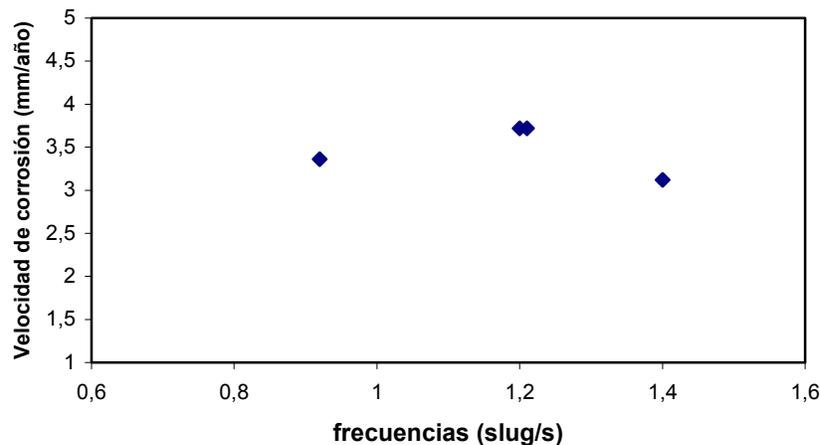


Figura 54. Comparación de las velocidades de corrosión entre las etapas II/IV de los sistemas en flujo “slug” de: agua destilada, 1% NaCl, y agua destilada del 1% de NaCl – arena sílice, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 313°K, 0.170 MPa, electrodo de acero al carbono 1020.



3.5.2 Resultados de las frecuencias de “slug” y caídas de presión. La relación de la velocidad de la corrosión con la frecuencia de los “slugs” se observa en la figura 55. De manera similar a los resultados de la etapa II, la velocidad de corrosión aumenta con la frecuencia de los “slugs” hasta un valor de 1,21 “slugs” por segundo; después de este valor la velocidad de corrosión tiende a descender.

Figura 55. Variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia del “slug” en el sistema de flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, arena sílice de 150 micras de diámetro, concentración 1%, IV etapa experimental.



Las caídas de presión medidas experimentalmente se presentan en la tabla 23. Se ha observado que los valores son cercanos a los obtenidos en la II etapa experimental. No se hicieron cálculos teóricos de los factores característicos de los “slugs” con los modelos y correlaciones utilizados en la II etapa, por lo que los sólidos no están considerados en estas fórmulas. Sin embargo se ha observado en esta IV etapa que algunos factores como las longitudes de los “slugs”, frecuencias y caídas de presión, fueron similares al flujo “slug” de la II etapa de sólo una fase líquida acuosa saturada con CO<sub>2</sub>.

Tabla 23. Resultados de las frecuencias, caídas de presión y velocidades de corrosión de la IV etapa del estudio.

<b>V<sub>SL</sub> (m/s)</b>	<b>V<sub>SG</sub> (m/s)</b>	<b>Slugs/s</b>	<b>ΔP (Pa/m)</b>	<b>V<sub>c</sub> (mm/año)</b>
1.18	0.769	1.4	383/510	3.12
1.18	1.154	1.21	383/664	3.72
1.18	1.54	1.2	383/638	3.72
1.18	1.92	0.92	408/842	3.36

Como fue mencionado en algunas secciones anteriores de este documento, esta parte del estudio del flujo “slug” con la presencia de los sólidos es bastante interesante, compleja y merece investigaciones mas profundas, por cuanto es de sumo interés para la industria de los hidrocarburos y aún no se conocen trabajos de este tipo en la bibliografía. En esta tesis se ha querido en primer lugar diseñar las herramientas necesarias para los estudios de corrosión y en segundo lugar lograr un primer conocimiento sobre el comportamiento corrosivo de los “slugs” en medios acuosos con CO<sub>2</sub> y ahora que se ha logrado parte de ello, se puede profundizar y avanzar más tanto en este tema como en el de incluir la presencia de aceites y sólidos que se acercarian aún más a las condiciones reales y operacionales de campo.

## 4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

### 4.1 MECANISMOS DE LA CORROSION POR CO<sub>2</sub> EN FLUJO SIMPLE.

Como se presentó en el capítulo 1, con relación a la revisión de los mecanismos de la corrosión por CO<sub>2</sub>, existen diferentes planteamientos, basados en análisis teóricos y experimentales, sobre las reacciones electroquímicas anódicas y catódicas de la corrosión y las etapas controlantes, tales como la difusión y las reacciones por activación o transferencia de carga.

En la tabla 1 se ha presentado un resumen de algunos autores que han propuesto diferentes mecanismos de la corrosión por CO<sub>2</sub> basados en estudios de laboratorio en discos rotatorios, cilindros rotatorios, circuitos hidrodinámicos en tuberías de 1,5 cm, 2,4 cm y 5 cm de diámetro. A la vez en esta tabla se han descrito aspectos como los fluidos de ensayo utilizados, las condiciones operacionales y los resultados obtenidos en cuanto a las corrientes de difusión del H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, las corrientes limitantes y las velocidades de corrosión. Con esta información, los autores mencionados en el resumen propusieron sus mecanismos para explicar la corrosión por el CO<sub>2</sub>.

En el capítulo 3 de este documento se han presentado los resultados obtenidos en el desarrollo de la tesis, tanto del comportamiento de las corrientes de difusión del H<sup>+</sup> y del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, como de las corrientes limitantes y las velocidades de corrosión, en función de la velocidad del fluido. En la figura 31, se observó que la corriente catódica limitante se incrementó a altos valores cuando la velocidad del flujo era baja, inferior a 0,5 m/s, pero a medida que aumentaba la velocidad del fluido, la corriente catódica se mantenía casi en un mismo valor. Este comportamiento de la corriente catódica limitante, a las condiciones experimentales de 313°K en una solución acuosa de 1% de NaCl con CO<sub>2</sub> a pH de 4.2, puede indicar dos cosas: la primera, que está ocurriendo un proceso de corrosión dominado principalmente por la difusión de

especies corrosivas como el  $H^+$  y el  $H_2CO_3$  a bajas velocidades del fluido y en segundo lugar, que la corriente catódica limitante al no ser igual a la corriente catódica de difusión del  $H^+$ , como suele suceder en los medios ácidos fuertes, está formada por la suma de varias corrientes catódicas. Este fenómeno ha sido explicado anteriormente por algunos investigadores como G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup>, S. Turgoose<sup>2</sup>, E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup> mediante la ecuación (62), en la cual se describe que la corriente catódica total limitante,  $I_{CL}$ , es la suma de una corriente independiente del flujo,  $I_I$ , mas una corriente dependiente del flujo,  $I_D$ .

$$I_{CL} = I_I + I_D \quad (62)$$

Otro resultado importante observado en este trabajo, es el relacionado con el comportamiento de la corriente de corrosión, la cual no es igual en ningún momento a la corriente catódica limitante, como se pudo observar en la figura 32. Este resultado afirma una vez más que el proceso de la corrosión por  $CO_2$ , bajo las condiciones experimentales de este trabajo, no es controlado totalmente por la difusión de las especies corrosivas.

La componente de la corriente catódica limitante,  $I_I$ , independiente del flujo, está relacionada con la reducción directa del ácido carbónico,  $H_2CO_3$ , que puede estar absorbido en la superficie del metal, como lo han mostrado durante la experimentación los espectros electroquímicos de la impedancia, mediante sus lazos inductivos, característicos de corrosión en medios ácidos. La reducción directa del  $H_2CO_3$  también es una explicación, como la han dado algunos investigadores, de la razón del porqué la corrosión de un acero al carbono expuesto a un medio acuoso con  $CO_2$  es mayor que la corrosión del mismo acero en un medio acuoso con un ácido fuerte como el ácido clorhídrico. Con base en lo anterior se puede proponer que las reacciones que dan origen a la corriente catódica,  $I_I$ , son las siguientes:



La reacción (63) corresponde a la hidratación del  $CO_2$  para formar el ácido carbónico,  $H_2CO_3$ , mientras que la reacción (64) corresponde a la reducción directa electroquímica del  $H_2CO_3$ .

Por otra parte, se propone que las reacciones electroquímicas que pueden dar origen a la corriente dependiente del flujo,  $I_D$ , del segundo término de la ecuación (62), para las condiciones de esta experimentación son las siguientes,



En la reacción (65) se muestra que los protones de hidrógeno viajan inicialmente a la superficie del metal, en donde una vez adsorbidos se reducen a hidrógeno monoatómico y regresan a la solución formando hidrógeno gaseoso. La reacción (66) muestra que el ácido carbónico en solución viaja inicialmente a la superficie del metal donde se adsorbe, se disocia formando protones de hidrógeno que se reducen de acuerdo con la reacción (67), y el hidrógeno gaseoso allí formado regresa a la

solución de donde luego puede pasar a la fase gaseosa. Como se puede observar, estas reacciones propuestas están de acuerdo parcialmente con los resultados de algunos de los autores mencionados en la tabla 1. Las reacciones propuestas independientes de la velocidad del fluido, (63) y (64) son similares a las propuestas por E. Eriksrud y T. Sontvedt<sup>12</sup>, quienes se basaron en experimentos realizados en un circuito hidrodinámico de 2,5 cm de diámetro, en una solución de 4% NaCl a una temperatura de 293°K como se presenta en la tabla 1. Las reacciones propuestas dependientes de la velocidad del fluido, de la (65) a la (69) son similares a las propuestas por G. Schmitt y B. Rothman<sup>11</sup> y S. Turgoose<sup>2</sup>, quienes trabajaron en discos y cilindros rotatorios y en soluciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como se presenta en la tabla 1. No obstante la diferencia en las condiciones experimentales de esta tesis con la de los autores presentados en la tabla 1, se ha observado que los mecanismos propuestos de la corrosión por CO<sub>2</sub> mantienen una alta concordancia con la de los otros autores presentados en la bibliografía.

#### 4.2 CORRELACION MATEMATICA PROPUESTA PARA CALCULAR LA VELOCIDAD DE CORROSION

Basados en los resultados experimentales y tomando la información de algunas correlaciones de la bibliografía<sup>46</sup>, se desarrolló una correlación matemática que permite estimar las velocidades de corrosión de una tubería de acero al carbono que transporta una fase acuosa salina saturada con CO<sub>2</sub>, moviéndose en un patrón de flujo tipo “slug” a frecuencias superiores de 35 slugs/min. Como se mencionó en la sección 1.2.3 de este documento, los modelos que actualmente existen para predecir la velocidad de corrosión en flujo “slug” son muy pocos, siendo algunos de ellos el de la Universidad de Ohio<sup>46</sup> y otro que combina dos modelos, el primero conocido como Norsok M-506<sup>40</sup> y el segundo como OLGA<sup>71</sup>.

Partiendo de la correlación propuesta por la Universidad de Ohio<sup>46</sup>, se propone la siguiente ecuación matemática para calcular la velocidad de corrosión teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio:

$$VC = 31 * FF * (\Delta P / L)^{0.33} * P_{CO_2}^{0.8} * T * \exp(-2671 / T) \quad (70)$$

Siendo,  $VC$  la velocidad de corrosión dada en milímetros de pérdida de espesor de la pared de la tubería por año.  $FF$  es un factor de frecuencia expresado mediante una ecuación polinómica encontrada a partir de los resultados experimentales, como se presenta a continuación:

$$FF = -136 * (\log F)^4 + 1114 * (\log F)^3 - 3413 * (\log F)^2 + 4633 * (\log F) - 2350 \quad (71)$$

Para llegar a esta ecuación se procedió inicialmente a normalizar los datos de la velocidad de corrosión, graficándolos contra el logaritmo de la frecuencia,  $F$ . En segundo lugar y mediante la herramienta excel se buscó la curva y la ecuación que más se ajustara a los puntos experimentales, cuyo resultado es la ecuación (71).

En la ecuación (70) el término  $(\Delta P / L)^{0.33}$  representa la caída de presión del flujo por unidad de longitud, en unidades de Pascales por metro. El cuarto término  $(P_{CO_2})^{0.8}$  representa la presión parcial del  $CO_2$  en unidades de Megapascuales, y el quinto,  $T$  la temperatura en grados Kelvin.

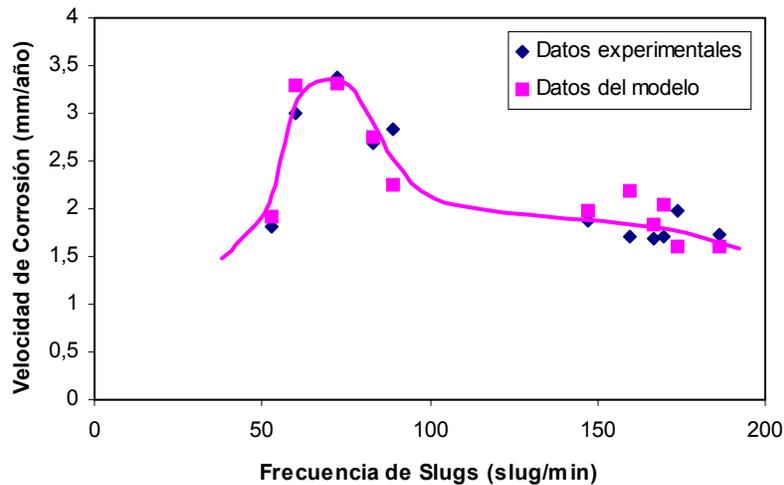
En la tabla 24, se presentan los resultados de la velocidad de corrosión calculados mediante la ecuación propuesta (70) y los datos de las frecuencias de los “slugs” y caídas de presión experimentales, la presión y temperatura de los ensayos y el factor de frecuencia calculado por la ecuación propuesta (71).

Tabla 24. Datos de velocidades de corrosión, frecuencias de “slugs”, caídas de presión, obtenidas en los experimentos en flujo “slug”, en una solución acuosa de 1% NaCl, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 313°K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.

FRECUENCIAS Slug/minuto	LOGARITMO FRECUENCIA Slug/minuto	FACTOR FRECUENCIA FF	$\Delta P$ PRESION Pa/m	PRESION CO <sub>2</sub> MPa	TEMPERAT. °K	VELOCIDAD CORROSION mm/año	VSL (m/s)	VSG (m/s)
88.8	1.948	0.825	364.8	0.135	313	2.246	1.18	0.384
174	2.240	0.487	508.4	0.135	313	1.481	1.18	0.769
186.6	2.270	0.411	611.7	0.135	313	1.328	1.18	0.154
82.8	1.918	0.907	792.0	0.135	313	3.189	1.75	0.384
166.8	2.222	0.513	933.0	0.135	313	1.905	1.75	0.769
169.8	2.229	0.504	650.0	0.135	313	1.660	1.75	1.154
72.6	1.860	1.027	831.9	0.135	313	3.669	2.25	0.384
147	2.167	0.541	897.5	0.135	313	1.982	2.25	0.769
159.6	2.203	0.529	1071	0.135	313	2.056	2.25	1.154

En la figura 56 se grafican los datos de la velocidad de corrosión presentados en la tabla 24 y se comparan con los obtenidos experimentalmente. En dicha figura se puede observar que existe un buen acercamiento entre los resultados de la velocidad de corrosión teóricos mediante la correlación (70) y los resultados experimentales.

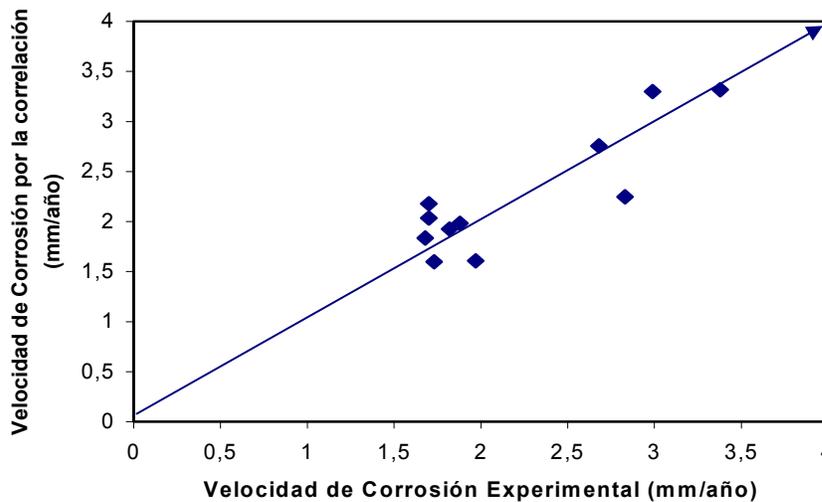
Figura 56. Velocidades de corrosión calculadas por la correlación propuesta y experimentales a diferentes frecuencias de “slugs”,  $V_{sl}$ : 1,18, 1,75, 2,25 m/s,  $V_{sg}$ : 0,38, 0,769 y 1,154 m/s, 1% NaCl,  $N_2$ ,  $CO_2$ , 313°K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono 1020.



Otra posible forma de analizar la relación del acercamiento entre los datos de la variación de la velocidad de corrosión calculados mediante la correlación propuesta (70) y los datos obtenidos experimentalmente, se observa en la figura 57. En esta figura se han representado los datos experimentales en el eje de las X y los calculados por la correlación en el eje de las Y. Si la correlación se ajustara exactamente a los datos experimentales, todos los puntos estarían sobre la línea que parte del origen a 45°. Por ejemplo, los puntos que más se acercarían entre sí serían 1.9, 2.7, y 3.3 mm/año, que como se observa en la figura se encuentran localizados muy cercanos a

la línea recta. En general se observa un buen acercamiento de todos los datos calculados a la línea de 45°.

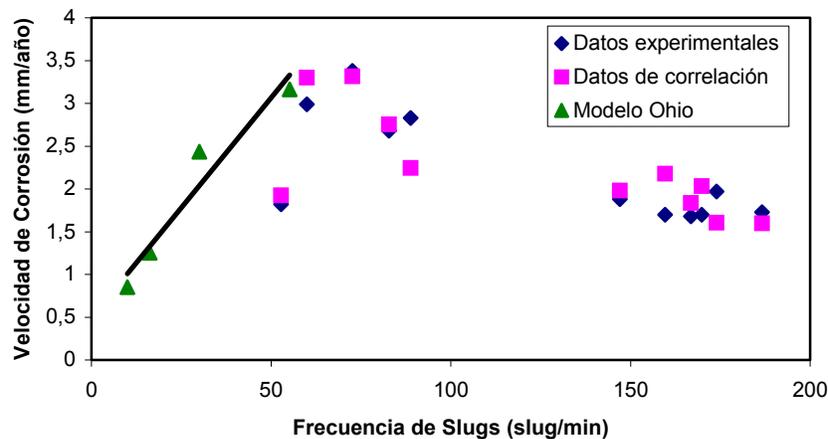
Figura 57. Comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas por la correlación propuesta y los datos experimentales de la tabla 24.



En la figura 58 se presenta a manera de comparación los resultados obtenidos de la variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia de los “slugs”, usando tanto la correlación propuesta en esta tesis, como el modelo propuesto por la Universidad de Ohio, mencionado en el capítulo 1 (ecuación 24) de este documento. La ecuación (24) que representa el modelo de Ohio se limita para bajas frecuencias de “slugs”, hasta 35 slugs/min. La comparación o complementación a bajas frecuencias de los “slugs” presentada en la figura 58, se simuló para una experimentación en una tubería de 10 cm de diámetro, una solución acuosa idéntica a la utilizada en esta tesis, a velocidades de la fase líquida de 0,5 m/s, 1,0 m/s, 1,8 m/s y a una velocidad de la fase gaseosa de 2 m/s. Las frecuencias de los “slugs” se calcularon mediante la correlación de Shell<sup>58</sup> presentada en el cuadro 2 del anexo. Las características de los “slugs” así como la caída de presión se calcularon mediante el modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup>,

cuadro 1 del anexo y que también fue el utilizado en esta tesis. De la figura 58 se puede analizar que existe una región de datos cercanos y complementarios al utilizar el modelo de la Universidad de Ohio para bajas frecuencias de “slugs” y la correlación propuesta en este estudio cuando la frecuencia de los “slugs” es mas alta de los 35 slugs/min.

Figura 58. Comparación de los resultados obtenidos de la variación de la velocidad de corrosión con la frecuencia de los “slugs”, entre la correlación propuesta y el modelo de la Universidad de Ohio, en una solución acuosa de 1% NaCl, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 313°K, 0.17 MPa, en un electrodo de acero al carbono AISI 1020.



Finalmente, para predecir una velocidad de corrosión en flujo “slug”, a frecuencias por encima de los 35 “slugs” por minuto, en una solución acuosa con CO<sub>2</sub>, aplicando la correlación matemática propuesta en la ecuación (70), se podrían seguir los siguientes pasos: primero se calculan las frecuencias de los “slugs” mediante las correlaciones de Shell<sup>52</sup> o de Gregory y Scott<sup>59</sup>; segundo, se calculan las longitudes de las cabezas de los “slugs” mediante la ecuación (61) modificada de Hill y Wood<sup>70</sup>; tercero, con los datos de las propiedades de los fluidos, las condiciones operacionales y los factores calculados anteriormente, se obtendrán las características de los “slugs”

mediante el modelo de Dukler y Hubbard<sup>51</sup>; y por último, reuniendo toda la información anterior, se podrá construir una tabla similar a la tabla 24, con los datos finales de la velocidad de corrosión.

## CONCLUSIONES

1. El circuito hidrodinámico de 5 cm de diámetro diseñado, construido, caracterizado y puesto a disposición de esta experimentación, demostró tener una buena capacidad para la simulación de un flujo multifásico tipo “slug”, incluyendo fases acuosas, salinas y corrosivas, aceites y arenas de 150  $\mu\text{m}$  de diámetro. Los resultados de la experimentación permiten concluir que el equipo es confiable y puede ser expandido para simular otros patrones de flujo como el anular, para lo cual ya cuenta al final de esta tesis con dos unidades compresoras de gas, intercambiadores de calor y un deshumidificador.

2. Con base en los resultados de la experimentación y su discusión presentados en los párrafos 3.2.2 y 4.1, se concluyó que para las condiciones de los ensayos de esta tesis en un flujo simple en una tubería de 5 cm de diámetro, solución salina con una concentración de 1% de NaCl, saturada con  $\text{CO}_2$ , la corrosión está gobernada por un mecanismo de difusión de las especies corrosivas  $\text{H}^+$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$  a bajas velocidades del fluido mientras que por encima de 0,5 m/s de la velocidad lineal del fluido, la velocidad de corrosión pasa a ser controlada por un mecanismo mixto de difusión y de la cinética de las reacciones electroquímicas de reducción catódica.

3. Como se presentó en la sección 4.1, se propone, de acuerdo con lo observado, que las reacciones química y electroquímicas que se presentan en la corrosión por el  $\text{CO}_2$  comprenden: la hidratación del  $\text{CO}_2$ , la reducción directa del ácido carbónico y la reducción del catión de hidrógeno. Una parte del ácido carbónico formado por la reacción de hidratación del  $\text{CO}_2$ , se reduce directamente en la superficie del metal. Teniendo en cuenta la conclusión número 2, la otra parte del ácido carbónico y cationes de hidrógeno en la solución viajan por el movimiento del fluido a la superficie metálica en donde ocurre disociación del ácido y reducción de todos los cationes de hidrógeno.

4. La velocidad de corrosión aumenta con la turbulencia del fluido. Como se observó en el caso del flujo “slug” a las mas bajas frecuencias de la experimentación, a una velocidad de la fase líquida de 1,18 m/s, la velocidad de corrosión fue mas alta comparada con un flujo simple y con flujos “slugs” de mas alta frecuencia y menos turbulencia.

5. En el caso del flujo “slug”, la velocidad de corrosión está directamente relacionada con la velocidad superficial de las fases líquida y gaseosa. La velocidad de corrosión aumenta con la velocidad superficial de la fase acuosa. El incremento del transporte de las especies corrosivas como el  $H^+$  y el  $H_2CO_3$  desde la solución hacia la superficie del metal debido al movimiento del fluido, es parte de la razón del aumento de la velocidad de la corrosión en medios con  $CO_2$ . La velocidad de la corrosión también aumenta con la velocidad de la fase gaseosa pero hasta cierto límite; esto se debe al aumento de la turbulencia del “slug”, representada en la frecuencia hasta un valor de 1,21 “slugs” por segundo y en el número de Froude hasta un valor de 2,8. Como se observó en la figura 43 y se analizó en el párrafo 3.3.2, a frecuencias superiores a 1,21 “slugs” por segundo, los “slugs” tienden a ser más cortos, disminuyendo la turbulencia en sus frentes y como consecuencia de ello, la velocidad de corrosión.

6. En general, al incrementar la turbulencia de los “slugs” representada por el número de Froude, también aumenta el gradiente de presión y la velocidad de corrosión, como se puede observar en la figura 46. Resultados similares se encontraron en estudios realizados por la universidad de Ohio<sup>46</sup>.

7. Como se puede observar en la figura 27, la velocidad de corrosión aumenta con el cambio de la temperatura de 313 °K a 333 °K, a las condiciones estudiadas de flujo simple acuoso saturado con  $CO_2$ . Otros estudios de materiales expuestos en diferentes medios y situaciones reales de planta, han mostrado el incremento de la velocidad de corrosión con la temperatura.

8. Las características de un flujo multifásico tipo “slug” como la longitud, velocidad de sus partes y caídas de presión, en condiciones similares a las de este estudio, pueden ser calculadas por el modelo hidrodinámico de Dukler y Hubbard<sup>51</sup>. Así se pudo observar en los resultados presentados en la tabla 19 y en las observaciones y medidas experimentales en el circuito hidrodinámico de pruebas. Las frecuencias de los “slugs” se pueden calcular por la correlación propuesta por Shell<sup>52</sup>, (anexo, cuadro 2), que demostró ser entre las analizadas, una de las mas representativas de los datos experimentales.

9. Por medio de una expresión matemática, ecuación (70), se representó la variación de la velocidad de la corrosión experimental de un electrodo de acero al carbono expuesto a una fase acuosa con CO<sub>2</sub> en flujo “slug”. La velocidad de corrosión se ha expresado en función de la frecuencia de los “slugs”, la caída de presión, la presión y temperatura del sistema. Por medio de esta expresión matemática es posible predecir una velocidad de corrosión teórica en un flujo “slug” en condiciones similares a las del estudio. Los términos de la expresión matemática se pueden conocer utilizando las correlaciones matemáticas evaluadas y ajustadas en este estudio, como la correlación de Shell<sup>52</sup> para calcular las frecuencias de los “slugs”, la ecuación (61) ajustada de Hill y Wood<sup>70</sup> y el modelo hidrodinámico de Dukler y Hubbard<sup>51</sup> (anexo, cuadro 1), para el cálculo de características del “slug” y el gradiente de presión.

10. La adición de una fase oleica refinada en una dispersión de 70% de agua salina del 1% de NaCl, saturada con CO<sub>2</sub> y 30% del aceite refinado, no produjo cambios considerables en la velocidad de corrosión en el flujo “slug” a las condiciones de esta experimentación, como se observó en la figura 48. Lo anterior indica que no se está manteniendo una barrera de aceite en la superficie del metal como se suele creer, de manera que la fase acuosa salina con sus especies corrosivas siguen actuando y permitiendo las altas velocidades de corrosión. Los resultados de estos estudios preliminares permiten concluir que la falta de algunos compuestos formadores de películas en el metal, no presentes en el aceite refinado, y la alta turbulencia del flujo

“slug” pueden estar permitiendo la corrosión. Con el equipo hidrodinámico implementado en esta tesis se podrán desarrollar amplios estudios en emulsiones y dispersiones de hidrocarburos, que permitirán a su vez mejorar el conocimiento sobre muchas de las inquietudes relacionadas con los mecanismos inhibitorios de los aceites en la corrosión de los materiales.

11. La adición de sólidos a una fase acuosa con CO<sub>2</sub> en flujo “slug”, produce un incremento de la velocidad de corrosión, como se observó en la figura 53. Los resultados de estos estudios con sólidos han permitido concluir que la alta turbulencia de los “slugs” puede estar originando un fenómeno de erosión – corrosión, que incrementa el deterioro del material. Con base en el conocimiento logrado sobre las características del flujo “slug”, así como de los ensayos con sólidos, se podrán desarrollar en el futuro estudios más profundos para ampliar el conocimiento sobre este tema conjunto de la erosión - corrosión. Para estos estudios preliminares se diseñó un hidrociclón, que acoplado al circuito hidrodinámico permitió mantener en suspensión arena sílice de 150 micras de diámetro en una concentración del 1%. Estos resultados podrán ser utilizados para diseñar nuevos hidrociclones de diferentes dimensiones que permitirán variar la concentración y tamaño de los sólidos.

12. Las técnicas electroquímicas de corriente directa y alterna permitieron obtener las medidas de las velocidades de corrosión, las corrientes limitantes catódicas, las resistencias a la polarización y de transferencia de carga y los gráficos de Nyquist del electrodo de acero al carbono expuesto al medio acuoso corrosivo con CO<sub>2</sub>. Los valores de la resistencia a la polarización en el caso del flujo “slug” en la fase acuosa, no fueron siempre iguales al ser comparados por las dos técnicas electroquímicas. Luego, es recomendable cuando se aplique la técnica de espectroscopía de impedancias para analizar la corrosión en flujo “slug”, considerar tanto la resistencia a la polarización como la de transferencia de carga de los diagramas de Nyquist.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. L. G. S. Gray, B. G. Anderson, M. J. Danish, P. R. Tremaine, "Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide", CORROSION 90, paper no. 40, (Houston, TX: NACE International, 1990).
2. S. Turgoose, R. A. Cottis, K. Lawson, "Computer Modeling in Corrosion," ASTM STP 1154, p. 67, 1992.
3. B. E. Roberts, P. R. Tremaine, Can. J. Chem. Eng, Vol. 63, p. 294, 1985.
4. T. Edwards, G. Maurer, J. Newman, J. M. Prauniz, "Vapor Liquid Equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes", AIChE J., Vol. 24, no. 6, p. 966, 1978.
5. D. M. Kern, "The Hydratation of Carbon Dioxide", CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil and Gas Production, p. 75, NACE, Houston, 1984.
6. M. B. Kermani, D. Harrop, "The Impact of Corrosion on the Oil and Gas Industry" SPE 29784, 1996.
7. A. Ikeda, M. Ueda, S. Mukai, "CO<sub>2</sub> Behavior of Carbon and Cr Steels", Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion, Vol. 1, Proceedings of the corrosion/83, NACE.
8. K. Videm, A. Dugstad, "Film covered Corrosion, Film Breakdown, and Pitting Attack of Carbon Steels in Aqueous CO<sub>2</sub> Environments", CORROSION/88, paper no. 186.
9. C. A. Palacios, J. R. Shadley, "CO<sub>2</sub> Corrosion of N-80 Steel at 71°C in a Two-Phase Flow System", Corrosion, Vol. 49, no. 8, p.686, 1993.
10. C. De Waard, D. E. Milliams, "Carbonic Acid Corrosion of Steel", Corrosion 31, no. 5, p.177, 1975.
11. G. Schmitt, B. Rothman, "Studies on the Corrosion Mechanism of Unalloyed Steel in Oxygen Free Carbon Dioxide Solutions. Part I. Kinetics of the Liberation of Hydrogen; Part II. Kinetics of Iron Dissolution", CO<sub>2</sub> Corrosion in Oil and Gas Production, p. 154, 163, NACE, Houston, 1984.

12. E. Eriksrud, T. Sontvedt, "Effect of Flow on CO<sub>2</sub> Corrosion Rates in Real and Synthetic Formation Waters", Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion, Vol. 1, p. 20, Proceedings of the corrosion/83, NACE.
13. Klaus J. Vetter, "Electrochemical Kinetics", Academic Press, New York, London, 1967.
14. S. Nestic, J. Postlethwaite, S. Olsen, "An electrochemical Model for Prediction of CO<sub>2</sub> Corrosion", CORROSION/95, paper no. 131, NACE.
15. J. Mendoza-Florez, S. Turgoose, "A Rotating Cylinder Electrode Study of Cathodic Kinetics and Corrosion Rates in CO<sub>2</sub> Corrosion", CORROSION/95, paper no. 124, NACE.
16. E. Dayalan, G. Vani, J. R. Shadley, S. A. Shirazi, E. F. Rybicki, "Modeling CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel in Pipe Flow", CORROSION 95, paper no. 118, NACE.
17. U. Lotz, E. Heitz, Werkst. Korros. 34, p. 454, 1983.
18. K. D. Efirid, E. J. Wright, J. A. Boros, T. G. Hailey, "Experimental Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Laboratory Tests," CORROSION/93, paper no. 91, NACE.
19. F. Farshad, J. D. Garber, VenuGopal Polaki, "Comprehensive Model for Predicting Corrosion Rates in Gas Wells Containing CO<sub>2</sub>", SPE 65070, 2000.
20. W. P. Jepson, S. Stitzel, C. Kang, M. Gopal, "Model for Sweet Corrosion in Horizontal Multiphase Slug Flow", CORROSION/97, paper no. 11, NACE.
21. U. Lotz, Van Bodegom, C. Ouwehand, "The effect of Type of Oil or Gas Condensate on Carbonic Acid Corrosion" Corrosion Vol. 47, no. 8, p.635, 1991.
22. K. D. Efirid, R. Jasinski, "Effect of the Crude Oil on Corrosion of Steel in Crude Oil/Brine Production", Corrosion Vol. 45, no. 2, p.165, 1989.
23. M. Wicks, J. P. Fraser, "Entrainment of Water by Flowing Oil", Materials Performance, May 1975, p.9, NACE.
24. W. P. Jepson y R. Menezes, "The effects on oil viscosity on sweet corrosion in multiphase water/oil/gas horizontal pipelines", paper no 106, CORROSION/95.
25. J. R. Shadley, S. A. Shirazi, E. Dayalan, E. F. Rybicki, "Prediction of Erosion – Corrosion Penetration Rate in a CO<sub>2</sub> Environment with Sand", CORROSION 98 paper No. 59.

26. Brenton S. McLaury, Siamack A. Shirazi, "Is API RP 14E Reliable for Predicting an Erosional Production Velocity when Sand Production is anticipated", ETCE00-PR054, feb 2000, New Orleans, Louisiana.
27. Nicholas Pye, "Sand Transport in Multiphase Slugging Flow Using Liquids of Varying Viscosity", Part II Research Project 1996-1997, Department of Chemical Engineering University of Cambridge.
28. S. J. Rix & S. J. Wilkinson, "The Conveying of Sand by Two-Phase Flows in Horizontal and Inclined Pipes", Pt. II Research Project Report, Dept. Chem. Eng., Cambridge, 1992.
29. J. P. Egan & J. D. Marriot, "Transport of Sand in Two-Phase Flow in Horizontal and Inclined Pipes", Pt. II Research Project Report, Dept. Chem. Eng., Cambridge, 1994.
30. N. Studdert-Kennedy & A. W. Walker, "Sand Transport in Gas-Liquid Slug Flow in Horizontal Pipes", Pt. II Research Project Report, Dept. Chem. Eng., Cambridge, 1995.
31. P. Stevenson & A. Preston, "Particle Transport by Multi-Phase Slugging Flow in Inclined Pipes", Pt. II Research Project Report, Dept. Chem. Eng., Cambridge, 1996.
32. C. De Waard, U. Lotz, D.E. Milliams "Predictive model for CO<sub>2</sub> corrosion engineering in wet natural gas pipelines", Corrosion 91, paper 577.
33. C. De Waard, U. Lotz, A. Dugstad "Influence of liquid flow velocity on CO<sub>2</sub> corrosion: A semi-empirical model", Corrosion 95, paper 128.
34. J.L. Crolet, M.R. Bonis, "A tentative method for predicting the corrosivity of wells in new CO<sub>2</sub> fields", Corrosion 85, paper 27.
35. M.R. Bonis, J.L. Crolet, "Basics of the prediction of the risks of CO<sub>2</sub> corrosion in oil and gas wells", Corrosion 89, paper 466.
36. J. L. Crolet, S. Olsen, W. Wilhelmsen, "Observations of multiple steady states in the CO<sub>2</sub> Corrosion of carbon steel", Corrosion 95, paper 127.
37. L.K. Gatzke, R.H. Hausler, "A novel correlation of tubing corrosion rates in deep, hot gas wells with water and gas production rates", Advances in CO<sub>2</sub> corrosion, vol 1, p. 87, NACE.

38. Y.M. Gunaltum, "Combining research and field data for corrosion rate prediction", Corrosion 96, paper 27.
39. R. Manner, E. Heitz, "The Influence of Oxygen content, pH value, Flow Rate and Impurities on the Corrosion Rates of Unalloyed steels," Werkstoffe und Korrosion, Vol. 29, p.783, 1978.
40. NORSOK standard, M-506, publication of Norwegian Technology Standards Institution.
41. A. Dugstad, L. Lunde, K. Videm "Parametric study of CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel" NACE Corrosion 94 paper No 14.
42. G. Harris, C.D. Adams, J.D. Garber, "Use of a corrosion prediction program as an engineering tool", Corrosion 97, paper 607.
43. S. Srinivasan, R. D. Kane, "Prediction of Corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Production Environments," CORROSION/96, paper no. 11, NACE.
44. A.J. McMahon, D.M.E. Pasley, "Corrosion prediction modelling", BP Guidelines, Sunbury Report No-ESR-96-ER-066, November 1996.
45. S. Kanwar, W. P. Jepson "A model to predict sweet corrosion of multiphase flow in horizontal pipelines", Corrosion 94, paper 24.
46. W.P. Jepson, S. Bhongale, M. Gopal, "Predictive model for sweet corrosion in horizontal multiphase slug flow", Corrosion 96, paper 19.
47. R. Zhang, M. Gopal, W.P. Jepson "Development of a mechanistic model for predicting corrosion rate in multiphase oil/water/gas flows", Corrosion 97, paper 601.
48. J. A. Herce, E. J. Wright, K. D. Efirid, J. A. Boros, T. G. Hailey, "Effects of Solution Chemistry and Flow on the Corrosion of Carbon Steel in Sweet Production", CORROSION/95, paper 111.
49. J. R. Shadley, E. F. Rybicki, S. A. Shirazi, E. Dayalan, "Velocity Guidelines for Avoiding Erosion – Corrosion Damage in Sweet Production with Sand," ETCE 98 – 4684, 1998.
50. S. A. Shirazi, J. R. Shadley, B. S. McLaury, E. F. Rybicki, "A Procedure to Predict Solid Particle Erosion in Elbows and Tess," Journal of Pressure Vessel Technology, Feb. 1995, Vol. 117, p. 45.

51. A. E. Dukler, M.G. Hubbard, "A Model for Gas – Liquid Slug Flow in Horizontal and Near Horizontal Tubes," *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 14, 337-347, 1975.
52. G. J. Zabaras, "Prediction of Slug Frequency for Gas/Liquid Flows," *SPE Journal* Vol. 5 (3), September 2000.
53. J. M. Mandhane, G. S. Gregory, K. Aziz, "A Flow Pattern Map for Gas – Liquid Flow in Horizontal Pipes," *Int. Jour. Multip. Flow*, 1, 537-553, 1974.
54. O. Shoham, L. Gomez, "Flowpat," *Fluid Flow Projects*, University of Tulsa, 1999.
55. O. Shoham, "Fundamentals and Applications of Multiphase Flow in Production Engineering," The University of Tulsa, ICP, 1995, "memorias de curso".
56. G. A. Gregory, M. K. Nicholson, K. Azis, "Correlation of the Liquid Volume Fraction in the Slug for Horizontal Gas – Liquid Slug Flow, *Int. Jour. Multip. Flow* 4, 33 – 39, 1978.
57. J. P. Brill, Z. Schmidt, W. A. Coberly, J. D. Herring, D. W. Moore, "Analysis of Two – Phase test in Large Diameter Flow Lines in Prudhoe Bay Field," *Soc. Pet. Eng. J.*, pp. 363 – 378, 1981.
58. N. I. Heywood, J. F. Richardson, "Slug Flow of Air – Water Mixtures in a Horizontal Pipe: Determination of Liquid Hold Up by Gamma Ray Absorption," *Chem. Eng. Sci.*, 34, p. 17, 1979.
59. G. A. Gregory, D. S. Scott, "Correlation of Liquid Slug Velocity and Frequency in Horizontal Co-current Gas – Liquid Slug Flow," *AIChE J.* 4, 33, 1969.
60. E. J. Grescovich, A. L. Shrier, "Slug Frequency in Horizontal Gas – Liquid Slug Flow," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 11, 317, 1972.
61. T. J. Hill, D. G. Wood, "A New Approach to the Prediction of Slug Frequency," *SPE* 20629, 1990.
62. Y. Taitel, A. E. Dukler, "A model for Predicting Flow Regime Transition in Horizontal and Near Horizontal Pipes," *Int. J. Multiphase Flow*, 22, 47, 1976.
63. E. Tronconi, "Prediction of Slug Frequency in Horizontal Two – Phase Slug Flow," *AIChE J.* 36, No 5, 701, 1990.
64. P. Van Shaw, L. P. Reiss, T. J. Hanratty, "Rates of Turbulent mass Transfer to a Wall in the Mass Transfer entry Region," *AIChE Journal* 9, 362, 1963.

65. Svarovsky L., "Solid – Liquid Separation", Second Edition, Chapter 6 "Hydro cyclones", Editorial Butterworths, 1981.
66. N. Yoshioka, Y. Hotta, Chem. Engin. Tokyo, 19:632, 1955.
67. H. Angarita, D. Pedraza, Proyecto de Grado "Calculo y diseño de hidrociclones para la separación de almendras y cáscaras en la industria del aceite de palma africana", Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Industrial de Santander, 1980.
68. Jon Kvarekval, "A Kinetic Model for Calculating Concentration Profiles and Fluxes of CO<sub>2</sub> Related species across the Nernst Diffusion Layer", Corrosion 97, NACE, paper No. 5.
69. F. P. Berger, K. F. F. L. Hau, "Mass Transfer in turbulent Pipe Flow, Measured by electrochemical Method", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 20, pp. 1185, 1977.
70. T. J. Hill and D. G. Wood, "Slug Flow: Occurrence, Consequences, and Prediction", SPE 27960, 1994.

## ANEXO

Cuadro 1. Modelo basado en las correlaciones de Dukler y Hubbard<sup>51</sup> (1975) para el cálculo de factores característicos del “slug” en tubería horizontal.

```

PROGRAMA BASADO EN LAS ECUACIONES DE DUKLER Y HUBBARD
PARA SLUG HORIZONTAL
10 REM AGUA-GAS DUKLER-HUBBARD
20 READ DL, VL, DG, VG, DI
30 DATA 998, 0.001, 2.211, 0.0000240, 0.005
40 INPUT "VSL="; VSL
50 INPUT "VSG="; VSG
60 VS=VSL+VSG
61 PRINT "VS="; VS
62 HLLS=1/(1+(VS/8.66)^1.39)
63 PRINT "HLLS="; HLLS
64 RES=DI*VS*(DL*HLLS+DG*(1-HLLS))/(VL*HLLS+VG*(1-HLLS))
65 PRINT "RES="; RES
70 C=(0.021*LNRES)+0.022
75 PRINT "C="; C
80 VTB=(1+C)*VS
85 PRINT "VTB="; VTB
90 INPUT "F="; F
95 LU=VTB/F
100 PRINT "LU="; LU
105 INPUT "N="; N
110 LS=N*DI
115 PRINT "LS="; LS
120 LF=LU-LS
125 PRINT "LF="; LF
130 HLTBE=(HLLS*(LS*F-VS*C)-VSL)/(LS*F-VS*(1+C))
135 PRINT "HLTBE="; HLTBE
140 XM=C*DL*PI*DI^2*HLLS*VS/4
145 PRINT "XM="; XM
150 VLTBE=VTB-XM/(DL*PI*DI^2*HLTBE/4)
155 PRINT "VLTBE="; VLTBE
160 LM=0.3*(VS-VLTBE)^2/19.6
165 PRINT "LM="; LM
170 DPA=XM*(VS-VLTBE)/(PI*DI^2/4)
175 PRINT "DPA="; DPA
180 FS=0.046*(RES^-0.2)
185 PRINT "FS="; FS
190 DPF=2*FS*(DL*HLLS+DG*(1-HLLS))*VS^2*LS/DI
195 PRINT "DPF="; DPF
200 DPU=DPA+DPF
205 PRINT "DPU="; DPU
210 DPM=DPU/LU
215 PRINT "DPM="; DPM
220 END

```

Cuadro 2. Correlación de Shell<sup>52</sup>, para el cálculo de frecuencias de “slug”, obtenida de datos experimentales de Heywood y Richardson<sup>58</sup> (1979), en mezclas aire - agua en una tubería horizontal de 4,2 cm de diámetro.

```

CORRELACION DE SHELL52.
C1
10 REM SHELL SLUG FREQUENCY
20 READ G, D
30 DATA 32.34, 0.16666666
35 INPUT "VSL="; VSL
36 INPUT "VSG="; VSG
40 NFRSL=VSL/((G*D)^0.5)
45 PRINT "NFRSL="; NFRSL
50 NFRSG=VSG/((G*D)^0.5)
55 PRINT "NFRSG="; NFRSG
60 NFRM=0.048*(NFRSL)^0.81
65 PRINT "NFRM="; NFRM
70 A=0.73*(NFRSL)^2.34
75 PRINT "A="; A
80 NFRS=NFRM+A*((NFRSL+NFRSG)^0.1-1.17*(NFRSL)^0.064)^2
85 PRINT "NFRS="; NFRS
90 FS=NFRS/((D/G)^0.5)
95 PRINT "FS="; FS
100 END

```

Cuadro3. Correlación de Gregory y Scott<sup>59</sup> (1969), para el cálculo de frecuencias de “slug”, obtenida de datos experimentales en una tubería horizontal de 1,9 cm de diámetro, en un sistema CO<sub>2</sub> - agua.

```

CORRELACION DE GREGORY Y SCOTT59
C2
10 REM GREGORY SCOTT SLUG FREQUENCY
20 READ G, D
30 DATA 32.34, 0.16666666
35 INPUT "VSL="; VSL
40 INPUT "VSG="; VSG
45 VM=VSL+VSG
50 PRINT "VM="; VM
55 FS=0.0226*((VSL/(G*D))^1.2)*(((212.6/VM)+VM)^1.2)
60 PRINT "FS="; FS
70 END

```

Cuadro 4. Correlación de Greskovich y Shrier<sup>60</sup> (1972), para el cálculo de frecuencias de “slug” en tuberías horizontales, basados en datos propios y de otros autores.

<b>CORRELACION DE GRESKOVICH Y SHRIER<sup>60</sup></b>	
<b>C3</b>	
10	REM GRESKOVICH SHRIER SLUF F
20	READ G, D
30	DATA 32.34, 2
40	INPUT "VSL="; VSL
45	INPUT "VSG="; VSG
50	L=VSL/(VSL+VSG)
60	PRINT "L="; L
70	VM=VSL+VSG
80	PRINT "VM="; VM
90	FS=0.0226*(L*((79.5276/D)+(VM^2/(G*D))))^1.2
100	PRINT "FS="; FS
110	END

Cuadro 5. Correlación de Heywood y Richardson<sup>58</sup> (1979), para el cálculo de frecuencias de “slug”, obtenida de sus experimentos en una mezcla aire-agua, en una tubería horizontal de 4,2 cm de diámetro.

<b>CORRELACION DE HEYWOOD Y RICHARDSON<sup>58</sup></b>	
<b>C4</b>	
10	REM HEYWOOD RICHARDSON SLUF F
20	READ G, D
25	DATA 32.34, 2
30	INPUT "VSL="; VSL
35	INPUT "VSG="; VSG
40	L=VSL/(VSL+VSG)
45	PRINT "L="; L
50	VM=VSL+VSG
55	PRINT "VM="; VM
60	FS=0.0434*(L*((79.5276/D)+(VM^2/(G*D))))^1.02
65	PRINT "FS="; FS
70	END

Cuadro 6. Correlación de Zabarás<sup>52</sup> (2000), para el cálculo de frecuencias de “slug”, obtenida modificando la correlación de Gregory-Scott<sup>59</sup> para tuberías horizontales y desviadas y ajustadas con datos experimentales de otros autores.

<b>CORRELACION DE ZABARAS (SHELL)<sup>52</sup>.</b>
C5
10 REM ZABARAS SLUG F
20 READ G, D
25 DATA 32.34, 0.1666666
30 INPUT "VSL="; VSL
35 INPUT "VSG="; VSG
40 VM=VSL+VSG
45 PRINT "VM="; VM
50 FS=0.0226*0.836*((VSL/(G*D))^1.2)*(((212.6/VM)+VM)^1.2)
55 PRINT "FS="; FS
60 END

Cuadro 7. Correlación de Hill y Wood<sup>61</sup> (1990), para el cálculo de frecuencias de “slug”. Requiere información de Taitel y Dukler<sup>62</sup> (1976).

<b>CORRELACION DE HILL AND WOOD<sup>61</sup>.</b>
<b>C6, a, b.</b>
10 REM HILL-WOOD FREQUENCY
20 READ D
30 DATA 0.05
40 INPUT "VLA="; VLA
50 INPUT "VGA="; VGA
60 INPUT "VSL="; VSL
70 INPUT "VSG="; VSG
75 INPUT "HLA="; HLA
80 VM=VSL+VSG
90 FS1=(2.74*(VGA-VLA)*HLA)/((1-HLA)*D)
100 PRINT "FS1="; FS1
110 FS2=VM*0.275*(10^(2.68*HLA))/D
120 PRINT "FS2="; FS2
130 END

Cuadro 8. Correlación de Tronconi<sup>63</sup> (1990), para el cálculo de frecuencias de “slug”.  
Requiere información de Taitel y Dukler<sup>62</sup> (1976).

```
CORRELACION DE TRONCONI63.  
C7  
10 REM TRONCONI SLUG F  
20 READ DL, DG, D  
30 DATA 998, 2.354, 0.05  
40 INPUT "HL="; HL  
50 INPUT "VG="; VG  
60 FS=0.61*DG*VG/(DL*(D-HL))  
70 PRINT "FS="; FS  
80 END
```

Figura 59. Electrodo de acero al carbono SAE AISI 1020, después de ensayo, Vsl 1,18m/s, flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 313°K, 0,135 MPa.



Figura 60. Electrodo de acero al carbono SAE AISI 1020, después de ensayo,  $V_{sl}$  1,18m/s, flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, aceite,  $N_2$ ,  $CO_2$ , 313°K, 0,135 MPa.

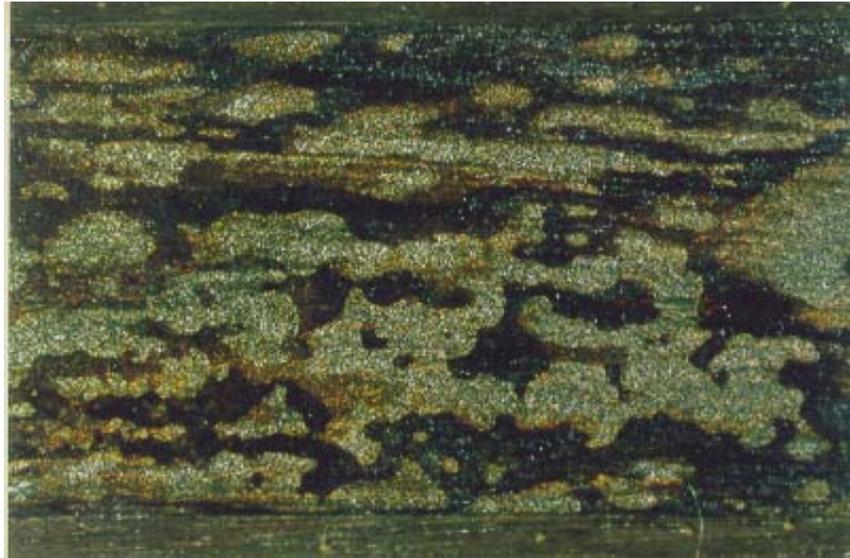


Figura 61. Electrodo de acero al carbono SAE AISI 1020, después de ensayo,  $V_{sl}$  1,18m/s, flujo “slug”, agua destilada, 1% NaCl, arena 150  $\mu$ m,  $N_2$ ,  $CO_2$ , 313°K, 0,135 MPa.

