Estudio conceptual de la corrosión en tuberías de aceros al carbono para procesos de captura y almacenamiento de CO₂ (CCS)

Juan Pablo Crofort Villamizar y Edgar Ferney Amado Grimaldos

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Darío Yesid Peña Ballesteros

Doctor en Corrosión

Codirector

Juan Carlos Orozco Agamez

Magister en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquimicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2021

Agradecimientos

Muy orgulloso de poder mencionar a quienes agradezco poder llegar al cumplimiento de esta meta, que es mi título profesional. En honor a tal cumplimiento, deseo expresar mi agradecimiento con lo siguiente:

Primeramente, a Dios y a la vida, que me han permitido culminar esta etapa tan enriquecedora, por siempre darme la fuerza y la guía para continuar con paso firme. Por poner en mi camino tantas personas, que han contribuido de una u otra manera a mi avance tanto profesional, como personal y espiritual.

Agradezco a mi familia que siempre estuvieron ahí para apoyarme y darme esperanzas para continuar, gracias a mi madre Marina Villamizar, a mi padre Román de Jesús Buitrago, a mi tía Aminta Villamizar, los cuales son pilares en mi vida y han contribuido de una forma inmensa dándome la valentía para no desfallecer. Gracias a mi esposa Ingrid Viviana Amado, que desde un principio creyó en mí, que con mucho amor y dedicación me ha acompañado hombro a hombro, siempre dando lo mejor para poder alcázar nuestros sueños. Gracias a mis suegros Edgar y Susana que siempre me han brindado su confianza y me han dado apoyo incondicional como si fuera un hijo. Gracias a mis amigos y compañeros, Ferney Amado y María Fernanda Hernández, que me acompañaron muy activamente en la realización de este proyecto, siempre aportando con mucho agrado su tiempo y conocimiento. Gracias a nuestro director Darío Peña y nuestro codirector Juan Carlos Orozco por toda la guía brindada. Gracias a mis amigos Edgar, Mafe, Silvia, Cesar, German, Sebastián, Daniel, Julián y muchos otros que compartieron conmigo durante todo el proceso educativo, siempre dando una mano amiga y compartiendo muy buenos momentos. Por último, gracias a nuestra hermosa alma mater y a nuestra bella escuela, por permitirme hacer parte de tan prestigiosa institución y poder recibir tantos conocimientos, siempre las llevare en mi corazón

Juan Pablo Crofort Villamizar.

A cada una de las personas que depositaron su confianza y su ayuda en cada momento de nuestra vida, no sólo amigos y familia, también son maestros en nuestro camino.

Edgar Ferney Amado Grimaldos.

Tabla de Contenido

Introducción
1. Objetivos141.1 Objetivo General14
1.2 Objetivos Específicos 14
2. Cuerpo del trabajo
2.2 Marco teórico
2.2.1 Corrosión
2.2.2 CO ₂ Supercrítico
2.2.3 Aceros al carbono 17
2.2.4 Factores que influyen en el proceso de corrosión en un ambiente de CO ₂ 17
 Marco metodológico
3.2 Análisis crítico de la información
3.3 Selección de las variables
3.4 Planteamiento de preguntas de investigación y objetivos
3.5 Análisis de la presencia de agua en la corrosión generada 19
3.6 Revisión de los efectos de la presión, temperatura y velocidad de flujo en la degradación de
los materiales de estudio 19

4. Resultados	0 0
4.1.1 Discusión de resultados cantidad de agua	9
4.2 Efecto de la temperatura	0
4.2.1 Discusión de resultados efecto de la temperatura	4
4.3 Efecto de la presión	6
4.3.1 Discusión de resultados efecto de la presión	9
4.4 Efecto de la velocidad de flujo	1
4.4.1 Discusión de resultados efecto del flujo	7
5. Conclusiones	9
Referencias Bibliográficas	0
Apéndices	4

Lista de Tablas

Pág.

 Tabla 1 Composición química del acero 10#.
 (Adaptado de Xiu-Qing et al., 2013)..... 33

Lista de Figuras

Figura 1 Índices de corrosión del acero al carbono X65 en CO ₂ que contiene agua a 8 Mpa y 50
°C. (Adaptado de Hua et al., 2015)
Figura 2 Variación de la velocidad de corrosión del acero X70 en función de la humedad
relativa. (Adaptado de Xiang et al., 2012)
Figura 3 Índices de corrosión general medidos en función del contenido de agua en un ambiente
de CO2 a 35°C y 8 MPa durante 3 días (Adaptado de Jiang et al., 2019)27
Figura 4 Proceso (a) Diagrama del mecanismo (b) de corrosión bajo la fase CO2 saturada de
agua (Adaptado de Cui et al., 2019)
Figura 5 Variación del espesor de la capa del producto de corrosión del CO2, durante 168 h de
inmersión en función de la temperatura de formación de la película. (Adaptado de Y. Zhang et
al., 2012)
Figura 6 Variaciones de la velocidad de corrosión con el tiempo para acero al carbono API 5CT
L80 con diferentes presiones parciales de CO ₂ a 65°C (a) y 90°C (b) respectivamente. (Adaptado
L80 con diferentes presiones parciales de CO ₂ a 65°C (a) y 90°C (b) respectivamente. (Adaptado de Y. S. Choi et al., 2013)
L80 con diferentes presiones parciales de CO ₂ a 65°C (a) y 90°C (b) respectivamente. (Adaptado de Y. S. Choi et al., 2013)
L80 con diferentes presiones parciales de CO ₂ a 65°C (a) y 90°C (b) respectivamente. (Adaptado de Y. S. Choi et al., 2013)
L80 con diferentes presiones parciales de CO ₂ a 65°C (a) y 90°C (b) respectivamente. (Adaptado de Y. S. Choi et al., 2013)
L80 con diferentes presiones parciales de CO ₂ a 65°C (a) y 90°C (b) respectivamente. (Adaptado de Y. S. Choi et al., 2013)
L80 con diferentes presiones parciales de CO ₂ a 65°C (a) y 90°C (b) respectivamente. (Adaptado de Y. S. Choi et al., 2013)

Figura 9 Macrografías del acero X70 $(a - d)$ antes y $(e - h)$ después de la eliminación de la
cascarilla del producto de corrosión en fase acuosa supercrítica saturada con CO_2 con
diferentes caudales a 10 MPa y 80 ° C durante 48 h: (a, e) 0 m/s; (b, f) 0,5 m/s; (c, g) 1 m/s y (d,
h) 2 m/s (Wei et al., 2018)
Figura 10 Morfologías SEM de muestras corroídas con diferentes velocidades de rotación en
CO_2 supercrítico saturado de agua a 35 ° C y 8 MPa con un tiempo de exposición de 3 días. (a) 0
rpm; (b) 300 rpm; (c) 900 rpm. (Xiang et al., 2018)
Figura 11 Velocidad de corrosión en función de la concentración de agua en condiciones de SC
CO ₂ con velocidades de rotación de 200 rpm (curva azul) y 1000 rpm (curva roja) (Adaptado de
Liu et al., 2018)

Lista de Apéndices

Apéndice A Solubilidad del agua en CO2 en función de la presión y la temperatura (Adaptado
de Hua et al., 2015)
Apéndice B Imágenes SEM de las muestras X65 expuestas a CO2 subsaturado a 50°C y 8 MPa
después de 48 h de exposición a (a) 2650 ppm y (b) 1600 ppm de agua (Adaptado de Hua et al.,
2015)
Apéndice C Microestructura de la película superficial de la muestra corroída a diferentes
humedades relativas. a) 9%; b) 50%; c) 60%; d) 70%; e) 88%; f) 100%. (Adaptado de Xiang et
al., 2012)
Apéndice D Imágenes SEM de muestras de acero X70 corroídas expuestas a una humedad
relativa (RH) de 45 a 100% (Adaptado de Xu et al., 2015)56
Apéndice E Imágenes SEM de las muestras expuestas a CO2 saturadas de agua a 50 °C y 8 Mpa
durante (a) 14h - Región A, (b) 14h - Región B, (c) 24h y (d) 48 h. Imagen tomada de (Adaptado
de Hua et al., 2015)
Apéndice F Imágenes fotográficas de muestras de acero X65 corroídas expuestas a diferentes
contenidos de agua a una presión de 8 MPa y 10 MPa. (a) 8 MPa; (b) 10 MPa (Adaptado de Xu
et al., 2016)
Apéndice G Morfologías superficiales SEM del acero al carbono N80 después de la corrosión en
agua de formación que contiene CO2 a diferentes condiciones por 96 h: (a) 5 MPa, estático; (b) 5
Mpa, 2m/s; (c) 8 MPa, estático; (d) 8 MPa, 2m/s. (Adaptado de G. A. Zhang et al., 2017) 59
Apéndice H Morfología de la superficie de la película de productos de corrosión sobre el acero
X70 inmerso en CO ₂ supercrítico en fase acuosa saturada después de 48 h con diferentes

Resumen

Título: Estudio conceptual de la corrosión en tuberías de aceros al carbono para procesos de captura y almacenamiento de CO_2 (CCS) *

Autor: Juan Pablo Crofort Villamizar, Edgar Ferney Amado Grimaldos**

Palabras Clave: Humedad relativa (HR), Contenido crítico de agua, temperatura, presión,

corrosión, CO₂ supercrítico.

Descripción: En esta investigación se estudiaron conceptualmente los efectos de variables como el contenido de agua, la temperatura, la presión y la velocidad de flujo en tuberías de acero al carbono que transportan CO₂ en estado supercrítico. Se encontró que para prolongar la vida útil de las tuberías es necesario mantener un contenido de agua inferior al contenido crítico, debido que, al sobrepasar este contenido de agua, se fomenta la condensación de agua libre en la superficie del material, generando mayores zonas electrolíticas, produciendo aumento en la corrosión. En los aceros al carbono estudiados, se identificaron condiciones de operación donde se presenta la formación de una capa protectora compuesta principalmente por FeCO₃. La temperatura a la cual la capa de FeCO3 inicia su formación difiere para cada acero estudiado. Por otro lado, es recomendable trabajar a bajas presiones dentro del rango supercrítico del CO₂, ya que el aumento de la presión incrementa la tasa de corrosión debido a un cambio en la concentración admisible de impurezas en el medio, promoviendo la formación de agentes corrosivos como el ácido carbónico. De igual forma, las investigaciones evidenciaron que el aumento del caudal aumenta directamente el fenómeno corrosivo que sufre la tubería, ya que a mayor caudal aumenta la corrosión localizada y el proceso de difusión de los iones H⁺, H₂CO₃, HCO₃⁻ a la superficie del acero, además de incentivar la formación de granos de FeCO₃ más pequeños e irregulares, los cuales no pueden proteger completamente la superficie en contacto. Al trabajar con un caudal bajo, se promueve el crecimiento de una película protectora de FeCO3 con características homogéneas y compactas.

^{*} Trabajo de Grado

^{**} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Dario Yesid Peña Ballesteros. Doctor en Corrosión. Codirector: Juan Carlos Orozco Agamez. Magister en Ingeniería Química

Abstract

Title: Conceptual study of corrosion in carbon steel pipes for CO₂ capture and storage processes

 $(CCS)^*$

Author: Juan Pablo Crofort Villamizar, Edgar Ferney Amado Grimaldos**

Key Words: Relative humidity (RH), critical water content, temperature, pressure, corrosion,

supercritical CO₂.

Description: In this research, was conceptually studied the effect of variables such as water content, temperature, pressure, and flow velocity in carbon steel pipes that transport CO_2 in a supercritical state. It was found that in order to prolong the integrity of the pipes it is necessary to maintain a water content lower than the critical content, because, when this water content is exceeded, the condensation of free water on the surface of the material is encouraged, generating larger electrolytic zones, producing an increase in corrosion. In the carbon steels studied, it was identified the formation of a protective layer composed mainly of FeCO₃. The temperature at which the FeCO₃ layer starts to form differs for each steel studied. On the other hand, it is advisable to work at low pressures within the supercritical range of CO₂, since the increase in pressure increases the corrosion rate due to a change in the allowable concentration of impurities in the environment, promoting the formation of corrosive agents such as carbonic acid. In the same way, research has shown that the increase in flow rate directly increases the corrosive phenomenon suffered by the pipeline, since at a higher flow, there is an increase in localized corrosion and the diffusion process of the ions H +, H_2CO_3 , HCO_3 - to the surface of the steel, in addition to encouraging the formation of smaller and more irregular FeCO₃ grains, which cannot completely protect the surface in contact. By working with a low flow rate, the growth of a protective FeCO₃ film with homogeneous and compact characteristics is promoted.

^{*} Degree Work

^{**} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Dario Yesid Peña Ballesteros. Doctor en Corrosión. Codirector: Juan Carlos Orozco Agamez. Magister en Ingeniería Química

Introducción

Actualmente las tuberías usadas para el transporte de CO_2 supercrítico son fabricadas principalmente en aceros al carbono, debido a la relación costo/beneficio que ofrece (Lu et al., 2020). Las tuberías en su aplicación están expuestas a ambientes corrosivos y a su vez, los fluidos transportados pueden llegar a afectar su integridad, por lo que es necesario considerar la naturaleza de éstos; además, es importante examinar las condiciones de trabajo a las que se encuentran sometidos los materiales y el fluido, como la presión, temperatura y velocidad de flujo, debido a que estas variables pueden influir directamente en la velocidad de corrosión (Seevam et al., 2010).

La necesidad de encontrar alternativas en la industria, para mitigar el impacto al medio ambiente y disminuir la degradación de las tuberías, lo cual puede ocasionar riesgos a la salud humana y en caso de llegar a un fallo pérdidas humanas, económicas, entre otras; ha llevado a la búsqueda de mejoras operacionales. Una de éstas es la reutilización de las emisiones de CO₂ generadas durante procesos previos en la obtención de hidrocarburos, por medio de la captura, transporte y posterior almacenamiento; de este modo, estos gases que normalmente serían tratados para su liberación al entorno, además de su reutilización, ayudan a mejorar el proceso extractivo, disminuyendo los costos de operación (Koytsoumpa et al., 2018).

Esta investigación tiene como finalidad estudiar el efecto que tienen las variables de la temperatura, presión, contenido de agua y velocidad de flujo en el proceso de corrosión de tuberías fabricadas de aceros al carbono usadas en la industria para el transporte de CO_2 en estado supercrítico, estableciendo de qué manera estos factores influyen en la corrosión generada.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar la corrosión en tuberías de aceros al carbono para procesos CCS teniendo en cuenta la presencia de agua y los efectos de presión, temperatura y velocidad de flujo de manera conceptual.

1.2 Objetivos Específicos

• Evaluar de forma conceptual la influencia de la presencia de agua en la corrosión generada en tuberías de acero al carbono en procesos de CCS.

• Establecer los efectos de la presión y temperatura en el grado de deterioro de los materiales de estudio por medio de revisión bibliográfica.

• Analizar de forma conceptual la influencia que tiene la velocidad de flujo en la corrosión de aceros al carbono para procesos de captura y almacenamiento de CO_2 (CCS).

2. Cuerpo del Trabajo

2.1 Estado del arte

Desde tiempos antiguos el área de la corrosión ha sido objeto de estudio, logrando grandes avances en las investigaciones sobre su control y mitigación, sin embargo, este problema ha afectado el desarrollo de diversos procesos, entre ellos se encuentra el transporte de fluidos en tuberías fabricadas de aceros al carbono, las cuales se han visto seriamente perjudicadas por la reacción que se da entre el material y su entorno. Durante el análisis de cómo afecta la corrosión a las tuberías, se ha estudiado la influencia de factores como la temperatura, presión, contenido de agua, tiempo de inmersión, la velocidad de flujo y la composición del fluido transportado. Es importante considerar uno a uno estos factores ya que pueden alterar de forma diferente la degradación de los materiales.

Los estudios de corrosión localizada en ambientes que contienen CO_2 en estado supercrítico se encuentran limitados para la corrosión por picadura (Cui et al., 2019), puesto que sólo se han estudiado dos métodos de medición: la tasa de picadura y el coeficiente de picadura. El primer método establece el valor promedio de la profundidad de picadura basándose en la medida promedio de los 10 poros más profundos y el coeficiente de picadura se conoce como la relación entre la tasa de penetración más profunda de la picadura y la tasa de penetración promedio obtenida por la pérdida de peso del material, obteniendo finalmente que entre mayor sea el coeficiente de corrosión por picadura mayor será la corrosión localizada.

2.2 Marco teórico

2.2.1 Corrosión

La corrosión es un término que se utiliza para describir el proceso de deterioro de materiales metálicos (incluyendo tanto metales puros, como sus aleaciones), mediante reacciones que pueden ocurrir en un medio acuoso o en seco, debido a que estos materiales buscan alcanzar un estado de menor potencial energético (Revie y Uhlig, 2008). Entre los tipos de corrosión que se presentan con mayor frecuencia se encuentran la corrosión uniforme y corrosión por picadura.

Corrosión uniforme o también llamada corrosión generalizada, ocurre sobre toda la superficie del material de forma homogénea. Este tipo de corrosión es el que mayor pérdida provoca, sin embargo, es relativamente fácil de predecir y controlar (Revie, 2011).

Corrosión por picadura es un tipo de corrosión que produce agujeros muy definidos los cuales se producen cuando un área de un metal se vuelve anódica con respecto al resto de la superficie (Davis.,2000). La corrosión por picadura presenta un mayor riesgo debido a su difícil detectabilidad ya que se manifiesta en zonas específicas (Revie, 2011).

2.2.2 CO₂ Supercrítico

El CO₂ supercrítico es un estado del fluido donde se encuentra en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico (30.9 °C y 73.8 bar), lo que hace que se comporte como un híbrido entre líquido y gas, presentando alta difusividad característica de los gases y a la vez, exhibe un comportamiento disolvente típico de los líquidos (Herrero et al., 2010).

En la actualidad existen tecnologías de captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CCS) las cuales tienen el potencial de reducir los factores antropogénicos de emisiones de CO_2 como parte de una transición a un sistema energético bajo en carbono. Las tecnologías generalmente se dividen en tres categorías: precombustión, postcombustión y oxicombustión, se

basan en la idea de captura y posterior almacenamiento de CO₂ de la ignición de combustibles (Leung et al., 2014). Son varias las opciones para el almacenamiento geológico de CO₂, entre las que destacan: yacimientos de hidrocarburos agotados o en última fase de producción, formaciones geológicas profundas con un alto contenido de sales disueltas (acuíferos salinos profundos) y capas de carbón económicamente no explotables (Cámara Angel, 2018). Para el proceso de CCS se debe realizar la construcción de infraestructura e instalaciones especializadas, uso adicional de productos químicos, desechos sólidos y aguas residuales, además un problema que puede presentarse en el almacenamiento geológico es la posible fuga del CO₂ almacenado, que eventualmente conducirá a graves entornos circundantes de acidificación y la contaminación inducida por la movilización de metales (Leung et al., 2014).

2.2.3 Aceros al carbono

Los aceros al carbono son aleaciones base hierro (Fe), con contenidos de carbono inferiores al 2% en peso, debido a su combinación de resistencia, facilidad de fabricación y amplio rango de propiedades con bajo costo, se constituye como un material principal para el uso en diferentes sectores industriales (Wang et al., 2019). En la captura y almacenamiento de CO_2 se utilizan mayormente aceros al carbono debido la relación costo-beneficio que de estos se puede obtener.

2.2.4 Factores que influyen en el proceso de corrosión en un ambiente de CO₂

Contenido de agua: La corrosión ocurre mayormente cuando el CO₂ se encuentra saturado de agua o con un contenido de agua libre, permitiendo que gotas de agua actúen como electrolito, condensándose en la superficie del metal y favoreciendo la corrosión por picadura (Jiang et al., 2019). La dependencia de la velocidad de corrosión con la cantidad de agua está relacionada con el impacto que generan las gotas de agua en la superficie del acero, cuanto

mayor sea la concentración de agua mayor será la cantidad de gotas condensadas en la superficie (Wang et al., 2019).

Temperatura y presión: La tasa de corrosión tiende a aumentar al disminuir la temperatura, esto se debe a que la fase de CO_2 presente está relacionada directamente con los cambios de temperatura; a temperaturas elevadas el CO_2 se encuentra en fase gas, donde posee un porcentaje crítico de agua mayor que a temperaturas bajas donde es más probable la saturación de agua y presencia de agua libre (Jiang et al., 2019). El efecto de la presión sobre el comportamiento a la corrosión de los aceros al carbono muestra que, a valores de presión baja, la tasa de corrosión es mayor que a valores de presión alta, debido a que la solubilidad de agua en ambientes de CO_2 es menor cuando se encuentra sometido a presiones bajas, lo que permite que exista una mayor cantidad de agua libre en el sistema (Jiang et al., 2019).

3. Marco Metodológico

3.1 Revisión bibliográfica y recopilación de la información

Para llevar a cabo este proyecto, fue necesario realizar una búsqueda de la información bibliográfica existente sobre el efecto que genera la temperatura, presión, contenido de agua y velocidad de flujo en el proceso de corrosión de tuberías de aceros al carbono durante el transporte de CO₂ en estado supercrítico. Las herramientas bibliográficas para la realización de esta investigación comprendieron proyectos de grado, artículos científicos, libros y demás, usando bases de datos tales como Science Direct, Scopus, Knovel, SciFinder, Google Scholar, Springer Link, VirtualPro, Web of Science.

3.2 Análisis crítico de la información

Una vez recopilada la investigación obtenida de los motores de búsqueda, se procedió a buscar información específica de los aportes más relevantes al objeto de investigación que se

deseaba estudiar y se realizó un análisis crítico con la finalidad de establecer problemas asociados al área de estudio.

3.3 Selección de las variables

Después de llevar a cabo el análisis crítico, fue relevante estudiar ciertas variables dada su importancia en el impacto del área de estudio de los procesos asociados a la captura, almacenamiento y transporte de CO₂. Dentro de las variables seleccionadas se encuentran la temperatura, presión, velocidad de flujo y contenido de agua, a su vez las variables dependientes son, morfología de corrosión, velocidad de corrosión y productos de corrosión formados.

3.4 Planteamiento de preguntas de investigación y objetivos

Una vez se establecieron claramente las variables de investigación, se procedió a establecer las preguntas problemas de este estudio, dichas preguntas están orientadas a asociar las variables establecidas en la etapa anterior.

3.5 Análisis de la presencia de agua en la corrosión generada

Se llevó a cabo una investigación conceptual sobre el efecto directo del porcentaje de humedad relativa (%HR) y el agua libre sobre la corrosión generada en la superficie de aceros al carbono utilizados en procesos CCS.

3.6 Revisión de los efectos de la presión, temperatura y velocidad de flujo en la degradación de los materiales de estudio

Teniendo en cuenta la información obtenida en las etapas anteriores, además de su análisis, se llevó a cabo el estudio de la influencia de factores como presión, temperatura, velocidad de flujo en la degradación de los aceros al carbono.

4. Resultados

4.1 Evaluación de la influencia de la presencia de agua

Entre los factores que afectan la corrosión de las tuberías fabricadas en aceros al carbono en ambientes de CO_2 supercrítico se destaca el contenido de agua. Esta variable es de vital importancia para determinar la velocidad de corrosión del acero. Dicha medida se puede cuantificar mediante el uso de los siguientes conceptos: Humedad relativa, por sus siglas en inglés (RH), que se conoce como la relación del contenido de agua real con el contenido límite de solubilidad en agua, el cual se presenta en unidades de porcentaje (%), y el concepto de contenido de agua real, el cual se presenta en unidades de partes por millón (ppm). Cabe señalar, que esta investigación tiene como propósito el estudio de sistemas en el que el contenido del agua se presenta como contaminante o impureza presente en el flujo de CO_2 .

En su estudio (Hua et al., 2015) analizaron la corrosión por CO_2 supercrítico de los aceros al carbono en soluciones acuosas y definieron las reacciones que ocurren cuando el agua se condensa en la superficie del acero y se satura con CO_2 . En tales sistemas, el contenido de agua es crítico y ocurren típicamente la siguiente serie de reacciones (i – iii):

 Al condensar la gota de agua esta se satura con CO₂, produciendo ácido carbónico donde posteriormente se disocia en dos pasos para formar iones bicarbonato y carbonato:

$$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2 (aq)$$

 $CO_2(g) + H_2O(1) \leftrightarrow H_2CO_3(aq)$
 $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$
 $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$

 En la siguiente etapa, la reacción catódica puede ocurrir por reducción directa de iones de hidrógeno o por reducción de iones de ácido carbónico o carbonato:

$$2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_{2}$$

$$2H_{2}CO_{3} + 2e^{-} \rightarrow H_{2} + 2HCO_{3}$$

$$2HCO_{3}^{-} + 2e^{-} \rightarrow H_{2} + 2CO_{3}^{2-}$$

iii. La etapa final es la disolución anódica del hierro:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

La cual puede ir seguida de la precipitación de FeCO₃ mediante una reacción de una etapa con carbonatos, o mediante una reacción de dos etapas con bicarbonatos:

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3$$

$$Fe^{2+} + 2HCO_3^{-} \rightarrow Fe(HCO_3)_2$$

$$Fe(HCO_3)_2 \rightarrow FeCO_3 + CO_2 + H_2O$$

(Yoon Seok Choi & Nešić, 2011) indagaron sobre la solubilidad del agua en CO₂ en función de la temperatura y presión; realizaron un estudio para modelar la solubilidad del agua en CO₂ a altas presiones y predecir la química del agua, esto para comprender las propiedades termodinámicas del sistema $CO_2 - H_2O$ relacionados con los fenómenos de corrosión. El modelo termodinámico se basó en el modelo de Spycher, permitiendo determinar la solubilidad del agua en CO₂ en función de la temperatura y la presión como se muestra en el Apéndice A.

(Hua et al., 2015) estudió el comportamiento a la corrosión del acero al carbono API X65 en un ambiente de CO_2 saturado e insaturado de agua, a unas condiciones de 8 Mpa, 50°C, y tiempo de inmersión de 48h. Para determinar el contenido de agua crítica se evaluó el efecto de la corrosión en el acero al carbono en un entorno donde el CO_2 está subsaturado con agua, es decir el contenido de agua está por debajo del límite de solubilidad para las condiciones dadas (3400 ppm). Sometieron las muestras a tres ambientes subsaturados con diferente cantidad de agua (700, 1600 y 2650 ppm), y a un ambiente de saturación donde se encuentra agua libre (3400 ppm). La Figura 1 muestra las tasas de corrosión promedio durante 48h basadas en la pérdida de peso para las diferentes cantidades de agua. A 2650 ppm de agua se tiene una velocidad de corrosión de 0,015 mm/año, por debajo de esta cantidad de agua no se evidencia corrosión, dado que al realizar los experimentos reduciendo el contenido de agua a 1600 ppm dio como resultado una pérdida de peso no medible, de manera similar, no se registró corrosión a una concentración de 700 ppm de agua. En un ambiente saturado de agua la corrosión puede tener lugar como resultado de la condensación sobre la superficie del acero a partir del agua disuelta en la fase de CO₂ supercrítica, una vez que se forma una película de agua en la superficie del acero, se saturará con CO₂, formando ácido carbónico y presentando una amenaza en la superficie del acero al promover la disolución de este. De igual manera, las reacciones de corrosión en el sistema saturado siguen siendo las mismas que en el sistema insaturado, sin embargo, los autores esperan que la cinética de corrosión y precipitación difiera mucho, dado el pequeño volumen de agua superficial que se espera se condense en el acero en un ambiente insaturado.



Figura 1 Índices de corrosión del acero al carbono X65 en CO_2 que contiene agua a 8 Mpa y 50 °C. (Adaptado de Hua et al., 2015).

Para corroborar los resultados en ambientes de CO₂ supercríticos subsaturados de agua, tomaron imágenes SEM (Ver Apéndice B) a las muestras corroídas después de 48 h, donde pudieron observar evidencia de corrosión. A un contenido de agua de 2650 ppm observaron signos claros de productos de corrosión en la superficie del acero y a un contenido de agua de 1600 ppm no mostró evidencias de corrosión. En este sentido, concluyeron de manera experimental que el contenido crítico de agua para el acero API X65 es de 1600 ppm a condiciones de presión y temperatura de 8 MPa y 50 °C respectivamente, después de 48 horas. Por lo tanto, los autores enuncian que el contenido crítico de agua, es la cantidad de agua que permite el sistema antes de iniciar la reacción de disolución del acero (corrosión) a unas condiciones y tiempos definidos (Hua et al., 2015).

(Xiang et al., 2012) evaluaron la corrosión presente en un acero X70 a 50 °C y 10 MPa, observando un crecimiento de la velocidad de corrosión a medida que aumentó el contenido de agua, indicando una humedad relativa crítica, donde la velocidad de corrosión aumenta de manera significativa con el incremento en la concentración de agua. Al evaluar las muestras

corroídas mediante SEM (Ver Apéndice C), observaron que, cuando la humedad relativa era del 9%, la muestra de acero X70 estaba sólo parcialmente corroída y los productos de corrosión eran puntos discretos, esto indica que solo hubo una ligera corrosión de la superficie de la muestra. Al aumentar la humedad relativa al 50%, observaron que en la superficie aparecen finas grietas y aún posee un ligero brillo metálico, lo que sugiere que ha ocurrido mayor corrosión. A medida que aumenta la humedad, también lo hace la cantidad de productos de corrosión visibles, los cuales ocupan toda la superficie de la muestra, modificando sus características. Los autores expresan que la presencia de rugosidad, agujeros y grietas facilita que se produzca la corrosión electroquímica, debido a que estas irregularidades promueven la nucleación de productos de corrosión que brindan una débil protección al material.

De igual manera, en el estudio realizaron pruebas para determinar la velocidad de corrosión mediante pérdida de peso. La Figura 2 presenta la relación entre la velocidad de corrosión del acero X70 y la humedad relativa. Cuando la humedad relativa incrementó del 9% al 50%, solo hubo un ligero aumento de la velocidad de corrosión; manifiestan que, a una humedad relativa baja el proceso anódico puede inhibirse el cual restringe o impide que el metal forme iones y pasen a la solución acuosa. Cuando la humedad relativa fue más allá del 60%, la velocidad de corrosión del acero X70 aumentó rápidamente en una tendencia lineal con respecto al aumento de la humedad relativa. Esto sugiere, que la humedad relativa crítica a la corrosión del acero X70 en el entorno de CO₂ supercrítico está entre el 50% y el 60%. Para los autores la humedad relativa crítica se define como la humedad relativa por encima de la cual la velocidad de corrosión aumenta rápidamente. De igual manera, los autores enuncian que una superficie del

metal más rugosa o una superficie con más agujeros y grietas también pueden reducir la humedad relativa crítica, incentivando que se produzca corrosión (Xiang et al., 2012).

Figura 2 Variación de la velocidad de corrosión del acero X70 en función de la humedad relativa. (Adaptado de Xiang et al., 2012).



En el estudio realizado por (Xu et al., 2015), muestra que, para un acero al carbono X70 a condiciones de presión y temperatura de 50 °C y 10 MPa, con una humedad relativa baja del 45% correspondiente a 2450 ppm, la tasa de corrosión fue de 0.03 mm/año. A medida que la humedad relativa aumentaba entre el 50-55%, la tasa de corrosión se incrementó rápidamente a 0,47 mm/año, a partir de entonces, se produce un aumento notable en la velocidad de corrosión. Mediante la técnica de caracterización SEM (Ver Apéndice D) observaron que, a una humedad relativa del 45 %, la cantidad de agua presente apenas puede condensar en la superficie, donde el proceso anódico puede inhibirse debido a la dificultad del proceso de hidratación de iones metálicos, por lo tanto, las velocidades de corrosión son bajas. Por el contrario, a medida que la humedad relativa aumenta al 50% o más, se observa ataque localizado permitiendo definir que el tipo de corrosión principal que ocurre es por picadura. Los autores concluveron que el aumento

de la humedad relativa favorece la formación inicial de gotas de agua al igual que la cantidad de estas en la superficie del metal, lo que a su vez representa un incremento en la velocidad de corrosión.

En otra investigación se evaluó el impacto del contenido de agua en el comportamiento de la corrosión del acero dulce X65 y determinaron el contenido de agua crítica en corrientes de CO₂ supercríticas. Para los autores el contenido de agua crítica se define como la HR por debajo de la cual la tasa de corrosión general es inferior a 0,1 mm/año y no se observa corrosión localizada. Realizaron pruebas en un ambiente de CO_2 en estado supercrítico a una temperatura de 35°C y presión de 8 MPa, los resultados se presentan en la Figura 3, donde indican las tasas de corrosión generales en función del contenido de agua. Evidenciaron que la velocidad de corrosión general fue inferior a 0,1 mm/año cuando el contenido de agua fue de 600 ppm, 60% RH, 80% RH y saturado. Sin embargo, la tasa de corrosión presentó un incremento drástico de casi 1 mm/año una vez se empezaron a formar gotas sobre la superficie del metal (agua libre). De igual manera, analizaron las morfologías de la superficie después de que se removieron los productos de corrosión, donde los cupones de corrosión no mostraron ningún ataque de corrosión visible cuando el contenido de agua era de 600 ppm y 60% de HR. La corrosión localizada se inició en 80% de humedad relativa y en condiciones de saturación de agua. Con esto, definen que el contenido de agua crítico para la corrosión del acero X65 en un ambiente de CO₂ a 35°C y 8 MPa es de 60% HR (Jiang et al., 2019).



Figura 3 Índices de corrosión general medidos en función del contenido de agua en un ambiente de CO2 a 35°C y 8 MPa durante 3 días (Adaptado de Jiang et al., 2019).

(Sim et al., 2014), llevó a cabo una serie de experimentos en condiciones de CO_2 supercrítico, en un rango de concentraciones de agua de 100 ppm a 50000 ppm en peso, donde el agua era la única impureza presente. Los experimentos fueron realizados a 27 muestras de acero al carbono (0.16 %C- 0.5 %Si- 0.8 %Mn- P < 0.01- S < 0.01- balance Fe), las cuales se encontraban sometidas a condiciones de temperatura y presión de 40°C y 8 Mpa respectivamente y por un periodo de 7 días. Se presentó que al adicionar agua se da lugar a la especiación de ácido carbónico (H₂CO₃) el cual aumenta su contenido a mayor cantidad de agua. Evidenciaron que dependiendo del contenido de agua se presenta principalmente un tipo y grado de corrosión diferente el cual conlleva a una pérdida de masa. En el rango de 500 ppm a 1500 ppm de agua, observaron un aumento mínimo en la pérdida de masa promedio, definiendo que la composición, espesor y la adhesividad de la capa FeCO₃ está en su punto óptimo, mientras que a mayor cantidad de agua la pérdida de masa promedio aumenta significativamente.

En una investigación realizada por (Cui et al., 2019) se menciona que un ambiente con una fase de CO_2 saturada de agua es un entorno representativo de las condiciones de transporte de las tuberías de CCS. El proceso de corrosión inicia con la formación de gotas de agua en la superficie del metal que se saturan rápidamente con el CO_2 del ambiente, generando la formación de ácido carbónico (H₂CO₃), el cual inicia la corrosión localizada y genera el aumento de iones Fe2+ en la película de agua (Figura 4b), los cuales se mezclan con el CO₂ formando FeCO₃. Al aumentar el condensado, las gotas de agua llegan a fusionarse hasta formar una película continua que da lugar a la corrosión general (Figura 4a), después de esto, se genera una película gruesa y completa de FeCO₃ en la superficie del acero que ofrece protección a este frente a la corrosión.





En el estudio de (Hua et al., 2015) observaron la corrosión en muestras de acero X65 expuestas a CO₂ saturadas de agua a 50 °C y 8 MPa, evidenciaron el proceso de formación de productos de corrosión mediante Microscopía Electrónica de Barrido-SEM (Ver Apéndice E), donde determinaron que los primeros granos de FeCO₃ se forman en la superficie del metal después de las primeras 14 horas; después de 24 horas los productos de corrosión se extendieron en gran parte de la superficie del metal y después de 48 horas, toda la superficie metálica se encontraba cubierta por una película completa de FeCO₃ la cual bloqueaba la interacción entre los iones agresivos con la matriz metálica, contribuyendo con la protección del metal.

4.1.1 Discusión de resultados cantidad de agua

En los estudios indagados y los resultados obtenidos por sus autores, se identificó que el control del contenido de agua es un factor muy importante en el proceso CCS de CO₂ en estado supercrítico, no obstante, en actualidad es posible transportar CO₂ completamente seco a través de las tuberías de acero al carbono, pero se ha encontrado que los costos para este método son muy elevados. Sin embargo, existe un contenido de agua que no perjudica las tuberías radicalmente, este contenido de agua se conoce como contenido de agua crítico, el cual depende de factores como el tipo del material del cual se encuentra fabricada dicha tubería, su rugosidad, y condiciones del sistema como temperatura, presión, caudal y estado en el que se encuentra el agua presente. En tuberías de acero al carbono, según los estudios, se evidencia que la velocidad de corrosión aumenta drásticamente al llegar al contenido de agua crítico, antes de alcanzar dicho contenido, la corrosión puede presentarse como corrosión general con velocidades de corrosión baja, la cual no afecta drásticamente al metal. Sin embargo, al sobrepasar el contenido crítico de agua, se inicia la precipitación de agua en forma de gotas, las cuales tienden a sobresaturarse de CO₂, dando origen a procesos corrosivos que generan principalmente corrosión localizada. Al aumentar el contenido de agua por encima del crítico, las gotas de agua precipitadas tienden a unirse formando zonas de corrosión más extensas, generando zonas de corrosión general las cuales son más severas que la presentada antes de sobrepasar el contenido crítico de agua. El incremento abrupto en la velocidad de corrosión cuando se sobrepasa el contenido crítico de agua se debe principalmente a que las gotas precipitadas sobre la superficie del acero sirven como medio electrolítico en el cual se llevan a cabo los diferentes procesos anódicos y catódicos que se dan durante el proceso corrosivo y a medida que aumenta la

precipitación de agua, también aumenta la cantidad de ácido carbónico, el cual presenta una amenaza en la superficie del acero al promover la disolución de este.

Dependiendo la cantidad de agua en el sistema, se determina la forma en que los productos de corrosión aparecen en el material, a humedades relativas bajas (\leq 50%) (por debajo del contenido crítico de agua), los productos de corrosión son discretos y se evidencia en el material como pequeñas y finas grietas, por el contrario, a humedad relativa alta (\geq 50%) los productos de corrosión se presentan en toda la superficie del material generando rugosidad y grietas considerables en el material. Se atribuye que la humedad relativa baja, puede inhibir el proceso anódico el cual restringe o impide que el metal forme iones y pasen a solución acuosa, por el contrario, a una humedad relativa alta las superficies rugosas y grietas de gran tamaño promueven la nucleación de productos de corrosión perjudicando en mayor medida el material.

Los productos de corrosión que tienden a formarse principalmente en procesos CCS donde el CO₂ se encuentra en estado supercrítico son Fe₃C y FeCO₃, siendo el FeCO₃ el que ofrece mayor protección al material y el que tiene mayor tendencia a formarse en las condiciones de operación estudiadas (por encima de 31,2 °C y 7,5 MPa). En las investigaciones se encontró que cuando el contenido de agua en un ambiente no es suficiente para precipitar gotas, se tiene una ligera y mínima corrosión general sobre la superficie de las muestras, donde por su homogeneidad, adherencia, espesor y pérdida de masa sugieren que la película formada es de FeCO₃ y se encuentra en su punto óptimo, la cual protege al material.

4.2 Efecto de la temperatura

La temperatura tiene dos efectos principales sobre la corrosión de las tuberías en un entorno de CO₂ supercrítico. Por un lado, a medida que aumenta la temperatura, las moléculas adquieren más energía y ocurre un gran número de colisiones moleculares que tienen la capacidad de alcanzar y superar la energía de activación fomentando la producción de reacciones químicas, lo que conduce a una aceleración de la velocidad de corrosión. A la vez, el incremento de la temperatura influye directamente en las etapas de nucleación y crecimiento de grano de los productos de corrosión, generando mayor estabilidad en los núcleos formados, sin embargo, una vez los núcleos se han estabilizado y se ha iniciado el proceso de crecimiento de los granos, la fase dominante va a ser el crecimiento del producto de corrosión FeCO₃. Durante el proceso de nucleación y crecimiento de grano, la velocidad de corrosión a altas temperaturas presentada es alta, no obstante, una vez se ha formado una película protectora debido a los productos de corrosión con características de pasivación, la velocidad disminuye (Dugstad, 2015).

Según un estudio realizado por (Hua et al., 2014), en el que se evaluó la velocidad de corrosión de un acero X65 en CO₂ supercrítico saturado en agua, a una presión de 8 MPa y con una temperatura de 50°C, se presentó una tasa de corrosión promedio 5 veces menor en comparación con la prueba realizada a 35°C, donde casi toda la superficie se encontraba afectada, mientras que a 50°C sólo se encontró que el 10% de la superficie de prueba fue corroída. Esta diferencia se presenta debido a que, como se mencionó anteriormente, a altas temperaturas, el FeCO₃ precipita rápidamente formando una película completa, brindando una protección eficiente al material, al actuar como una barrera que bloquea los sitios activos en la superficie de la muestra a especies agresivas que se encuentren involucradas en la reacción catódica (Yoon Seok Choi & Nešić, 2011).

De acuerdo con (Sim et al., 2014) al evaluar dos muestras de un acero X65 con una concentración de agua de 50000 ppm a 40°C y 90°C, se observó que a 90°C la capa de FeCO₃ formada presentaba mayor extensión y una pérdida de masa en promedio por corrosión entre 2 y 3 veces menor que a 40°C. Estos resultados permiten conocer la importancia de la temperatura

en la formación de los productos de corrosión, teniendo en cuenta que, en condiciones de temperaturas inferiores, la formación de una película protectora de FeCO₃ es mínima. En otra investigación (Y. S. Choi et al., 2013), se muestra que la tasa de corrosión presentada en un acero API 5CT L80 a 65°C fue de 10 mm/año y llegó a disminuir a 0,5 mm/año cuando se aumentó la temperatura a 90°C, esto resultó debido a la variación en la formación de productos de corrosión a diferentes temperaturas, puesto que cuando el material se encontraba a 65°C el producto formado fue una capa de Fe₃C no protectora y porosa, debido a que el carburo de hierro es un producto conductor, ofrece una superficie ideal para que las especies corrosivas sean reducidas promoviendo la corrosión, mientras que a 90°C la película formada de FeCO₃ brinda protección al material.

Un estudio realizado por (G. A. Zhang et al., 2017) a un acero API N80 bajo condiciones supercríticas de CO₂ a 40°C, 60°C y 80°C señala que, la velocidad de corrosión tiene un valor mínimo a 40°C y su máximo valor alcanzado fue a 60°C. Por otro lado (Xiu-Qing et al., 2013), encontró que en un ambiente supercrítico de CO₂ y trabajando con un rango de temperaturas entre 30°C y 70°C, la velocidad de corrosión para un acero al carbono 10# cuya composición química se observa en la *Tabla 1*, incrementa a medida que aumenta la temperatura y luego comienza a decrecer, alcanzando su velocidad de corrosión máxima a los 50°C. La temperatura puede llegar a afectar también el contenido crítico de agua en las tuberías de acero al carbono, presentándose que, a medida que la temperatura aumenta, el contenido crítico y permisible de agua aumentan.

Composición química del acero al carbono 10#											
Elementos	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Мо	Cu		
Porcentaje en peso	0,09-0,12	0,20-0,26	0,44	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02		

 Tabla 1 Composición química del acero 10#. (Adaptado de Xiu-Qing et al., 2013).

Un aspecto importante que menciona (Z. X. Zhang et al., 2006) en su investigación, es que normalmente las tuberías usadas en CCS se encuentran enterradas, por lo cual, la temperatura y la presión pueden variar al presentarse un cambio en su ubicación geográfica. Teniendo en cuenta esto, (Yoon Seok Choi et al., 2015), planteó que se presentaba una disminución en las condiciones de presión, temperatura y solubilidad del agua, al medirlas en la entrada y salida de una tubería. En la entrada se presentaron unas condiciones de 12 MPa, 80°C y 10000 ppm en la solubilidad del agua, mientras que, en la salida las medidas obtenidas fueron de 8 MPa, 25°C y 3000 ppm, dando lugar a la formación de agua libre, lo que ocasionó un incremento en la formación de Fe₃C y por lo tanto mayor corrosión.

(Y. Zhang et al., 2012), menciona que la temperatura acelera el proceso de precipitación de los productos de corrosión en el momento en el que los iones Fe^{2+} y CO_3^{2-} exceden el límite de solubilidad del carbonato de hierro. Para este caso, el incremento de temperatura acelera la cinética de precipitación de la película protectora formada. A bajas temperaturas, se encontró que se presenta la formación de una película de mayor espesor que presenta porosidades, lo cual permite el contacto entre los iones agresivos y el metal; por otro lado, con el aumento de la temperatura, la película formada presenta un menor espesor y una mayor compactibilidad lo que puede traducirse a una mayor protección frente a los medios corrosivos y por ende una menor

tasa de corrosión. La Figura 5 presenta el comportamiento del espesor de la película formada al variar la temperatura de trabajo.

Figura 5 Variación del espesor de la capa del producto de corrosión del CO2, durante 168 h de inmersión en función de la temperatura de formación de la película. (Adaptado de Y. Zhang et al., 2012).



4.2.1 Discusión de resultados efecto de la temperatura

Según los estudios realizados por los diferentes autores, se puede observar que la temperatura no afecta únicamente en la velocidad de corrosión de los aceros al carbono utilizados para el transporte de CO₂ en estado supercrítico, sino que también afecta tanto a la cinética de las reacciones que ocurren para que se dé lugar a los posibles productos de corrosión, como a la nucleación y el crecimiento del tamaño de grano de dichos productos. Para todos los aceros evaluados a las diferentes condiciones establecidas, presión y temperatura superiores a 7,5 MPa y 31,2 °C, se pudo observar que, el incremento en la temperatura aumenta la velocidad de corrosión durante la formación de la película protectora, una vez dicha capa se ha formado, la velocidad de corrosión disminuye, ya que su presencia ofrece una barrera para que las especies agresivas entren en contacto con el metal base.

La temperatura también puede afectar el producto de corrosión formado y la homogeneidad de la película pasiva, ya que a bajas temperaturas se encontró que es más probable que se dé lugar a la formación de una capa gruesa no protectora y porosa compuesta principalmente por Fe₃C, la cual puede servir como una superficie catódica debido a su naturaleza conductora, por lo que afectaría drásticamente la velocidad de corrosión, mientras que a altas temperaturas el producto de corrosión formado es casi en su totalidad FeCO₃ el cual se presenta de una forma más compacta, menos porosa y su extensión alrededor de la muestra de metal es mejor que la presentada por el Fe₃C, lo que se traduce a una mejor protección frente a los ambientes corrosivos.

Según los estudios de los diferentes autores citados anteriormente, cada acero presenta un rango de temperaturas en el cual su velocidad de corrosión incrementa hasta llegar a su punto máximo y una vez ha sido alcanzado, se presenta que, al seguir aumentando la temperatura la velocidad de corrosión tiende a disminuir.

Otro aspecto importante para destacar es que la temperatura tiene un efecto directo en el contenido crítico de agua que se puede presentar en el ambiente del proceso CCS, ya que con un aumento en los valores de temperatura se encuentra que, el contenido crítico y permisible de agua también aumenta. Para largas tuberías es importante trabajar con bajos contenidos de agua, ya que su contenido crítico de agua al inicio de la tubería es mayor que al final de esta, considerando mayores presiones y temperaturas de trabajo, permitiendo que al final de dicha tubería pueda darse lugar a la formación de agua libre, ocasionando un incremento en la formación de ácido carbónico y como consecuencia de esto se da lugar a la formación de productos de corrosión que tienen una naturaleza agresiva en el deterioro de los materiales.

4.3 Efecto de la presión

De acuerdo con (Y. Zhang et al., 2012) el cambio en la presión parcial del CO₂ no cambia el mecanismo de corrosión, la corrosión por CO₂ supercrítico fue muy similar a los patrones típicos encontrados en la corrosión por CO₂ a bajas presiones. No obstante, el incremento en la presión y el cambio de estado de gaseoso a supercrítico presenta una relación directamente proporcional con la producción de ácido carbónico (H₂CO₃), lo que a su vez ocasiona un incremento en la velocidad de corrosión para el acero de estudio (X65).

Un estudio realizado por (Y. S. Choi et al., 2013), en el que se evaluó la relación entre la tasa de corrosión en función del tiempo para diferentes valores de presión (4 MPa, 8 MPa y 12 MPa) a una temperatura de 65°C y 90°C (Figura 6) a un acero al carbono API 5CT L80, presenta que, para una temperatura de 65°C, inicialmente se observa un aumento rápido en la velocidad de corrosión hasta determinado tiempo, en el cual se observa una pequeña variación para cada valor de presión evaluado, una vez la tasa de corrosión llega a su punto máximo se presenta una ligera disminución y luego se exhibe un comportamiento constante. Al final de la prueba, la velocidad de corrosión mostró un comportamiento directamente proporcional con la presión, es decir, a una presión más alta un valor más alto de velocidad de corrosión. Este comportamiento se puede atribuir a la concentración de ácido carbónico (H₂CO₃) en el entorno. A medida que aumenta la presión parcial de CO₂ también aumenta la concentración de H₂CO₃, acelerando las reacciones catódicas y por tanto aumentando la velocidad de corrosión.

Siguiendo el estudio anterior se tiene que, para las pruebas realizadas a 90°C durante las primeras horas, el comportamiento en la velocidad de corrosión para los tres valores de presión estudiadas presentaba un comportamiento similar al de 65°C, no obstante, después de alcanzar una tasa de corrosión máxima, la tasa de corrosión disminuyó drásticamente.



Figura 6 Variaciones de la velocidad de corrosión con el tiempo para acero al carbono API 5CT L80 con diferentes presiones parciales de CO_2 a 65°C (a) y 90°C (b) respectivamente. (Adaptado de Y. S. Choi et al., 2013).

(Xu et al., 2016) estudiaron el efecto de la presión sobre la velocidad de corrosión general y local en aceros al carbono X60, X65, X70 y X80 en un ambiente de CO₂ supercrítico con agua insaturada. Se realizaron ensayos a una presión de 8 MPa y 10 MPa, por un tiempo de 72 horas, los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 7, donde se evidencia que la tasa de corrosión más alta se presentó a una presión de 8 MPa cuando el contenido de agua era menor a 3000 ppm, mientras que, las mayores tasas de corrosión para una cantidad de agua superior se presentan a una presión de 10 MPa. Cuando se tiene una presión de 8 MPa, se observa que la relación entre el contenido de agua y la velocidad de corrosión en la mayoría de las muestras es proporcional y aumenta gradualmente, por el contrario, las velocidades de corrosión a 10 MPa aumentan lentamente cuando el contenido de agua es superior a 2600 ppm y aumentan significativamente cuando el contenido de agua es superior a 2600 ppm. A 10 MPa, el cambio abrupto de la velocidad de corrosión se produce en el punto de contenido de agua de 2600 ppm y la velocidad de corrosión sigue aumentando significativamente por encima de dicho punto. Sin embargo, las tasas de corrosión a 8 MPa no revelan la existencia de transición.

Figura 7 Variación en la velocidad de corrosión promedio en función del contenido de agua para muestras de aceros al carbono expuestas a presión de (a) 8 MPa; (b) 10 MPa. Acero X60 (negro), acero X65 (rojo), acero X70 (azul) y acero X80 (verde). (Adaptado de Xu et al., 2016)



En el mismo estudio de (Xu et al., 2016) emplearon comparación fotográfica para analizar el comportamiento de la corrosión del acero al carbono a 8 y 10 MPa, donde se tomó como ejemplo el acero X65 para presentar el comportamiento de corrosión típico de todos los aceros al carbono estudiados. Las fotografías de las superficies corroídas de la muestra expuesta a diferentes contenidos de agua a 8 MPa y 10 MPa se pueden observar en el Apéndice F. Las muestras expuestas a 8 MPa están principalmente compuestas por superficies de color oscuro y superficies con brillo metálico, las superficies de color oscuro están cubiertas visiblemente por una película de producto de corrosión, mientras que las superficies con brillo metálico deben examinarse con un microscopio para determinar si existen productos de corrosión; las áreas con superficies de color oscuro en las muestras, aumentan con el contenido de agua a 8 MPa, lo cual es consistente con la tendencia gradualmente creciente de la velocidad de corrosión con el contenido de agua. Las superficies expuestas a 10 MPa con contenidos de agua entre 1600 y 2000 ppm, tienden a cubrir la superficie de manera uniforme con una capa mínima de producto, evidenciando en el metal un brillo tenue; la superficie expuesta a un contenido de agua de 2600 ppm a 10 MPa está compuesta por un área de color oscuro y una gran área con brillo metálico

tenue. La existencia de superficies de color oscuro indica la degradación acelerada en comparación a las muestras expuestas a 1600 y 2000 ppm; Las superficies expuestas a un contenido de agua de 3000 ppm a 10 MPa se corroen significativamente con una gran cantidad de formación de productos. Al comparar el comportamiento de corrosión y la formación de producto de las superficies para las muestras expuestas a 8 y 10 MPa, no sólo difiere la dependencia de las tasas de corrosión promedio con el contenido de agua, sino también el comportamiento de la formación de producto en las superficies. Se especula que la diferencia de macro morfología en contenidos de agua inferiores a 2600 ppm entre 8 MPa y 10 MPa se origina debido a la diferencia en el comportamiento de la condensación de agua. El agua se condensó de manera no uniforme sobre las superficies de acero a 8 MPa, por el contrario, el agua se condensa uniformemente sobre la superficie de acero a 10 MPa con un contenido de agua inferior a 2600 ppm.

4.3.1 Discusión de resultados efecto de la presión

Los resultados obtenidos mediante las investigaciones realizadas por los diferentes autores permiten observar que el aumento de la presión en ambientes de transporte de CO₂ en estado supercrítico incrementa la velocidad de corrosión en las tuberías de diferente forma, esto depende entre otras características, de la posición en la que se encuentre la superficie que entra en contacto con el ambiente corrosivo, para una temperatura de 50°C y un cambio de presión de 1 MPa a 10 MPa, se tuvo que las muestras que se encontraban hacia arriba, la tasa de corrosión aumentó de 0.03mm/y a 0.1 mm/y, para la que se encontraba en posición vertical la tasa de corrosión incrementó de 0.02mm/y a 0.04mm/y, por último, para la muestra que se encontraba hacia abajo la tasa de corrosión tuvo un aumento de 0.05mm/y a 0.11mm/y. Es importante

destacar que el tipo de corrosión que predominó con el aumento de esta variable fue la corrosión localizada.

Pudo observarse durante los experimentos realizados que el mecanismo de corrosión no se ve afectado por el incremento en la presión, puesto que las reacciones anódicas y catódicas que dan lugar al fenómeno corrosivo no se ven afectadas. De los efectos que tuvo el incremento en la presión se tuvo que al aumentar esta variable también se puede observar un aumento en la producción de ácido carbónico el cual es corrosivo, esto se da ya que el aumento en la presión aumenta la solubilidad del CO_2 en el agua.

Al analizar el efecto de la presión en el tiempo, se tuvo que el mayor incremento en la velocidad de corrosión se observa en las primeras 5 horas, una vez alcanzado este tiempo, el aumento en la velocidad de corrosión es más lento hasta que alcanza un valor de velocidad de corrosión máximo, después de alcanzar este punto, la velocidad de corrosión tiene una tendencia a mantenerse constante, esto puede deberse a que durante las primeras horas la superficie metálica se encontraba libre de una película protectora, sin embargo con el pasar del tiempo se empieza a formar la película protectora, la cual protege la superficie del metal y el espacio existente para que ocurran las reacciones catódicas y anódicas disminuye.

La presión tiene un impacto significativo en la corrosión de aceros al carbono en un entorno de CO_2 supercrítico, cambiar la presión parcial equivale a cambiar la concentración de la impureza presente, este cambio no solo afecta el contenido de H₂CO₃, sino que también afecta la formación de la película, que a su vez cambia la velocidad de corrosión. Con el aumento de presión, aumenta la solubilidad del CO₂ en H₂O.

4.4 Efecto de la velocidad de flujo

En un estudio desarrollado por (G. A. Zhang et al., 2017) en el que se evaluó el comportamiento de la corrosión en el acero al carbono N80 en un entorno estático y dinámico en condiciones de CO₂ supercrítico y no supercrítico, estudiando el efecto de la velocidad de flujo $(0, 1, 2 \vee 3 \text{ m/s})$, a presiones de 5 $\vee 8$ MPa, a una temperatura de 60°C, calcularon la velocidad de corrosión por medio de la técnica de pérdida de peso (Figura 8). En los resultados identificaron que en ambientes donde se presenta flujo (dinámicos) la velocidad de corrosión es mayor que en ambientes sin flujo (estáticos) y de igual manera a mayor velocidad de flujo, se produce mayor velocidad de corrosión. Así mismo, en la investigación los autores realizaron ensayos a diferentes condiciones de presión (5 y 8 MPa), con el propósito de observar el comportamiento y comparar ambientes donde se presenta un fluido supercrítico y no supercrítico; encontrando que, a presiones altas (8 MPa) donde el fluido se encuentra en condiciones supercríticas, se obtienen mayores velocidades de corrosión. Los autores atribuyen que hay mayor velocidad de corrosión en ambientes supercríticos debido al aumento de la presión parcial de CO₂, lo cual aumenta la concentración de especies corrosivas (H⁺, H₂CO₃, HCO_3^{-}), las cuales aceleran el proceso corrosivo.



Figura 8 Velocidad de corrosión por pérdida de peso del acero al carbono N80 en un ambiente de CO2 después de la corrosión en diferentes condiciones. (Adaptado de G. A. Zhang et al., 2017).

En la investigación, también estudiaron la morfología del acero al carbono N80 mediante micrografías SEM (Apéndice G) donde observaron las superficies corroídas en condiciones donde hay flujo (dinámicas) y donde no lo hay (estáticas). En los resultados obtenidos, los autores identificaron que la morfología de los productos de corrosión estaba compuesta por cristales poligonales de FeCO₃, donde los productos de corrosión en condiciones de flujo presentaron una capa menos compacta y suelta que en condiciones sin flujo. De igual manera, los autores realizaron una comparación de la morfología de los productos de corrosión en ambientes supercríticos y no supercríticos, encontrando que los productos de corrosión son menos compactos en ambientes no supercríticos (G. A. Zhang et al., 2017).

(Wei et al., 2018) estudiaron el efecto de la velocidad de flujo en la corrosión del acero al carbono X70, en un entorno de CO_2 supercrítico, a condiciones de presión de 10 MPa y temperatura de 80°C con velocidades de flujo de 0, 0.5, 1 y 2 m/s. Encontrando que existe una correlación entre la velocidad de corrosión y la velocidad de flujo, donde a mayor velocidad de

flujo (0, 0.5, 1 y 2 m/s) se obtuvieron mayores velocidades de corrosión (11.6, 22.1, 24.7 y 38.7 mm/año). Los autores analizaron además el comportamiento corrosivo en las muestras mediante imágenes macroscópicas, tomadas antes y después de la eliminación de los productos de corrosión (Figura 9), donde evidenciaron que, un cambio en la velocidad de flujo modifica el mecanismo de corrosión predominante, puesto que en condiciones estáticas encontraron que predomina la corrosión general, donde la superficie del material se ve afectado homogéneamente antes y después de la eliminación de la cascarilla de productos de corrosión. Por el contrario, en condiciones dinámicas y a una mayor velocidad de flujo, toma mayor relevancia la corrosión localizada, donde la superficie del material se deteriora discontinuamente, generando puntos localizados de corrosión o picaduras, los cuales aumentan con el aumento de la velocidad de flujo.

Figura 9 Macrografías del acero X70 (a - d) antes y (e - h) después de la eliminación de la cascarilla del producto de corrosión en fase acuosa supercrítica saturada con CO₂ con diferentes caudales a 10 MPa y 80 ° C durante 48 h: (a, e) 0 m/s; (b, f) 0,5 m/s; (c, g) 1 m/s y (d, h) 2 m/s (Wei et al., 2018).



Igualmente, en el estudio, analizaron la morfología y composición de la película de producto de corrosión mediante las técnicas de caracterización SEM, EDS y XRD (Apéndice H) para observar las características y el comportamiento de los productos de corrosión al aumentar

la velocidad de flujo. Los autores encontraron que, la película de productos de corrosión formada en condiciones estáticas consistía en cristales de FeCO₃ y a su vez, la cantidad de picaduras aumentaba con el aumento de la velocidad de flujo. De igual forma, los autores determinaron que a mayor velocidad de flujo se presenta mayor cantidad de picaduras, las cuales pueden combinarse entre sí para formar orificios más grandes. Además, al observar las micrografías, determinaron que, a mayor velocidad de flujo, el tamaño de los cristales de FeCO₃ disminuyen, con esto, los autores atribuyen al aumento en la nucleación de productos de corrosión a medida que aumenta la velocidad de flujo, sin embargo, el flujo no cambió la composición de las incrustaciones formadas del producto de corrosión (Wei et al., 2018).

(Xiang et al., 2018) estudiaron el efecto de la velocidad de flujo sobre la corrosión del acero API X80 en un ambiente de CO₂ supercrítico saturado de agua a 35°C y 8 MPa, a velocidades de rotación de 0 rpm, 300 rpm y 900 rpm. Analizaron mediante SEM la morfología de las muestras corroídas (Figura 10), encontrando en condiciones de rotación, que la forma de las gotas de agua en la superficie del material se afectada, en la cual, la gota de agua tiende a ser más delgada al mismo tiempo que aumentando su diámetro. Por el contrario, en condiciones estáticas (0 rpm), las gotas de agua son esféricas con un diámetro pequeño. Las gotas al tener mayor diámetro en las condiciones dinámicas, el sistema tendrá mayores zonas electrolíticas en la superficie del material, lo que permite, mayor transporte de especies corrosivas sobre la superficie, produciendo mayores velocidades de corrosión.

Figura 10 Morfologías SEM de muestras corroídas con diferentes velocidades de rotación en CO ₂ supercrítico saturado de agua a 35 ° C y 8 MPa con un tiempo de exposición de 3 días. (a) 0 rpm; (b) 300 rpm; (c) 900 rpm. (Xiang et al., 2018).



(Liu et al., 2018) estudiaron el efecto de la velocidad de flujo sobre la corrosión del acero al carbono N80 a una temperatura de 50°C y presión de 10 MPa en un ambiente de CO₂ supercrítico. Con las condiciones de prueba, los autores hicieron el cálculo del límite de saturación de agua en CO₂ encontrando un valor aproximado de 4300 ppm. En el estudio variaron la concentración de agua desde 2970 ppm hasta 29700 ppm, teniendo un grado de saturación respectivamente de 0.69 hasta 6.9. Las pruebas las realizaron con rotaciones de 200 rpm y 1000 rpm, donde determinaron las velocidades de corrosión a partir de la medición de pérdida de peso (Figura 11). En los estudios evidenciaron que, al aumentar la saturación de agua, aumenta la cantidad de agua libre en el sistema, lo cual produce mayor velocidad de corrosión. En cuanto al flujo, al comparar la variación de la velocidad de flujo de 200 rpm a 1000 rpm, al mismo grado de saturación de agua, encontraron que la tasa de corrosión aumenta a un flujo mayor. Los autores determinaron que la velocidad de corrosión a 1000 rpm es aproximadamente 5 a 6 veces mayor que en la condición de 200 rpm. **Figura 11** Velocidad de corrosión en función de la concentración de agua en condiciones de SC CO₂ con velocidades de rotación de 200 rpm (curva azul) y 1000 rpm (curva roja) (Adaptado de Liu et al., 2018).



En el mismo estudio observaron la morfología mediante SEM (Apéndice I) de la superficie de las muestras corroídas con una concentración de 11900 ppm (saturación de 2.77) en las diferentes velocidades de rotación. A una rotación de 200 rpm, la superficie se cubre con parches de corrosión discontinuos, los cuales pueden alcanzar un tamaño de 100 µm. Del mismo modo, cuando la velocidad de rotación es de 1000 rpm, observaron una capa de producto de corrosión en casi toda la superficie, la cual presentaba capas de producto de corrosión formadas localmente con forma de bulto. Al comparar resultados, los autores determinan que a mayor velocidad de rotación el área de la superficie cubierta por los productos de corrosión se vuelve más grande y continua. Los autores atribuyen que, un mayor flujo permite que las gotas sean más fáciles de esparcir sobre la superficie del acero, induciendo parches de corrosión más grandes (Liu et al., 2018).

4.4.1 Discusión de resultados efecto del flujo

De las investigaciones indagadas se pudo identificar, que la velocidad de flujo es un factor fundamental en el estudio de la corrosión de las tuberías de acero al carbono para los procesos CCS. Donde un cambio en la velocidad de flujo modifica la velocidad y formación de corrosión en la superficie del material.

La velocidad de corrosión en condiciones dinámicas es mayor que en condiciones estáticas, especialmente en el periodo inicial. En condiciones estáticas los investigadores encontraron que predomina la corrosión general, donde el material se afecta homogéneamente, por el contrario, en condiciones dinámicas predomina la corrosión localizada, donde la superficie del material se deteriora discontinuamente, generando un aumento en la velocidad de corrosión. De igual manera evidenciaron que en sistemas dinámicos, la superficie del acero presenta más cavidades de pozo que en sistemas estáticos, sin embargo, el flujo no es tan evidente en la profundidad de picaduras, esto lo atribuyen a la poca difusión de medios corrosivos en las películas porosas de los productos de corrosión.

Los investigadores encontraron que al modificar el flujo, el agua libre en forma de gotas cambia sus características, en un ambiente de flujo estático, las gotas de agua son esféricas con diámetros pequeños, por el contrario en ambientes de flujo dinámicos y a medida que aumenta la velocidad de flujo, la gotas condensadas en la superficie del material son más fáciles de esparcir en las cuales tienden a ser más delgada y con un diámetro menor, permitiendo que el sistema tenga mayores zonas electrolíticas en la superficie del material, generando mayor transporte de especies corrosivas. El aumento en la velocidad de flujo al generar zonas electrolíticas de mayor tamaño contribuye al proceso de transferencia de masa, induciendo la difusión de H⁺, H₂CO₃, HCO₃⁻ a la superficie del acero y la posterior salida de Fe²⁺.

Los investigadores encontraron que, la morfología de los productos de corrosión formados en la superficie del material en condiciones estáticas y en condiciones dinámicas consiste en capas de cristales de FeCO₃. Donde, al aumentar la velocidad de flujo el tamaño de los cristales FeCO₃ disminuye y la capa se vuelve menos compacta generando productos de corrosión menos protectores. Los investigadores atribuyen este comportamiento, a que el aumento en la velocidad de flujo permite que en la superficie del material se presente mayor nucleación de productos de corrosión. Durante la formación de incrustaciones de productos de corrosión en la superficie del acero, se forma FeCO₃, compuesto que tiende a presentar características protectoras, permitiendo reducir la velocidad de corrosión; sin embargo, si se rompen o se descascarillan las incrustaciones de FeCO₃, se generan concavidades que contribuyen a generar mayor corrosión localizada, así mismo, al aumentar la velocidad de flujo las picaduras sobre el material pueden combinarse y generar deformaciones más grandes, produciendo corrosión más severa.

Los investigadores también encontraron que las velocidades de corrosión al inicio (en las primeras horas de prueba) son altas y estas tienden a disminuir con el tiempo, debido a la generación de productos de corrosión protectores en la superficie del material, que permite disminuir la velocidad de corrosión. Además, al comparar la morfología de los productos de corrosión en ambientes supercríticos y no supercríticos, encontraron que los productos de corrosión son menos compactos en ambientes no supercríticos.

5. Conclusiones

Este estudio permitió indagar la influencia de la presencia de agua, presión, temperatura y velocidad de flujo en la corrosión de tuberías de aceros al carbono usadas en procesos de captura, almacenamiento y transporte de CO2. Al evaluar conceptualmente el efecto de la influencia de agua en la corrosión, se encontró que existe un contenido crítico de agua por debajo del cual se limita la formación de agua libre en forma de gotas, las cuales posteriormente se convierten en zonas electrolíticas que aumentan la velocidad de corrosión.

Por medio de la revisión bibliográfica, se evidenció que el principal efecto de la presión en la corrosión presentada es que, al aumentarla, se fomenta la producción de H2CO3, el cual favorece el intercambio iónico que da lugar a la corrosión. Asimismo, al estudiar la temperatura se encontró que a valores altos se presenta la formación de una capa más compacta de FeCO3 y aumenta el valor del contenido crítico de agua.

Una vez realizado el análisis de la influencia de la velocidad de flujo se determinó que esta modifica la formación de agua libre, alternado la forma en que las gotas de agua se condensan en la superficie, donde a mayor flujo el agua libre ocupa mayor área y el tamaño de grano de la capa protectora formada es más pequeño y menos compacta.

A partir de esta monografía se pudo recopilar una parte de las investigaciones realizadas hasta el momento sobre el proceso CCS, ofreciendo un aporte inicial a futuros investigadores del país en este campo, de igual manera promover e incentivar la investigación sobre éste en la industria del petróleo en Colombia, donde posteriormente se podría implementar y generar un desarrollo más sostenible y amigable con el ambiente.

Referencias Bibliográficas

Cámara Angel. (2018). Normativa Sobre Captura De CO2 España.

Choi, Y. S., Farelas, F., Nešić, S., Magalhães, A. A. O., & De Azevedo Andrade, C. (2013). Corrosion behavior of deep water oil production tubing material under supercritical CO2 environment: Part I. Effect of Pressure and Temperature. *NACE - International Corrosion Conference Series*, *70*(2), 137–145.

Choi, Yoon Seok, Hassani, S., Vu, T. N., Nesic, S., & Abas, A. Z. B. (2015). Effect of H2S on the corrosion behavior of pipeline steels in supercritical and liquid CO2 environments. *NACE - International Corrosion Conference Series*, *2015-Janua*(5927), 1–13.

Choi, Yoon Seok, & Nešić, S. (2011). Determining the corrosive potential of CO2 transport pipeline in high pCO2-water environments. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *5*(4), 788–797. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.11.008

Cui, G., Yang, Z., Liu, J., & Li, Z. (2019). A comprehensive review of metal corrosion in a supercritical CO2 environment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 90(66), 102814. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102814

Dugstad, A. (2015). Fundamental Aspects of CO2 Metal Loss Corrosion, Part I: Mechanism. *NACE - International Corrosion Conference Series*, 5826, 1–12.

Herrero, M., Mendiola, J. A., Cifuentes, A., & Ibáñez, E. (2010). Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A*, *1217*(16), 2495–2511. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.019

Hua, Y., Barker, R., & Neville, A. (2014). Effect of temperature on the critical water content for general and localised corrosion of X65 carbon steel in the transport of supercritical CO2. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *31*, 48–60.

https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.09.026

Hua, Y., Barker, R., & Neville, A. (2015). Comparison of corrosion behaviour for X-65 carbon steel in supercritical CO2-saturated water and water-saturated/unsaturated supercritical CO2. *Journal of Supercritical Fluids*, *97*, 224–237. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.005

Jiang, X., Qu, D., Song, X., Liu, X., & Zhang, Y. (2019). Critical water content for corrosion of X65 mild steel in gaseous, liquid and supercritical CO2 stream. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 85, 11–22. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.03.020

Leung, D. Y. C., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *39*, 426–443. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093

Liu, A. Q., Bian, C., Wang, Z. M., Han, X., & Zhang, J. (2018). Flow dependence of steel corrosion in supercritical CO2 environments with different water concentrations. *Corrosion Science*, *134*(October 2016), 149–161. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.027

Lu, H., Ma, X., Huang, K., Fu, L., & Azimi, M. (2020). Carbon dioxide transport via pipelines: A systematic review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 266). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121994

Seevam, P. N., Race, J. M., & Downie, M. J. (2010). Infrastructure and pipeline technology for carbon dioxide (CO2) transport. *Developments and Innovation in Carbon Dioxide* (CO2) Capture and Storage Technology, 408–434. https://doi.org/10.1533/9781845699574.4.408

Sim, S., Bocher, F., Cole, I. S., Chen, X. B., & Birbilis, N. (2014). Investigating the effect of water content in supercritical CO2 as relevant to the corrosion of Carbon capture and storage pipelines. *NACE International*, *70*(2), 185–195. https://doi.org/10.5006/0944

Wang, Z. M., Song, G. L., & Zhang, J. (2019). Corrosion Control in CO2 Enhanced Oil Recovery From a Perspective of Multiphase Fluids. *Frontiers in Materials*, 6(October). https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00272

Wei, L., Pang, X., & Gao, K. (2018). Effect of flow rate on localized corrosion of X70 steel in supercritical CO2 environments. *Corrosion Science*, *136*(July 2016), 339–351. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.020

Xiang, Y., Li, C., Hesitao, W., Long, Z., & Yan, W. (2018). Understanding the pitting corrosion mechanism of pipeline steel in an impure supercritical CO2 environment. *Journal of Supercritical Fluids*, *138*, 132–142. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.04.009

Xiang, Y., Wang, Z., Yang, X., Li, Z., & Ni, W. (2012). The upper limit of moisture content for supercritical CO 2 pipeline transport. *Journal of Supercritical Fluids*, 67, 14–21. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.03.006

Xiu-Qing, X., Zhen-Quan, B., Yao-Rong, F., Qiu-Rong, M., & Wen-Zhen, Z. (2013). The influence of temperature on the corrosion resistance of 10# carbon steel for refinery heat exchanger tubes. *Applied Surface Science*, 280(32), 641–645. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.038

Xu, M., Li, W., Zhou, Y., Yang, X. X., Wang, Z., & Li, Z. (2016). Effect of pressure on corrosion behavior of X60, X65, X70, and X80 carbon steels in water-unsaturated supercritical CO2 environments. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *51*, 357–368. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.06.002

Xu, M., Zhang, Q., Yang, X. X., Wang, Z., Liu, J., & Li, Z. (2015). Impact of surface roughness and humidity on X70 steel corrosion in supercritical CO2 mixture with SO2, H2O, and O2. *Journal of Supercritical Fluids*, *107*, 286–297.

https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.017

Zhang, G. A., Liu, D., Li, Y. Z., & Guo, X. P. (2017). Corrosion behaviour of N80 carbon steel in formation water under dynamic supercritical CO2 condition. *Corrosion Science*, *120*, 107–120. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.012

Zhang, Y., Pang, X., Qu, S., Li, X., & Gao, K. (2012). Discussion of the CO 2 corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. *Corrosion Science*, *59*, 186–197. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.006

Zhang, Z. X., Wang, G. X., Massarotto, P., & Rudolph, V. (2006). Optimization of pipeline transport for CO2 sequestration. *Energy Conversion and Management*, *47*(6), 702–715. <u>https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.06.001</u>

Apéndices



Apéndice A Solubilidad del agua en CO2 en función de la presión y la temperatura (Adaptado de Hua et al., 2015).

Apéndice B Imágenes SEM de las muestras X65 expuestas a CO2 subsaturado a 50°C y 8 MPa después de 48 h de exposición a (a) 2650 ppm y (b) 1600 ppm de agua (Adaptado de Hua et al., 2015).



(a) 48 horas a 2650 ppm

(b) 48 horas a 1600 ppm



Apéndice C *Microestructura de la película superficial de la muestra corroída a diferentes humedades relativas. a)* 9%; *b)* 50%; *c)* 60%; *d)* 70%; *e)* 88%; *f)* 100%. (Adaptado de Xiang et al., 2012).



Apéndice D Imágenes SEM de muestras de acero X70 corroídas expuestas a una humedad relativa (RH) de 45 a 100% (Adaptado de Xu et al., 2015).

Apéndice E Imágenes SEM de las muestras expuestas a CO2 saturadas de agua a 50 °C y 8 Mpa durante (a) 14h - Región A, (b) 14h - Región B, (c) 24h y (d) 48 h. Imagen tomada de (Adaptado de Hua et al., 2015).



Apéndice F Imágenes fotográficas de muestras de acero X65 corroídas expuestas a diferentes contenidos de agua a una presión de 8 MPa y 10 MPa. (a) 8 MPa; (b) 10 MPa (Adaptado de Xu et al., 2016).



H₂O 1600 ppm

2000 ppm

2600 ppm



3000 ppm

Apéndice G Morfologías superficiales SEM del acero al carbono N80 después de la corrosión en agua de formación que contiene CO2 a diferentes condiciones por 96 h: (a) 5 MPa, estático; (b) 5 Mpa, 2m/s; (c) 8 MPa, estático; (d) 8 MPa, 2m/s. (Adaptado de G. A. Zhang et al., 2017)



Apéndice H Morfología de la superficie de la película de productos de corrosión sobre el acero X70 inmerso en CO_2 supercrítico en fase acuosa saturada después de 48 h con diferentes velocidades de flujo (a, 0 m/s; b, 0.5 m/s; c, 1 m/s; d, 2 m/s) y (e) análisis EDS y (f) espectros de la película de producto de corrosión a 0 m/s (Adaptado de Wei et al., 2018).



Apéndice I Imágenes SEM de las superficies de acero expuestas a SC CO2 con 11900 ppm de agua a unas velocidades de 200 rpm (a y b) y 1000 rpm (c y d) (Adaptado de Liu et al., 2018).

