

Efecto de la Reactividad de Crudos Pesados Colombianos Sobre la Corrosión del Acero al
Carbono API P-110 en Condiciones de Acuatermolisis Catalítica

Ivon Mayerly Baena Jaimes

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Metalúrgica.

Director:

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Codirector(es):

Darío Yesid Peña Ballesteros

Doctor en Corrosión

Paola Andrea León Naranjo

Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Juan Carlos Orozco Agamez

Magíster en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A Dios, por las bendiciones, oportunidades y éxitos que ha esparcido en mí durante estos años. Sin él no hubiese sido posible todo lo que soy hasta el momento, su tiempo es perfecto.

Dedico especialmente este logro a mi madre Zully Esmeralda Jaimes Jurado por su apoyo incondicional, motivación, enseñanzas, porque cuando pequeña, me decía “mamita debes apuntar a las estrellas que, aunque no llegues a ellas llegarás muy lejos”. Gracias por siempre incentivar me a dar lo mejor de mí. Eres mi motor, eres mi pilar.

A mi difunto padre, José Céilor Baena Santos por instruirme en buenos valores y prácticas, paciencia, gratitud y humildad. Gracias por haber estado en mis alegrías y tristezas, por su apoyo a mis proyectos, por cada risa, abrazo, baile, canto y obras de teatro compartidos. Siempre vivirás en mi corazón.

A mi hermana, Linda Brigith Baena Jaimes, quien fue mi ejemplo a seguir, su esfuerzo y dedicación, me enseñaron a ser persistente y ser mejor cada día, has sido y seguirás siendo una parte fundamental en mi vida. Siempre puedes contar conmigo.

A mi hermano, José David Baena Jaimes, por su alegría y motivación, gracias por cada sonrisa que compartimos. Junto a mi familia queremos verte triunfar, vamos guerrero.

A mi amado esposo, Fabián Alberto Martínez Torrado, quien ha sido mi empuje, mi fortaleza, quien me anima cuando decaigo y no quiero más. Gracias por el apoyo que me das día a día para alcanzar metas y seguir construyendo un futuro tanto profesional como personal.

A mis amigos de la universidad, quienes compartieron conmigo desde primer semestre: Jhon Aceros y Adrián Cárdenas. Por tantos momentos de alegría, tristeza y anécdotas compartidas, anécdotas que persistirán por siempre.

Ivon Mayerly Baena Jaimes

Agradecimientos

La autora de este trabajo expresa sus agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
- La academia, personal docente y técnico de la escuela de Ingeniería metalúrgica que han contribuido a mi crecimiento personal y profesional. También a quiénes no están en este mundo pero que me brindaron conocimiento y anhelaron verme alcanzar este triunfo.
- La Fundación UIS Solidaria, a la doctora Viviana Raquel Guiza Argüello por su incondicional apoyo y acompañamiento para mi formación integral.
- El grupo de Investigación de Recobro Mejorado, a mi director el doctor Adan Yovani León Bermúdez, la magister Paola Andrea León Naranjo y al químico Michell Andrey Jiménez Caballero, porque su apoyo, orientación, enseñanza y amistad fue fundamental en el trabajo. Gracias por ser ejemplos de excelencia.
- El grupo de Investigaciones en corrosión, mi codirector el doctor Darío Yesid Peña y al magíster Juan Carlos Orozco por su apoyo incondicional.
- Al laboratorio de Microscopia ubicado en el parque tecnológico Guatiguará.
- Al proyecto capital semilla de las convocatorias internas portafolio vie 2020, por el apoyo financiero brindado en el desarrollo del trabajo experimental y de investigación bajo el Proyecto No. 2681.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	15
1.1. Objetivo general	15
1.2. Objetivos específicos	15
2. Fundamentos Teóricos	16
2.1. Inyección de vapor	16
2.2. Acuatermólisis catalítica	17
2.3. Corrosión.....	17
2.3.1. Factores que influyen en la corrosión	18
2.4. Acero al carbono	20
2.5. Pasivación	20
2.6. Técnicas de caracterización de muestras	20
2.7. Técnica de gravimetría discontinua	20
3. Evaluación Experimental	22
3.1. Crudos de estudio.....	22
3.2. Diseño experimental	22
3.3. Descripción de detalles experimentales	24
3.3.1. Desarrollo experimental.....	25

3.3.1.1. Etapa 1. Efecto de la reactividad de tres crudos pesados en la corrosión del acero API P110 en condiciones de acuatermolisis catalítica.	26
3.3.1.2. Etapa 2. Cinética de corrosión del acero al carbono API P110.	26
3.4. Protocolo experimental.	26
4. Resultados y Discusión	29
4.1. Caracterización del acero base	29
4.2. Cálculo de la velocidad de corrosión	31
4.2.1. Etapa 1. Efecto de la reactividad de crudos pesados en la corrosión del acero API P110 en condiciones de acuatermolisis catalítica	31
4.2.2. Etapa 2. Cinética de corrosión del acero al carbono API P110	35
4.3. Caracterización del acero en condiciones de acuatermolisis	38
4.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	38
4.3.2. Espectroscopia de Energía Dispersa	41
4.3.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	42
5. Conclusiones	45
6. Recomendaciones	46
7. Trabajos Realizados	47
Referencias Bibliográficas	48
Apéndices.....	52

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 <i>Unidades de velocidad de corrosión de la norma ASTM G1-03</i>	21
Tabla 2 <i>Composición química del acero API-P110</i>	29
Tabla 3 <i>Balace de masa generado al evaluar el efecto de los crudos pesados colombianos sobre el acero API P110</i>	35
Tabla 4 <i>Composición química de la superficie del acero API P110 después de aplicar los procesos de acuatermolisis en fase líquida y fase gaseosa</i>	42
Tabla 5 <i>Productos de corrosión y demás compuestos encontrados</i>	43
Tabla 6 <i>Condiciones operacionales del estudio de investigación</i>	58
Tabla 7 <i>Caracterización de los diferentes tipos de crudos</i>	59
Tabla 8 <i>Descripción del catalizador utilizado de la evaluación experimental</i>	60
Tabla 9 <i>Recopilación de los trabajos de investigación de pruebas de acuatermolisis catalítica</i>	65

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Inyección continua de vapor</i>	16
Figura 2 <i>Diseño experimental planteado para el presente trabajo</i>	23
Figura 3 <i>Esquema del baño termal y del reactor -para pruebas de acuatermolisis catalítica ...</i>	24
Figura 4 <i>Mapa conceptual del desarrollo experimental del proyecto</i>	25
Figura 5 <i>Micrografías electrónicas del acero al carbono API P-110 base y su composición química</i>	30
Figura 6 <i>Velocidad de corrosión para el crudo A</i>	31
Figura 7 <i>Velocidad de corrosión para el crudo B</i>	32
Figura 8 <i>Velocidad de corrosión para el crudo C</i>	33
Figura 9 <i>Porcentaje de reducción de la velocidad de corrosión para tres crudos colombianos</i> .	34
Figura 10 <i>Cinética de corrosión para el crudo A</i>	36
Figura 11 <i>Porcentaje de reducción de la velocidad de corrosión en el tiempo</i>	38
Figura 12 <i>Micrografías electrónicas de la sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase líquida</i>	38
Figura 13 <i>Micrografías electrónicas de la sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase Gaseosa</i>	40
Figura 14 <i>Difractograma de productos formados en la superficie del acero en acuatermolisis</i> . 43	
Figura 15 <i>Reactor tipo batch</i>	54
Figura 16 <i>Baño térmico</i>	55

Figura 17 <i>Balanza OHAUS</i>	56
Figura 18 <i>Pulidora Metoserv 3000 de Buehler</i>	56
Figura 19 <i>Placa calefactora con agitador magnético RH Basic 2 de IKAMAG®</i>	57
Figura 20 <i>Equipo de centrífuga Hettich Universal 320R</i>	57
Figura 21 <i>Diseño del cupón gravimétrico acero al carbono API P-110</i>	60
Figura 22 <i>Composición química sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase líquida y en condiciones de acuatermólisis convencional</i>	61
Figura 23 <i>Composición química sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase líquida y en condiciones de acuatermólisis catalítica</i>	61
Figura 24 <i>Composición química sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase gaseosa y en condiciones de acuatermólisis convencional</i>	62
Figura 25 <i>Composición química sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase gaseosa y en condiciones de acuatermólisis catalítica</i>	62
Figura 26 <i>Difractogramas de la capa formada sobre el acero en fase líquida para acuatermólisis (A) convencional y (B) catalítica</i>	63
Figura 27 <i>Difractogramas de la capa formada sobre el acero en fase vapor para acuatermólisis (A) convencional y (B) catalítica</i>	64

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Técnicas de caracterización	52
Apéndice B. Descripción equipos de laboratorio	53
Apéndice C. Determinación de las condiciones de estudio	58
Apéndice D. Caracterización metalográfica	61
Apéndice E. Revisión bibliográfica	65

Resumen

Título: Efecto de la Reactividad De Crudos Pesados Colombianos sobre la Corrosión del Acero al Carbono API P-110 en condiciones de Acuatermolisis Catalítica*

Autor: Ivon Mayerly Baena Jaimes**

Palabras Clave: crudo pesado, extrapesado, corrosión, Acero al carbono, Acuatermolisis catalítica.

Descripción: Con el propósito de evaluar los fenómenos corrosivos en los procesos que facilitan la extracción de crudo pesado y extrapesado, se evaluó la velocidad de corrosión de un acero al carbono en un ambiente que simula las condiciones del proceso de acuatermolisis catalítica. Las reacciones de acuatermolisis, permiten la ruptura de cadenas de hidrocarburos, como resultado de la temperatura del yacimiento, los minerales de la matriz y la presencia de iones en el agua. La adición de catalizador al proceso permite inhibir la polimerización ácida, aumentando la velocidad de reacción y estabilizando los radicales libres. Sin embargo, la corrosión siempre ha sido un problema en los materiales que son expuestos a estos ambientes agresivos. Según la NACE en la industria petrolera la corrosión es la causa de más del 25% de las fallas. Reparar o sustituir tuberías corroídas a la industria le cuesta más de US\$7.000 millones al año. Por lo tanto, este estudio buscó evaluar el efecto que tiene la reactividad de 3 crudos pesados colombianos en un acero al carbono API P110 en condiciones de acuatermolisis catalítica, mediante pruebas experimentales realizadas en un reactor tipo batch. Se analizó que sucede con el acero cuando se ejecuta el proceso de acuatermolisis convencional en presencia del naftenato de hierro a 270°C, 880 psi y 69 horas como condiciones de operación. Para la cinética de la corrosión se seleccionó el crudo A con las mismas condiciones de temperatura y presión, variando el tiempo de exposición. Para la determinación de la velocidad de corrosión se utilizó la técnica de gravimetría discontinua, mientras que para la morfología, composición química y distribución de los productos de corrosión se analizaron por medio SEM-EDS y DRX. Cuando se ejecutó el proceso de acuatermolisis catalítica se favoreció la formación de una capa protectora de productos de corrosión sobre la superficie del acero API P110, el naftenato de hierro actúa como un inhibidor en el proceso. Además, como consecuencia, la velocidad de corrosión disminuyó con el tiempo hasta llegar al punto de pasivación del material.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Pregrado. Director: Adan Yovani León Bermúdez. Doctor en Ingeniería Química. Codirectores: Darío Yesid Peña Ballesteros. Doctor en Corrosión. Paola Andrea León Naranjo. Magíster En Ingeniería De Hidrocarburos. Juan Carlos Orozco Agamez. Magíster en Ingeniería Química.

Abstract

Title: Effect of the Reactivity of Colombian Heavy Crudes on the Corrosion of API P-110 Carbon Steel under Catalytic Aquathermolysis Conditions*

Author(s): Ivon Mayerly Baena Jaimes**

Key Words: heavy crude, extra heavy, corrosion, carbon steel, catalytic Aquathermolysis.

Description: In order to evaluate the corrosive phenomena in the processes that facilitate the extraction of heavy and extra-heavy crude oil, the corrosion rate of a carbon steel was evaluated in an environment that simulates the conditions of the catalytic aquathermolysis process. The aquathermolysis reactions allow the rupture of hydrocarbon chains as a result of the reservoir temperature, the minerals in the matrix and the presence of ions in the water. The addition of catalyst to the process allows inhibiting acid polymerization, increasing the reaction rate and stabilizing free radicals. However, corrosion has always been a problem in materials that are exposed to these aggressive environments. According to NACE in the oil industry, corrosion is the cause of more than 25% of failures. Repairing or replacing corroded pipelines costs the industry more than US\$7 billion per year. Therefore, this study sought to evaluate the effect that the reactivity of 3 Colombian heavy crude oils has on an API P110 carbon steel under catalytic aquathermolysis conditions, through experimental tests carried out in a batch reactor. It was analyzed what happens to the steel when the conventional aquathermolysis process is carried out in the presence of iron naphthenate at 270°C, 880 psi and 69 hours as operating conditions. For corrosion kinetics, crude A was selected with the same temperature and pressure conditions, varying the exposure time. The discontinuous gravimetry technique was used to determine the corrosion rate, while the morphology, chemical composition and distribution of the corrosion products were analyzed by SEM-EDS and XRD. When the catalytic aquathermolysis process was executed, the formation of a protective layer of corrosion products on the surface of API P110 steel was favored, iron naphthenate acting as an inhibitor in the process. Moreover, as a consequence, the corrosion rate decreased with time until the point of passivation of the material was reached.

* Degree Work

** Physicochemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering School. Undergraduate. Director: Adan Yovani León Bermúdez. Chemical Engineering Doctor. Codirectors: Darío Yesid Peña Ballesteros. Corrosion Doctor. Paola Andrea León Naranjo. Hydrocarbon Engineering Magister. Juan Carlos Orozco Agamez. Chemical Engineering Magister.

Introducción

En la industria petrolera, los crudos no convencionales comprenden crudo pesado, crudo extrapesado y bitumen, los cuales representan aproximadamente el 70% del total de las reservas mundiales de petróleo (Dixit et al., 2018). Estos ocasionan que los procesos de extracción por la energía natural en el yacimiento sean insuficientes debido a que intervienen factores como la viscosidad, densidad, presión y temperatura. Dentro de los métodos de recobro mejorado para disminuir la viscosidad del crudo y facilitar su extracción se encuentra el proceso de acuatermolisis catalítica, una tecnología híbrida de inyección de vapor que produce una disminución en la energía de activación de las reacciones, a partir de la adición de un catalizador. Como resultado se obtiene cambios en la estructura fisicoquímica del crudo, consiguiendo una producción de hidrocarburos con menor peso molecular.

Durante mucho tiempo la corrosión ha sido el problema principal de la industria petrolera debido a que una gran variedad de metales está expuesta a diferentes ambientes agresivos. Un material metálico siempre busca disminuir su energía libre de Gibbs para llegar a su estado natural, dando lugar a la corrosión, entendiéndose como el deterioro de los materiales a causa reacciones con el entorno (Askeland & Wendelin J, 2010). Al petróleo o ("petróleo crudo") lo acompañan componentes indeseables tales como: agua, $H_2S(ac)$, $CO_2(ac)$, entre otras que son especies encargadas del desarrollo de los procesos de ataque a los metales y hacen que se produzca el deterioro de las instalaciones, causando pérdidas millonarias a la industria (Cueli-Corugedo et al., 2013). Según la NACE International, en la industria petrolera la corrosión es la causa de más del

25% de las fallas; reparar o sustituir tuberías corroídas a la industria en el mundo le cuesta más de US\$7.000 millones al año (NACE, 2016).

Actualmente existen vacíos en los conocimientos científicos y académicos asociados al comportamiento de la corrosión de los materiales, durante procesos de acuatermolisis catalítica a condiciones de campos de petróleos colombianos. Por tal motivo, la presente investigación tiene como fin corroborar la siguiente hipótesis: "la adición de catalizador al proceso de acuatermolisis convencional, además de aumentar el factor de recobro, genera una capa pasivante que lo protege ante la corrosión del acero expuesto a las condiciones del proceso *in-situ*". Con base en lo anterior, se evaluará el efecto del crudo pesado en la corrosión del acero al carbono API P-110 bajo las condiciones de acuatermolisis catalítica, siendo de gran importancia en el reconocimiento y evaluación de estos fenómenos antes de su escalamiento a nivel de campo, lo que permite pensar en estrategias para mitigar los problemas de corrosión en la industria petrolera a nivel mundial.

La presente investigación se enfoca en analizar el efecto que tiene la reactividad de tres crudos pesados colombianos sobre la corrosión del acero al carbono API P110 en condiciones de acuatermolisis catalítica. Su ejecución se desarrolló en dos etapas, ambas enfocadas en un procedimiento experimental a través del uso de un reactor tipo batch para la realización de las pruebas y su posterior análisis.

En el capítulo uno se presenta el objetivo general y los específicos a desarrollar en esta investigación, el capítulo dos una revisión de fundamentos teóricos de la inyección de vapor, acuatermolisis catalítica, la corrosión, factores que influyen en la corrosión, pasivación de un material y generalidades del acero al carbono. De igual manera se pueden encontrar las técnicas de caracterización y gravimetría discontinua. Con base en la información compilada de esta

revisión en capítulo tres se desarrolla la evaluación experimental para llevar a cabo la técnica desglosada por la selección de materiales, diseño y desarrollo en dos etapas con protocolo experimental. En el capítulo cuatro se muestra y analizan los resultados obtenidos de la metodología empleada, procediendo luego con las conclusiones de la investigación y las recomendaciones a tener en cuenta en futuros estudios. Como resultados se destaca que al adicionar el catalizador al proceso de inyección de vapor logra causar mejoras en las propiedades fisicoquímicas del acero API P110 disminuyendo la velocidad de corrosión por la generación de capas pasivantes de Fe_3O_4 y FeS que lo protege.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de la reactividad de crudos pesados colombianos sobre la corrosión del acero al carbono API P-110 sometido al proceso de acuatermólisis catalítica.

1.2. Objetivos específicos

Evaluar el proceso de acuatermólisis convencional y en presencia de un catalizador para tres crudos pesados colombianos mediante pruebas experimentales en un reactor batch.

Establecer la velocidad de corrosión del acero al carbono API P110 en condiciones de acuatermólisis catalítica mediante la técnica de gravimetría discontinua.

Determinar la cinética de corrosión del proceso, teniendo en cuenta el análisis del comportamiento de la velocidad de corrosión con respecto al tiempo de reacción mediante gravimetría discontinua.

Determinar la morfología y composición química de los productos de corrosión formados sobre un acero al carbono en procesos de acuatermólisis catalítica mediante las técnicas de caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido- Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

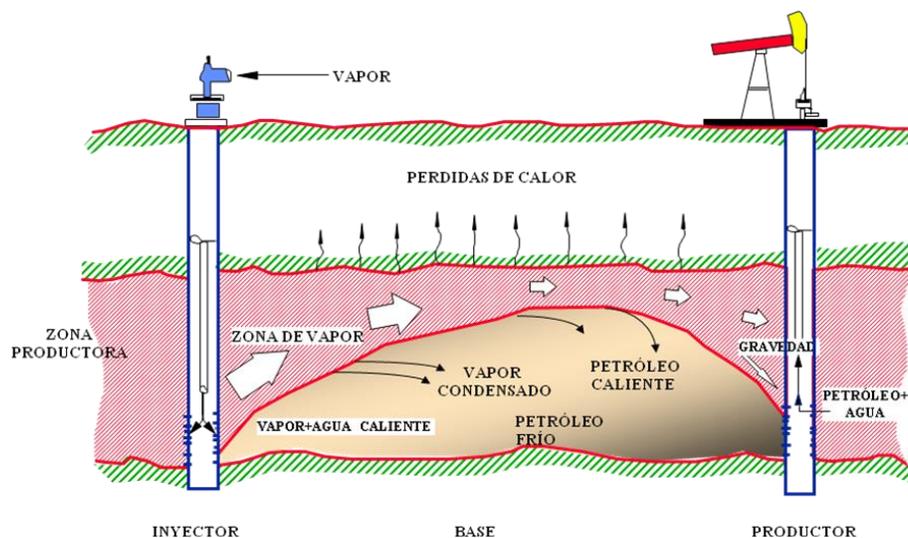
2. Fundamentos Teóricos

2.1. Inyección de vapor

Los procesos de recuperación de crudo más comunes utilizados son: la combustión en el yacimiento, la inyección de vapor y la inyección de agua caliente (Aragón Rivera, 2017). La inyección de vapor es un método de recuperación térmica por el cual el vapor generado en la superficie se inyecta en el yacimiento. Cuando el vapor entra al mismo, calienta el crudo reduciendo su viscosidad, generando un empuje artificial que barre el petróleo hacia los pozos de producción. En la figura 1 se ilustra el proceso de inyección continua de vapor.

Figura 1

Inyección continua de vapor



Nota. Tomado de Alcalá U. (1 de diciembre de 2016). Procesos de desplazamiento (ICV, IAC, CES) para yacimientos pesados. El petróleo y sus avances petromundo.

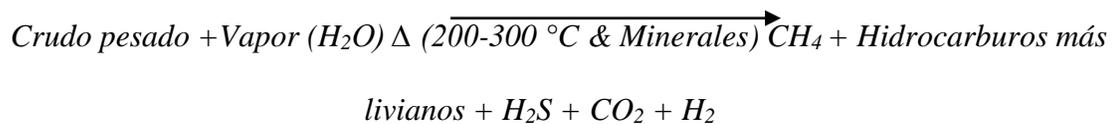
<https://elpetroleoysusavances.com/2016/12/01/procesos-de-desplazamiento-icv-iac-ces-para-yacimientos-pesados/>

2.2. Acuatermólisis catalítica

Acuatermólisis es el proceso de reacciones a bajas temperaturas, una interacción química del vapor de agua y compuestos orgánicos del petróleo crudo en presencia de calor y ausencia de oxígeno, en el que se logra un cambio en la estructura molecular de los compuestos orgánicos (Castillo, 2017). Muraza & Galadima (2015) definen la acuatermólisis catalítica como la interacción de compuestos orgánicos y vapor de agua en presencia de catalizadores y minerales del yacimiento.

Las reacciones de acuatermólisis son: pirólisis, hidrólisis, reacción del gas al agua (W.G.S.), hidrodesulfuración (HDS). Las dos últimas consisten en la reducción del contenido de heteroátomos de oxígeno y azufre, donde se produce dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), ácido sulfhídrico (H_2S), hidrógeno (H_2) e hidrocarburos más livianos (Muraza & Galadima, 2015).

En la ecuación 1 se representa la reacción de acuatermólisis de forma general.



Ecuación 1

2.3. Corrosión

Cuando el proceso de corrosión se presenta, reduce el nivel de energía libre de un sistema; este proceso ocurre a lo largo de un periodo ya sea a altas o a bajas temperaturas (Askeland & Wendelin J, 2017). Por lo tanto, la corrosión puede definirse como el deterioro de un material producido por el ataque químico de su ambiente. Puesto que la corrosión es una reacción química, la velocidad a

la cual ocurre dependerá hasta cierto punto de la temperatura y de la concentración de los reactivos y productos. Otros factores como el esfuerzo mecánico y la erosión también pueden contribuir a la corrosión (Smith & Hashemi, 2006).

La mayoría de los procesos de corrosión involucran reacciones de óxido-reducción (reacciones electroquímicas), donde para que se desarrollen estos procesos es necesaria la existencia de tres constituyentes: (1) unos electrodos (un ánodo y un cátodo), (2) un electrolito, como medio conductor, que en la mayoría de los casos corresponde a una solución acuosa, y (3) una conexión eléctrica entre los electrodos (ECCA, 2011).

2.3.1. Factores que influyen en la corrosión

Existen múltiples factores que influyen en el proceso de la corrosión de un material, tomando en cuenta el tipo de material a utilizar y el medio al cual es expuesto. A continuación, se nombran algunos factores, considerados de mayor efecto corrosivo.

- Temperatura: el principio central consiste en que a mayor temperatura mayor será la corrosión de los materiales, puesto que la temperatura incrementa la cinética de las reacciones. En efecto, una alta temperatura “acelera la difusión del oxígeno del medio hacia el material afectado, inclusive a través de capa de pasivación, fragilizando a este” (Salazar, 2015, p. 134).
- Presión: la presión juega un papel importante en la corrosión química por gases calientes, pues tiende a tensionar las paredes de los equipos favoreciendo la aparición de corrosión de rotura por tensión (Camejo, 2015).
- Tiempo: el tiempo es un factor que también influye en los procesos de corrosión. En general, el paso del tiempo suele ser un factor que expone los materiales a las diferentes reacciones que terminan formando los productos de corrosión (Cortínez, 2020).

- **Velocidad de flujo:** la tasa de corrosión tiene una relación directa con la velocidad del flujo, en la medida que un incremento de ésta aumenta la tasa de corrosión. Camejo (2015) explica que el incremento de la velocidad de flujo trae consigo un aumento de la difusión del oxígeno hacia la superficie metálica. Como consecuencia, el ataque de sustancias corrosivas a zonas limpias impide la formación de capas protectoras (Salazar, 2015).
- **Concentración del oxígeno:** dependiendo de la naturaleza del material, la concentración de oxígeno puede traer consigo una aceleración del proceso de corrosión. Por ejemplo, cuando los materiales son ferrosos la concentración de oxígeno aumenta la velocidad de corrosión y si son materiales pasivables sucederá lo contrario (Salazar, 2015, p.134).
- **Efecto de la erosión:** la corrosión-erosión es un fenómeno que ocurre cuando por efectos mecánicos las capas protectoras del material son removidas como consecuente de altas velocidades de flujo o en ocasiones por factores de diseño (Cortínez, 2020).
- **Factores metalúrgicos:** para minimizar la probabilidad de que aparezca corrosión los materiales pueden ser diseñados de manera tal que reduzcan el efecto del ataque corrosivo, ya sea mediante el desarrollo de microestructuras con alto grado de resistencia a la corrosión o por medio de aleaciones homogéneas de composición uniforme, las cuales son resistentes a la misma. (Santillán, 2016).
- **Efectos biológicos:** el medio ambiente al que se encuentra expuesto el material también influye en su posibilidad de corrosión. En efecto, en un ambiente con alta presencia de oxígenos y oxidantes, la velocidad de la corrosión será mucho mayor que en otros ambientes (Santillán, 2016).
- **Capas protectoras:** se trata de unas capas con las que se recubre el material protegiendo su superficie del fenómeno de corrosión. Pueden ser aplicadas de manera artificial o aparecer

por medio del fenómeno de pasividad, formándose capas de óxidos que impiden el avance de la corrosión en el material (Salazar, 2015).

2.4. Acero al carbono

Según la norma ASME B31.8-2016, el material principal que se emplea para la construcción de gasoductos es el acero al carbono. La razón principal es que en él se integran las propiedades físicas, mecánicas, químicas y térmicas que las hacen tener un mayor índice de confiabilidad, duración y fácil disposición produciendo un menor costo de instalación y mantenimiento (Anais et al., 2013). Sin embargo, son fuertemente susceptibles a la corrosión en agua de producción rica en iones minerales y CO₂ (Mejía et al., 2007).

2.5. Pasivación

La pasivación de un metal se refiere a la formación de una capa protectora superficial a partir de productos de la reacción que inhibe reacciones adicionales. Muchos metales y aleaciones importantes para la ingeniería se vuelven pasivos y, por tanto, muy resistentes a la corrosión en ambientes oxidantes de moderados a intensos (Smith & Hashemi, 2006).

2.6. Técnicas de caracterización de muestras

Con el fin de observar la textura, fases cristalinas, morfología y composición química de muestras antes y después de aplicar el proceso de acuatermólisis las técnicas de caracterización a utilizar son: Microscopía Electrónica de Barrido combinada con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). En el apéndice A, se describe el principio de cada una de las técnicas anteriormente nombradas.

2.7. Técnica de gravimetría discontinua

Con el análisis gravimétrico se evalúa la tasa de corrosión para un acero al carbono (API P110) por medio de la ganancia y/o pérdida de masa del cupón en función del tiempo de exposición

planeado. Esta técnica se rige por la norma ASTM G1-03 que describe la práctica que resguarda las instrucciones para preparación de la muestra, eliminación de los productos de corrosión y la evaluación del daño por corrosión que ha ocurrido. Aplicando la Ecuación 2 es posible determinar la velocidad de corrosión teniendo como dato experimental la pérdida de masa, estableciendo como unidades de milímetro por año se toma la constante K señalada en la tabla 1.

$$\text{Velocidad de corrosión} = (K*W) / (A*T*D)$$

Ecuación 2.

Donde:

- K = una constante de Velocidad de Corrosión.
- T = el tiempo de exposición en horas.
- A = área 10.27 de cm² en lo más cercano a 0.01 cm².
- W = pérdida de masa, en g, con una precisión de 1 mg (corregido por cualquier pérdida durante la limpieza).
- D = densidad en g/cm³.

Tabla 1

Unidades de velocidad de corrosión de la norma ASTM G1-03

Unidad de la Velocidad de Corrosión	Siglas en inglés	Constante (K)
Milésimas de pulgada por año	Mpy	3.45 x 10 ⁶
Pulgadas por año	Ipy	3.45 x 10 ³
Pulgadas por mes	Ipm	2.87 x 10 ²
Milímetros por año	mm/y	8.76 x 10 ⁴

Nota. Esta tabla muestra las diferentes unidades en las que se puede expresar la Velocidad de corrosión. Datos tomados de: ASTM G1-03 (ASTM, 2017).

3. Evaluación Experimental

Con el uso de tecnologías para el control de la corrosión de materiales en la industria del petróleo se ha realizado una evaluación experimental que se rige en base para el conocimiento y comprensión de los efectos fisicoquímicos que la acuatermolisis catalítica tiene sobre el acero al carbono. La etapa de diseño, puesta en marcha y análisis de muestras de laboratorio fueron el soporte del proceso, para la evaluación de la corrosión al acero API P110.

3.1. Crudos de estudio

En la presente investigación, la evaluación experimental se llevó a cabo sobre un acero al carbono en contacto con tres crudos pesados colombianos de diferente naturaleza pertenecientes a las cuencas: valle del Magdalena medio (crudo A), la llanura de la cuenca del ‘‘antepaís’’ de Colombia (crudo B) y de los llanos orientales (crudo C). Actualmente con el crudo A se está llevando a cabo pruebas piloto de inyección cíclica y continua de vapor. Estos crudos se caracterizan por tener una gravedad API en un rango de: 8.7-20° y una viscosidad en el rango de 88.5-150 cP en condiciones de yacimiento.

A partir de lo anterior, para efectos experimentales y prácticos, la composición química del acero de estudio se seleccionó la del material API-P110 ya que en él se integran las propiedades físicas, mecánicas, químicas y térmicas que las hacen tener un mayor índice de confiabilidad, duración y fácil instalación generando un menor costo de instalación y mantenimiento (Anais et al., 2013).

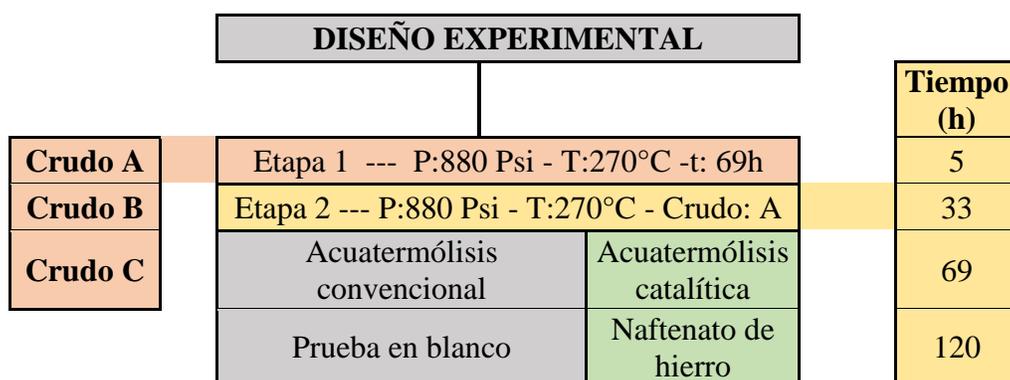
3.2. Diseño experimental

El diseño experimental es un diseño mixto 1*k representado en la figura 2 para la etapa 1 el diseño mixto 1*3 evaluando el uso del catalizador, con la variación en tres (3) crudos pesados

colombianos y el diseño mixto 1*4 para la etapa 2 evaluando el uso del catalizador, con la variación en 4 tiempos.

Figura 2

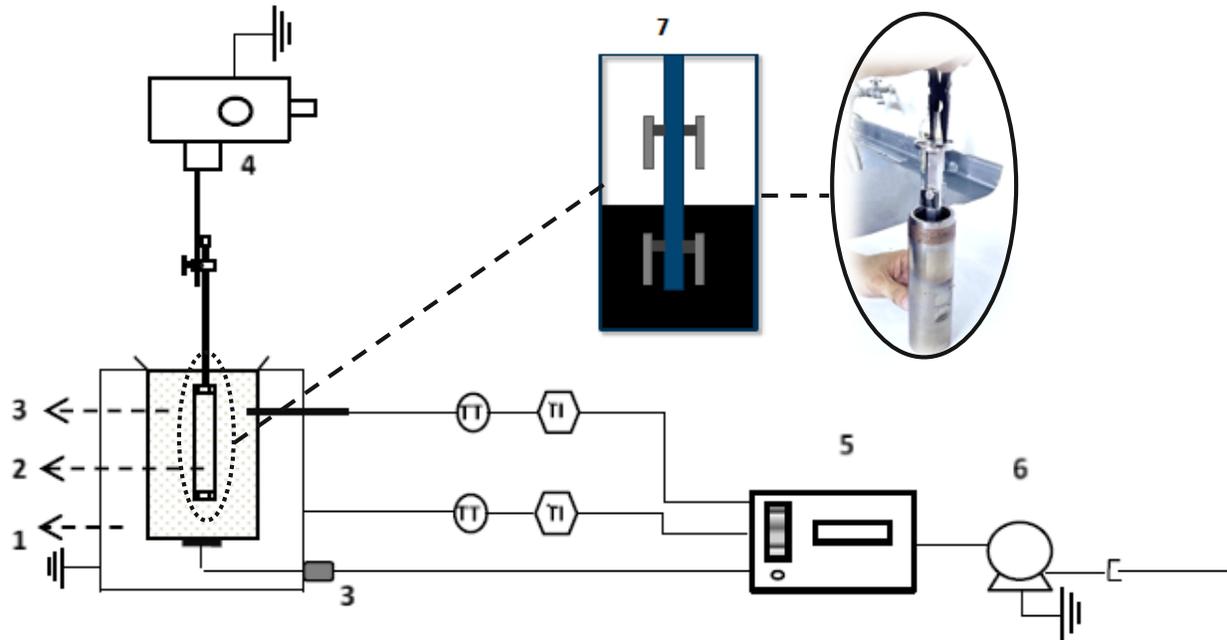
Diseño experimental planteado para el presente trabajo



El compuesto químico empleado como catalizador en la reacción fue naftenato de hierro, 40 % de alcoholes minerales con base 6% ion metálico hierro, su empresa productora STREM CHEMICALS. Adicionalmente, se planteó la realización de la prueba de acuatermólisis convencional en ausencia de catalizador. En la figura 3 se ilustra el montaje experimental para las pruebas de acuatermólisis convencional y catalítica, en el interior del reactor se incluyó el portacupones con el fin de asegurar la inserción de los cupones gravimétricos de acero al carbono API 110 con dimensiones definidas, como lo indica la figura 15 del apéndice C. En la descripción (7) se sitúan dos cupones distales a la base del portacupones para tener contacto con la sección líquida (factor pesado de crudo, H₂O y catalizador) y dos cupones próximos a la base del portacupones para observar el efecto de los gases producidos sobre el acero en los procesos de acuatermólisis convencional y/o catalítica según corresponda.

Figura 3

Esquema del baño termal y del reactor -para pruebas de acuatermólisis catalítica



Nota. La figura representa la descripción del baño térmico y del reactor utilizado para las pruebas de acuatermólisis catalítica: (1) baño de arena fluidizada, (2) reactor discontinuo, (3) arena (Al_2O_3), (4) agitador mecánico, (5) control de temperatura, (6) compresor y (7) posición de cupones gravimétricos dentro del reactor discontinuo. Modificado de: (Núñez-Méndez et al, 2021).

3.3. Descripción de detalles experimentales

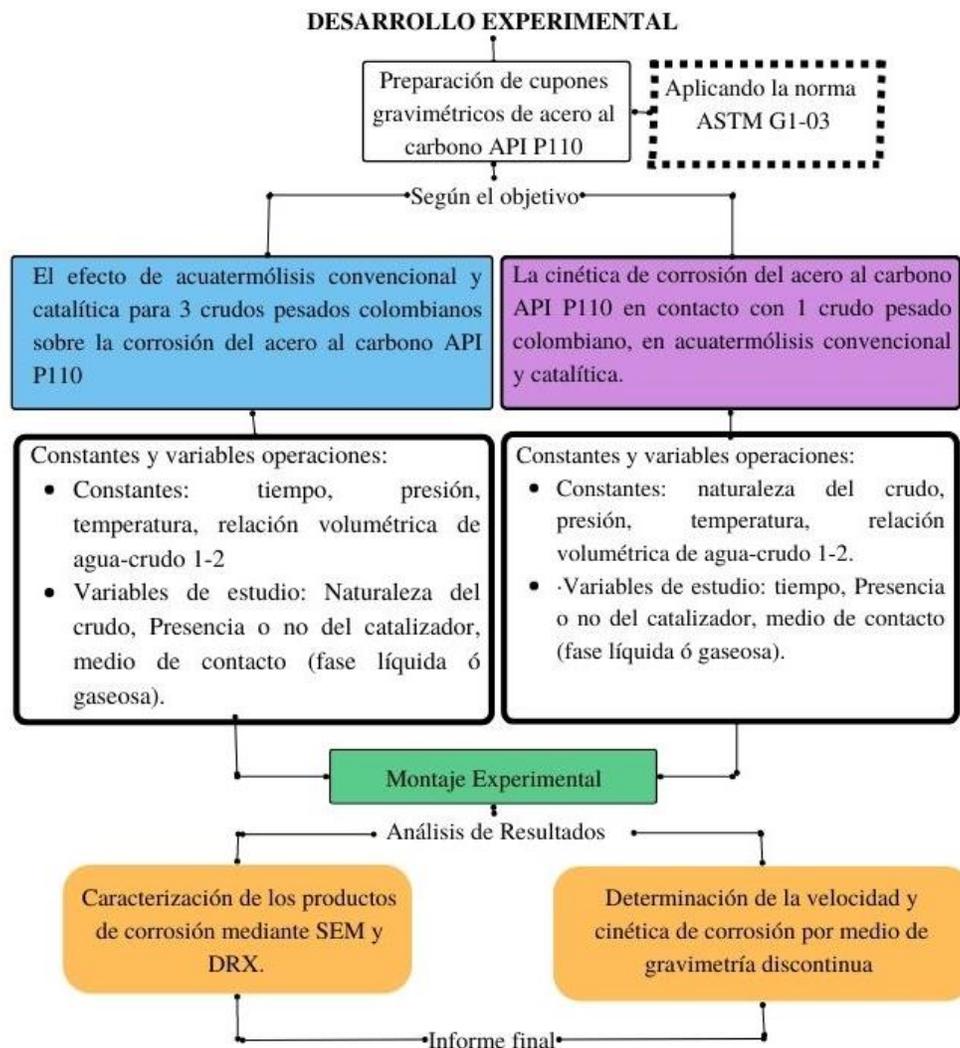
En esta investigación se manejaron como constante los parámetros temperatura, con un valor de $270\text{ }^\circ\text{C}$; la presurización del sistema, con una presión de 880 psi garantizando la condición de vapor saturado; y el tiempo de residencia para: (a) la etapa 1 con un tiempo de reacción de 69 horas y (b) la etapa 2 con tiempos de reacción de 5, 33, 69 y 120 horas. Las pruebas experimentales fueron realizadas siguiendo el desarrollo experimental descrito a continuación:

3.3.1. Desarrollo experimental

El diseño experimental factorial 3x4x2 incluye las variables: naturaleza del crudo, tiempo de exposición y presencia de catalizador. El objetivo principal es exponer los cupones en el ambiente de acuatermólisis catalítica. El procedimiento se llevó a cabo en una autoclave tipo batch y con el fin de cumplir con los objetivos planteados el desarrollo experimental fue ejecutado en dos etapas. En la figura 4 se ilustra el mapa conceptual del desarrollo experimental.

Figura 4

Mapa conceptual del desarrollo experimental del proyecto



A continuación, se explica las etapas del desarrollo experimental llevado a cabo en esta investigación:

3.3.1.1. Etapa 1. Efecto de la reactividad de tres crudos pesados en la corrosión del acero API P110 en condiciones de acuatermolisis catalítica.

En esta etapa se implementaron los tres crudos pesados de campos colombianos, donde en el crudo A se realiza las técnicas de inyección cíclica y continua de vapor de manera convencional. Las pruebas se ejecutaron sin y con catalizador con el fin de determinar la variación de corrosión del acero al implementar la técnica de acuatermolisis catalítica. En esta etapa se manejaron como constante los parámetros de temperatura, con un valor de 270 °C; la presurización del sistema, con una presión de 880 psi a condiciones de vapor saturado; y el tiempo de residencia, con un lapso de 69 horas.

3.3.1.2. Etapa 2. Cinética de corrosión del acero al carbono API P110.

En esta etapa se implementó un crudo pesado colombiano cuyos criterios de selección fueron nombraron con anterioridad. Se manejaron como constantes la temperatura, con un valor de 270 °C; la presurización del sistema, con una presión de 880 psi a condiciones de vapor saturado; y la naturaleza del crudo proveniente del campo A. Se tomaron tiempos de exposición de: 5, 33, 69 y 120 horas. Del mismo modo las pruebas se realizaron sin y con la presencia de catalizador.

Para el entendimiento es necesario hacer la descripción del siguiente protocolo experimental implementado para ambas etapas:

3.4. Protocolo experimental.

- I. **Preparación de las muestras:** fue necesario registrar la masa y la carga correspondiente para cada prueba, con una relación volumen de crudo-H₂O de 2:1. Posteriormente, en algunas pruebas se adicionó 1,666.7 ppm de catalizador naftenato de hierro que con la

ayuda de una placa calefactora con agitador magnético fue posible homogeneizar la muestra. El montaje de los cupones gravimétricos se realizó colocándolos sobre una base para asegurar una correcta inmersión en la fracción pesada del crudo. Los cupones se introdujeron dentro del reactor previamente preparado y pesado.

- II. **Fase de reactividad:** se presurizó con nitrógeno a 880 psi, para someterlo a condiciones isotérmicas durante periodos definidos. Al finalizar la prueba el reactor alcanzó la temperatura ambiente.
- III. **Desmonte y limpieza del reactor:** se extrajeron los gases del reactor y posteriormente se realizó el registro de masa final de la muestra.
- IV. **Limpieza de los cupones:** se efectuó la limpieza de acuerdo a la norma ASTM G31-72 con el fin de remover el crudo adherido a la superficie, se registró la masa final de los cupones y de los productos de crudo con el propósito de analizar el balance de masa de los líquidos y gases presentes en cada una de las pruebas del proceso.
- V. **Separación de productos:** se retiraron los cupones gravimétricos para la debida limpieza y se separaron los productos contenidos en el reactor, mediante una estufa. Posteriormente con la centrífuga se logró la separación del crudo y el agua.
- VI. **Pruebas de caracterización:** para el análisis SEM/EDS se seleccionaron cuatro cupones gravimétricos tratados en los procesos de acuatermolisis convencional y catalítica, cuyo efecto tenía el crudo A en fase líquida y fase gaseosa expuesto a las siguientes condiciones $T=270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=880\text{ psi}$ y $t=120\text{ h}$. El criterio de selección fue el cupón que presentara mayor tiempo de exposición y pérdida de masa, con el fin de visualizar la estructura, morfología y el daño por corrosión al ser expuestos a los ambientes anteriormente descritos.

Los cupones gravimétricos seleccionados fueron evaluados por medio de la técnica de Difracción de Rayos X con ayuda del software Diffract Eva se realizó análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas formadas en los mismos. Las pruebas de SEM/EDS y DRX fueron realizadas en los laboratorios de microscopía y de Difracción de Rayos X, ambos ubicados en el Edificio de Investigaciones de la Universidad Industrial de Santander en el Parque Tecnológico de Guatiguará.

Prueba de gravimetría discontinua: con el propósito de tener una mayor aproximación de la masa de cada muestra se utiliza la balanza de cinco decimales ubicada en el laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear en el parque tecnológico de Guatiguará. 32 cupones gravimétricos fueron pesados antes y después de cada proceso, se determina la pérdida de masa que obtuvieron y al aplicar la ecuación 2 se calcula la velocidad de corrosión según corresponda para cada etapa.

4. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización del acero base

En la tabla 2 se consigna la composición química del acero API-P110 utilizada por Dugarte et al. (2015) en su investigación, el porcentaje restante se debe a la composición del elemento hierro.

Con base en esta composición se desarrolló este proyecto.

Tabla 2

Composición química del acero API-P110

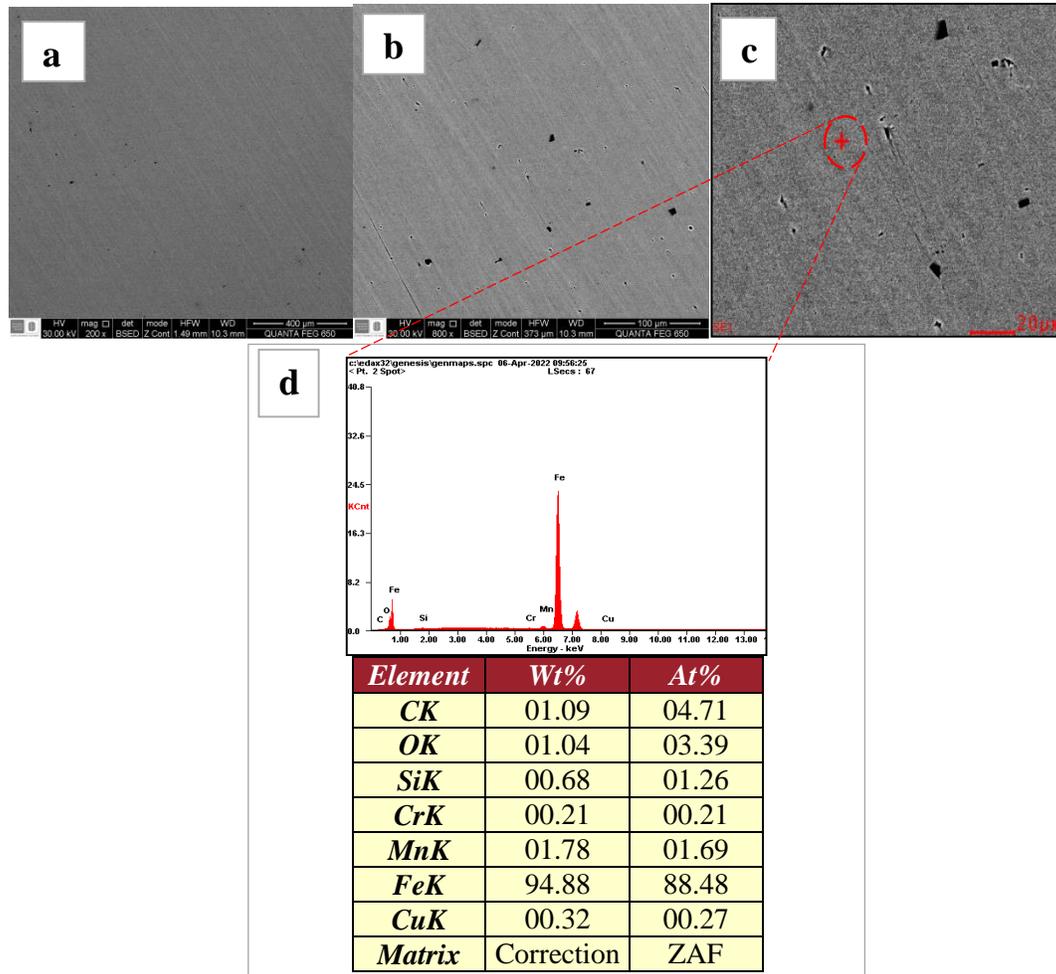
Porcentaje peso											ppm			
C	S	Si	Mn	P	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Nb	Ca	As	Ti	B
0.209	0.0027	0.353	1.405	1.010	0.105	0.074	0.227	0.037	0.005	0.004	34	66	249	19

Nota. Comportamiento a la corrosión de los aceros grado API J-55, P-110 y N-80 en medio salino con flujo de CO₂. Revista Ingeniería UC, 22, 52-61. Fuente: Dugarte, P., Solange, Y., & Prada, H. (2015).

Con el fin de evaluar el efecto de la acuatermólisis catalítica sobre el acero al carbono API P110 fue necesario primero el estudio de la morfología, cualitativa y cuantitativa en el microscopio electrónico de barrido con espectroscopia de energía dispersa al acero base, sin aplicar ningún proceso. Como se puede visualizar en la figura 5 la pieza es homogénea, con la presencia de algunas inclusiones de óxidos y elementos como el hierro, carbono, oxígeno, silicio, cromo, manganeso, cobre.

Figura 5

Micrografías electrónicas del acero al carbono API P-110 base y su composición química.



Nota. La figura representa las micrografías electrónicas de la superficie del acero al carbono API P110 base sin aplicar ningún proceso, con aumentos de 500, 200 y 10 μm , respectivamente para a, b y c, además de la composición química (d) obtenida por la técnica de Espectroscopia de energía dispersa (EDS).

La información de la caracterización del acero al carbono API P-110 base obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) indica que el material presenta una composición cercana a la reportada en la literatura (tabla 2).

4.2. Cálculo de la velocidad de corrosión

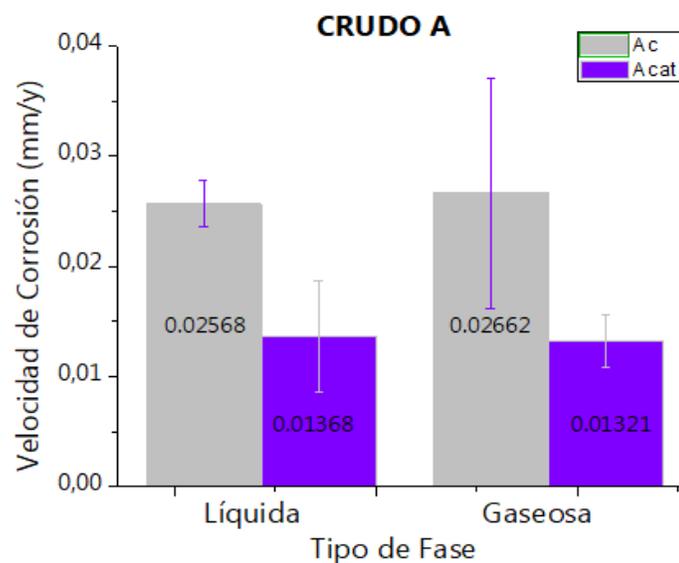
La técnica de gravimetría se utilizó con el fin de determinar la influencia del tipo de crudo, la presencia del catalizador y el tiempo sobre la velocidad de corrosión del acero API P110. La velocidad de corrosión se determinó utilizando la norma ASTM G1-03 dando uso a los resultados gravimétricos de los cupones del acero API P110, a las condiciones experimentales descritas en la tabla 6 del apéndice C.

4.2.1. Etapa 1. Efecto de la reactividad de crudos pesados en la corrosión del acero API P110 en condiciones de acuatermolisis catalítica

En las figuras 6, 7 y 8 se muestran la variación de la velocidad de corrosión en el acero API P110 respecto de cada tipo de crudo cuando los mismos son expuestos a ambientes de acuatermolisis catalítica.

Figura 6

Velocidad de corrosión para el crudo A

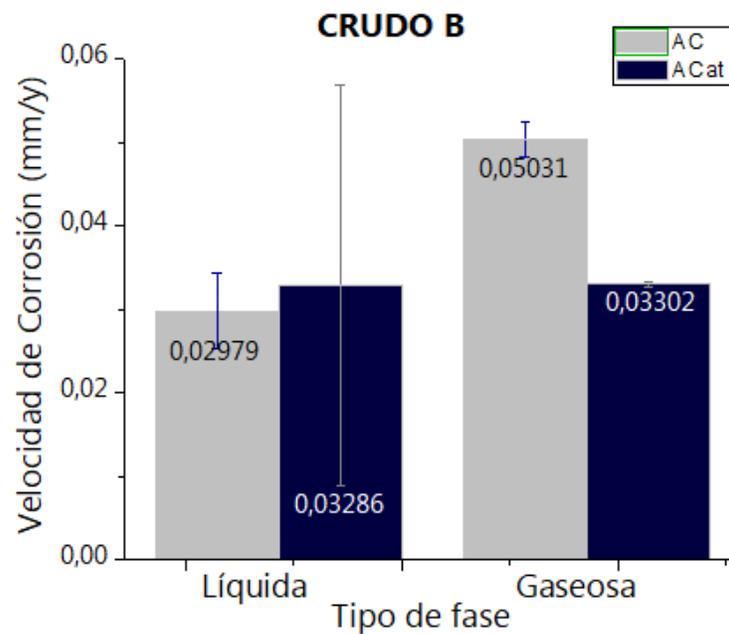


Nota. La velocidad de corrosión en función de las fases de contacto líquida o vapor. Aplicando el proceso de acuatermolisis convencional (barra gris) y catalítica (barra morada) con el crudo A.

Fuente: Creada en OriginLab.

Figura 7

Velocidad de corrosión para el crudo B

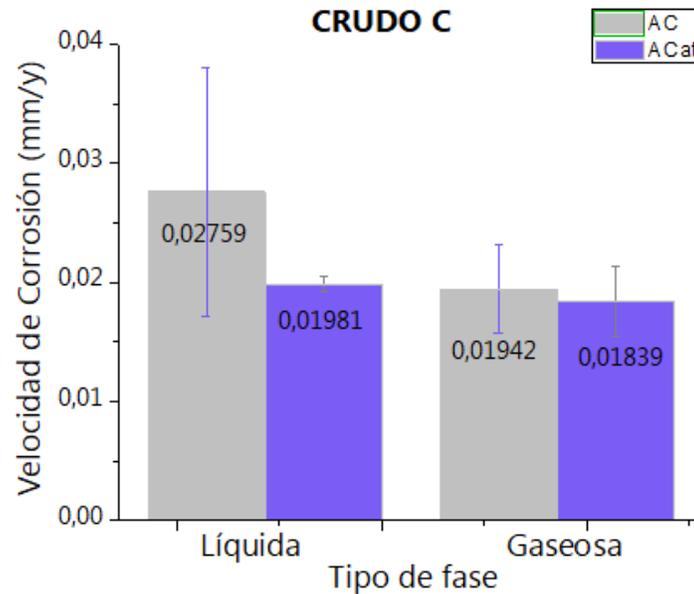


Nota. La velocidad de corrosión en función de las fases de contacto líquida o vapor. Aplicando el proceso de acuatermolisis convencional (barra gris) y catalítica (barra azul) con el crudo B. Fuente:

Creada en OriginLab.

Figura 8

Velocidad de corrosión para el crudo C



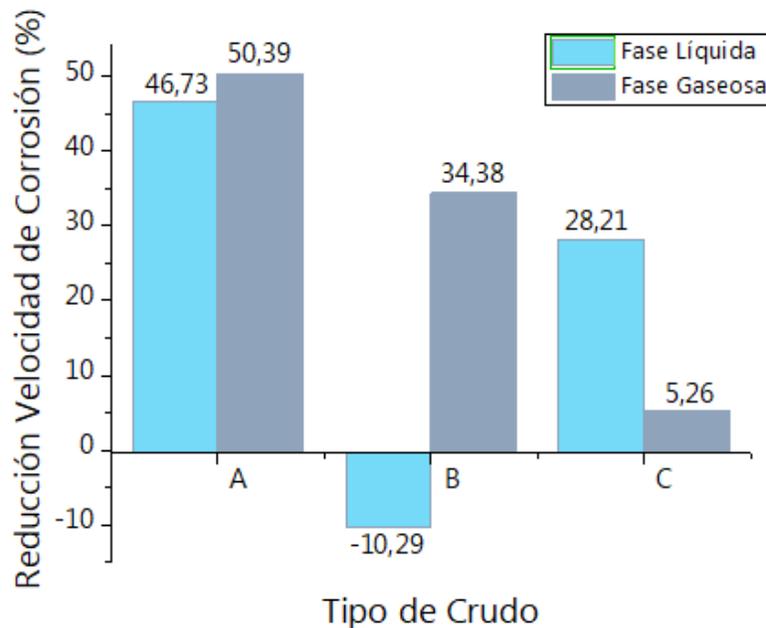
Nota. La velocidad de corrosión en función de las fases de contacto líquida o vapor. Aplicando el proceso de acuatermólisis convencional (barra gris) y catalítica (barra lila) con el crudo C. Fuente: Creada en OriginLab.

Se observa que la pérdida de masa del acero API P110, tiende a disminuir al aplicar el catalizador al proceso de inyección de vapor. Sin embargo, este comportamiento muestra mejores resultados en la reducción de la velocidad de corrosión para el crudo A, seguido el crudo C y B. Lo anterior, permite indicar que cada crudo presenta una reactividad diferente. El aumento en la pérdida de masa del material cuando se expone a un ambiente de sólo acuatermólisis convencional, podría ser atribuido a una sinergia en el sistema entre los ácidos nafténicos y los compuestos de azufre tales como: polisulfuros, mercaptanos, sulfuros y disulfuros, que reaccionan con la superficie del metal para formar: sulfuros metálicos, complejos orgánicos, y H_2S (Kanukuntla, V.,

2008). En la figura 9 se muestra el comportamiento de la reducción de la velocidad de corrosión del acero API P110 para cada tipo de crudo.

Figura 9

Porcentaje de reducción de la velocidad de corrosión para tres crudos colombianos



Nota: en la figura se presenta el % de reducción de la velocidad de corrosión para cada crudo cuando se ejecuta el proceso de acuatermolisis catalítica con respecto a la acuatermolisis convencional en fase líquida y vapor.

Se pudo observar que el crudo A presentó una mayor reducción de la velocidad de corrosión en fase gas con un 50.39% y fase líquida con un 46.73%, seguido del crudo C en ambas fases, siendo en fase líquida de mayor reducción con un 28.21%. El crudo B no se presentaron reducciones en la velocidad de corrosión en fase líquida, pero si en fase gaseosa de un 34.38%.

En la tabla 3 se visualiza el porcentaje de gas producido en cada proceso de inyección de vapor para cada tipo de crudo.

Tabla 3

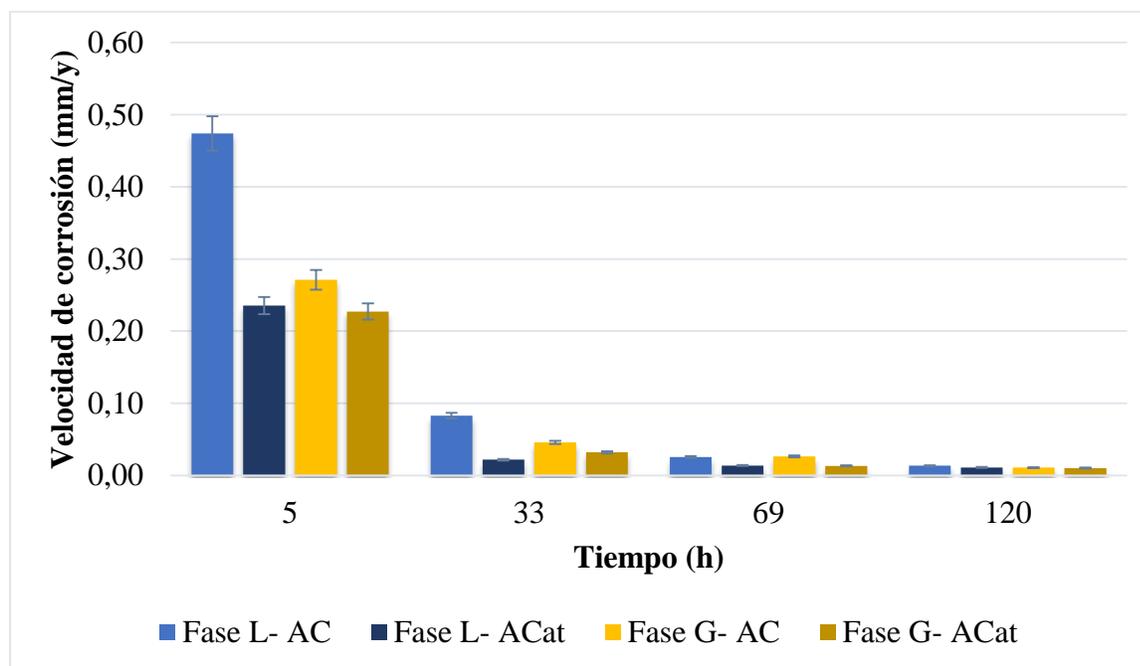
Balance de masa generado al evaluar el efecto de los crudos pesados colombianos sobre el acero API P110

Tipo de Crudo	Crudo (g)	H ₂ O (g)	Catalizador	% Productos	
				% Gas	% Líquidos
A	39.54	19	---	1.19	98.81
	38.59	18.8	SI	4.01	95.99
B	24.71	12.53	---	5.71	94.29
	24.93	12.54	SI	3.19	96.81
C	25.03	12.77	----	2.96	97.04
	20.31	11.12	SI	3.25	96.75

El crudo B presentó mayor formación de gas al ser expuesto al proceso de inyección de vapor. La formación del 5.71% de gas sin la adición del catalizador posiblemente presenta un efecto significativo en el fenómeno de corrosión, el cual se ve afectado por las altas concentraciones de CO₂ y H₂S, siendo estos gases los productos característicos del proceso de acuatermólisis, lo cual influye en el aumento de la velocidad de corrosión del acero API P110.

4.2.2. Etapa 2. Cinética de corrosión del acero al carbono API P110

En la figura 10 se centra el comportamiento de la velocidad de corrosión del acero API P110 a medida que transcurre el tiempo para el crudo A.

Figura 10*Cinética de corrosión para el crudo A*

Nota. En la figura se ilustra la velocidad de corrosión en el transcurso de 120 horas para los siguientes ambientes: fase L- AC, fase L- ACat, fase G- AC y fase G- ACat. Donde, fase-L se refiere que está en contacto con la fase electrolito, fase-G contacto con la fase vapor y los procesos de acuatermólisis convencional (AC) y acuatermólisis catalítica (ACat).

Es posible visualizar que la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo debido posiblemente a la formación de productos de corrosión sobre la superficie del acero API P110 al aplicar el proceso de acuatermólisis catalítica. Ruíz et al (2014) afirman que al adicionar catalizadores al proceso de acuatermólisis convencional puede mejorar la reacción de pirólisis al disminuir la energía de activación para romper los enlaces carbono-carbono (C-C), carbono-azufre (C-S), carbono-nitrógeno (C-N) y carbono-oxígeno (C-O) presentes en el crudo. El rompimiento

de los enlaces carbonoazufre (C-S) en el crudo y la ionización de los átomos de metal en iones y electrones da lugar a la formación del sulfuro de hierro (FeS) compuesto confirmado por el difractograma de rayos X. Por tanto, a partir de los resultados se puede indicar que el FeS actúa como barrera protectora resultado de la reducción de la tasa de corrosión y la validación de su permeabilidad con los resultados de SEM.

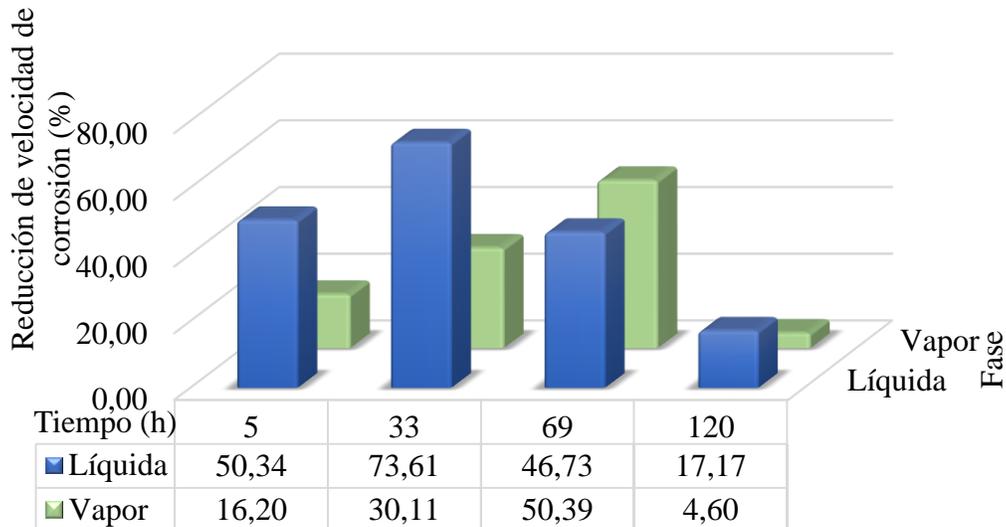
Pessu et al. (2021) estudiaron la formación de sulfuro de hierro e interacción con el inhibidor de corrosión en ambientes que contienen H_2S . En el estudio evidencia la existencia de una rápida cinética de formación de FeS. La superficie de corrosión es cubierta de forma incompleta por el FeS, con una cobertura que casi replica la distribución de las fases ferrita y perlita dentro de la microestructura de acero. Se genera un impacto en la reducción de la velocidad de corrosión uniforme debido al bloqueo de los sitios anódicos activos por capas protectoras de FeS.

A estas condiciones donde la velocidad de corrosión en el acero API P110 fue evaluado en el mayor tiempo de residencia, se aplicaron las técnicas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Energía Dispersiva y Difracción de Rayos X, con el fin de analizar la formación de la capa pasivante en la superficie del acero.

Para tener un mayor entendimiento del efecto de la acuatermólisis catalítica sobre el acero API P110, en la figura 11 se describe el porcentaje de reducción de la velocidad de corrosión a medida que transcurre el tiempo para la fase líquida y vapor. Los resultados muestran que predomina la reducción de la velocidad de corrosión cuando el acero API P110 se encuentra en contacto con el electrolito.

Figura 11

Porcentaje de reducción de la velocidad de corrosión en el tiempo



Nota: en la figura se presenta el % de reducción de la velocidad de corrosión en el tiempo cuando se aplica el proceso de acuatermolisis catalítica con respecto a la acuatermolisis convencional en fase líquida y vapor.

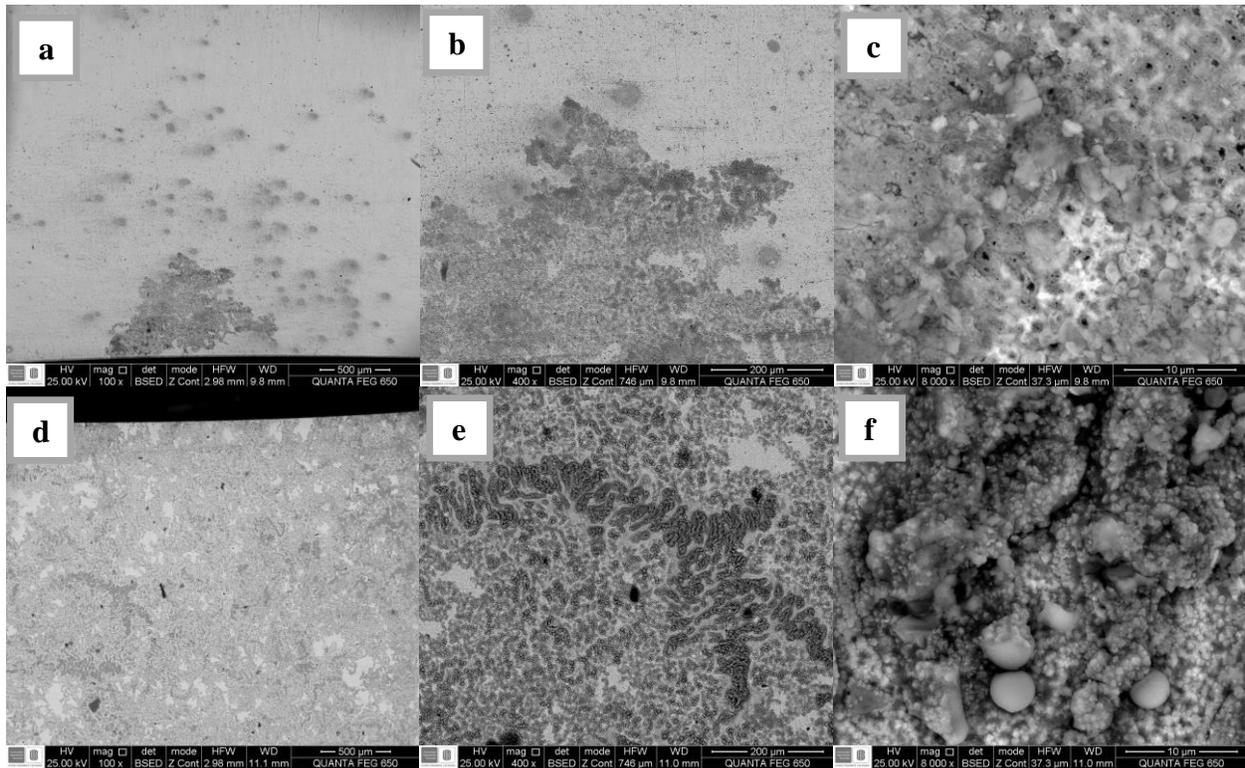
4.3. Caracterización del acero en condiciones de acuatermolisis

4.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En las figuras 12 y 13 se visualiza los resultados de SEM para sección longitudinal del acero API P110 expuesto a ambientes de acuatermolisis convencional y catalítica en contacto con la fase electrólito y vapor, respectivamente.

Figura 12

Micrografías electrónicas de la sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase líquida.



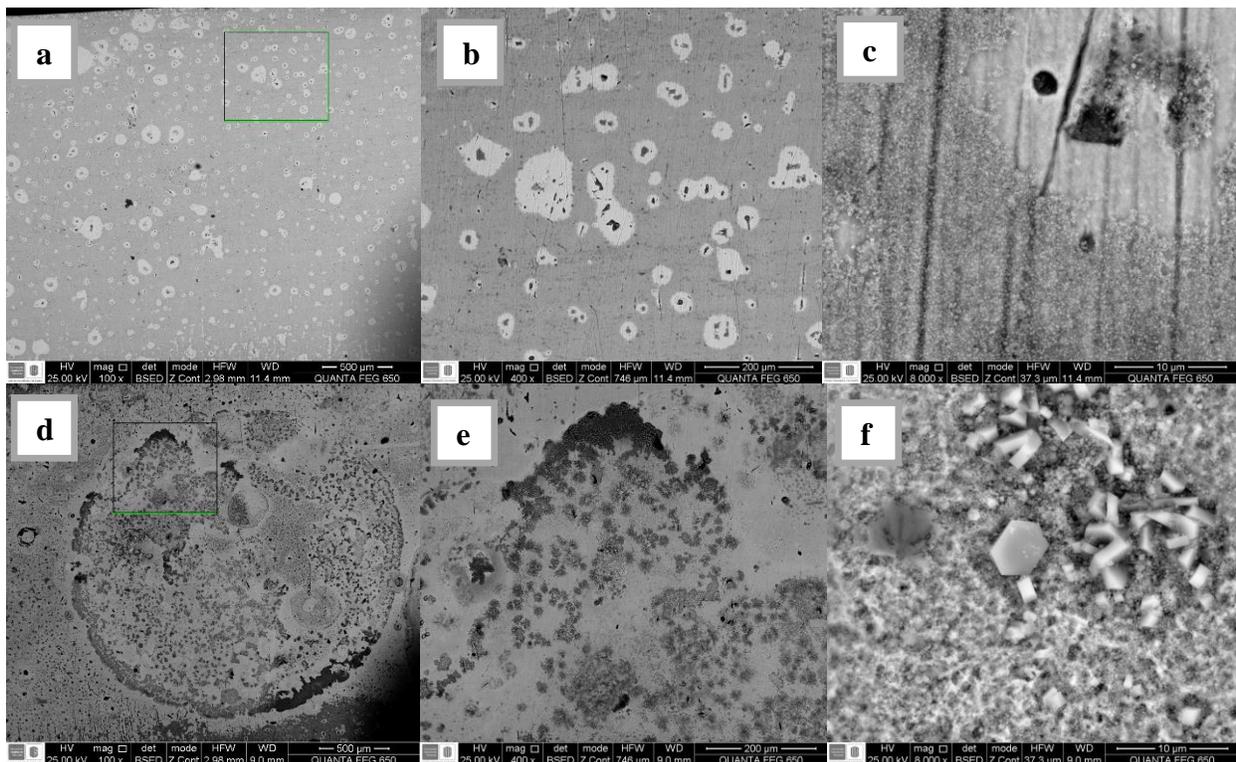
Nota. La figura muestra los productos de corrosión formados por medio de micrografías electrónicas de la sección longitudinal del Acero API P110 al tener contacto con el electrolito, las figuras a, b y c representan la exposición del acero a un ambiente de inyección de vapor, mientras que las figuras d, e y f el acero en condición de acuatermolisis catalítica. Los aumentos de las figuras son de 500, 200 y 10 μm , respectivamente.

En la figura 12 se observa en fase líquida los productos de corrosión en la acuatermolisis convencional están distribuidos en el material con una aglomeración en la región centro-inferior de partículas subredondeadas, de diferentes tamaños y de forma irregular dando una textura rugosa en la región. En acuatermolisis catalítica se visualiza la distribución de los productos de corrosión en forma dendrítica sobre toda la superficie del acero API P110, estas dendritas están formadas posiblemente por partículas esféricas de Fe_3O_4 con superficies suaves, agrupadas y con diámetros

promedio de 2.770 μm . Adicionalmente, en los espacios interdendríticos se encuentran componentes prismáticos característicos del FeS.

Figura 13

Micrografías electrónicas de la sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase Gaseosa.



Nota. La figura muestra los productos de corrosión formados por medio de micrografías electrónicas de la sección longitudinal del Acero API P110 al tener contacto con los productos gaseosos, las figuras a, b y c representan la exposición del acero a un ambiente de inyección de vapor, mientras que las figuras d, e y f el acero en condición de acuatermolisis catalítica. Los aumentos de las figuras son de 500, 200 y 10 μm , respectivamente.

Los gases de H_2S , CO_2 y H_2 producidos de la inyección de vapor hacen contacto con el acero provocando un tipo de corrosión uniforme, en la figura 13 se visualiza una capa de diferente

tonalidad que cubre todo el material exceptuando la periferia de las discontinuidades causadas por la corrosión, la capa está constituida por aglomeración de partículas nanométricas de forma romboédrica. Al adicionar catalizador al proceso de inyección de vapor se visualiza una capa con tonalidad más oscura a la de inyección de vapor, dicha capa se distribuye en todo el material concentrándose en puntos susceptibles a la corrosión, ejerciendo un efecto protector, formada por partículas de forma cúbica-hexagonal superpuestas, de diferentes tamaños, por su porcentaje de azufre y hierro en el EDS (figura 25 apéndice D) son partículas propias del sulfuro de hierro (FeS). Igualmente, se presentan con agrupación de partículas de forma piramidal en tamaños que van de 603.5 – 808.6 nm de lado.

De acuerdo con las micrografías se puede ver que existe mayor formación de productos de corrosión sobre las superficies de los cupones al aplicar el proceso de acuatermolisis catalítica, el área cubierta por los productos de corrosión es mayor y su permeabilidad menor, por tanto, los productos actúan como barrera entre el medio corrosivo y el metal, reduciendo la velocidad de corrosión del acero API P110.

4.3.2. Espectroscopia de Energía Dispersa

El resultado obtenido utilizando la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa, como se muestra en la tabla 4 indica una variación en la cantidad de azufre en la superficie del acero API P110, a unas condiciones en el sistema de 270°C y un tiempo de exposición de 120h. Al aplicar el proceso de acuatermolisis convencional y catalítica en fase líquida 0.41%, 0.26% y fase vapor 0.25%, 0.31%, respectivamente.

La diferencia del porcentaje en peso de azufre en fase líquida para acuatermolisis convencional y catalítica se complementa con los resultados de DRX, debido a que el EDS es de carácter puntual.

Tabla 4

Composición química de la superficie del acero API P110 después de aplicar los procesos de acuatermolisis en fase líquida y fase gaseosa.

	Acuatermolisis		Elemento (%wt)							
	Convencional	Catalítica	C	O	Si	S	Mn	Fe	Na	Cr
Fase líquida	X		5.9	24.6	0.6	0.4	0.8	67.7	---	---
		X	2.3	21.9	0.6	0.3	1.2	73.5	0.1	0.2
Fase gas	X		11	---	0.6	0.3	1.5	86.3	---	---
		X	---	14.1	0.7	0.3	1.1	83.8	---	---

Se observa la presencia de elementos como el hierro acompañado del oxígeno formando posibles óxidos de hierro, las trazas de azufre produciendo posiblemente sulfuros de hierro; carbono, manganeso, silicio, entre otros son elementos pertenecientes al material base. Con la finalidad de lograr esclarecer la composición de la capa formada en la superficie, los resultados fueron complementados con los análisis de difracción de rayos X, como se reporta en la siguiente sección.

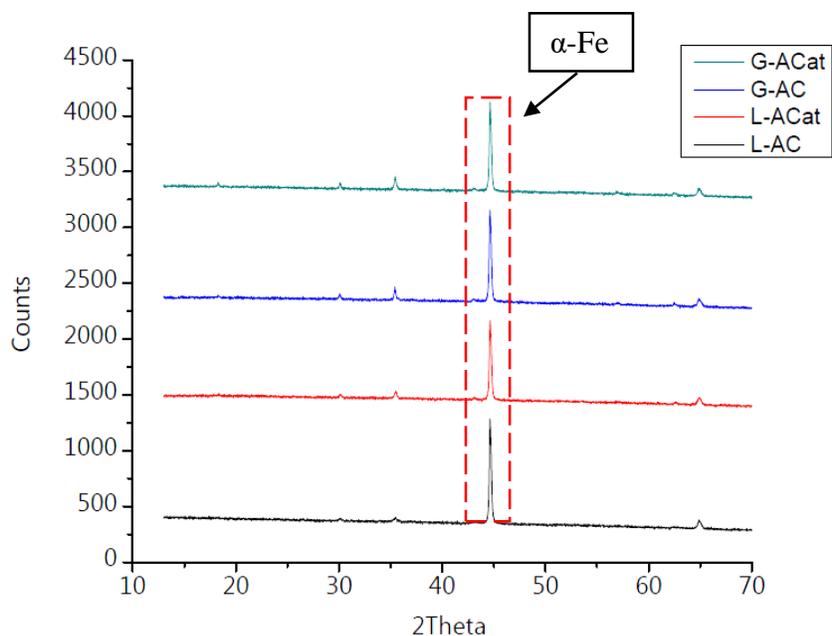
4.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos del difractograma relacionados en las figuras 14, 26 y 27, predomina la matriz del acero API P110. Debido a la presencia de una capa no homogénea, es posible detectar por la técnica de barrido 2θ convencional α -Fe que corresponde al acero. Añadido el óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4) formado por el oxígeno liberado del agua en el proceso coadyuvando a la

protección del material, Sulfuro de hierro (FeS) obtenido de los productos del crudo en contacto con el acero y Óxido de hierro (III) manganeso (Fe_2MnO_4).

Figura 14

Difractograma de productos formados en la superficie del acero en acuatermolisis.



Los productos de corrosión encontrados con la ayuda del programa Driffrac Eva se relacionan en la tabla 5.

Tabla 5

Productos de corrosión y demás compuestos encontrados

Fase	A-C	A-CAT	Nombre compuesto	Fórmula química	S-Q (%Wt)	
Líquida (Muestra 1 y 2)	x		Ferrita	$\alpha\text{-Fe}$	96.4	
			Óxido ferroso-férrico	Fe_3O_4	0.9	
			Sulfuro de hierro	FeS	2.7	
		X		Ferrita	$\alpha\text{-Fe}$	70.1
				Óxido ferroso-férrico	Fe_3O_4	10.8
				Sulfuro de hierro	FeS	5.5
				Óxido de hierro (III) manganeso	Fe_2MnO_4	13.6

Gaseosa (Muestra 3 y 4)	x		Ferrita	α -Fe	84.5
			Óxido ferroso-férrico	Fe_3O_4	13.0
			Sulfuro de hierro	FeS	2.5
	X		Ferrita	α -Fe	62.8
			Óxido ferroso-férrico	Fe_3O_4	20.8
			Sulfuro de hierro	FeS	3.1
		Óxido de hierro (III) manganeso	Fe_2MnO_4	13.3	

Los resultados de DRX muestran la formación de compuestos de FeS y Fe_3O_4 en los cupones expuestos al ambiente de inyección de vapor, sin embargo, al adicionar el catalizador al proceso de acuatermolisis se evidencia un aumento del porcentaje peso del FeS. Se visualiza en fase vapor un mayor porcentaje de óxidos causados por productos gaseosos formados a partir de la reacción de acuatermolisis.

Como se pudo evidenciar a lo largo de la investigación, la acuatermolisis catalítica con respecto a la convencional, tuvo un efecto positivo sobre la integridad del Acero API P110 debido al decrecimiento de la velocidad de corrosión, lo cual es atribuido a la formación de la cobertura proporcionada por la película de productos de corrosión. Por tanto, en lo que refiere al proceso de inyección en campo, está técnica incrementa el factor de recobro manteniendo tasas de corrosión inferiores que las presentadas con la técnica convencional.

5. Conclusiones

La evaluación experimental de la corrosión en condiciones de acuatermólisis catalítica, mostró que, para los tres crudos estudiados, la presencia del catalizador ejerce un efecto inhibitor sobre la corrosión del acero al carbono. Este efecto se asocia a la formación de productos pasivantes como el FeS, mitigando el deterioro de los materiales.

Para los crudos A y C al aplicar el proceso de acuatermólisis catalítica se presentó una reducción de la velocidad de corrosión del acero en los dos tipos de ambientes expuestos, mientras que al crudo B sólo fue favorecido en fase gaseosa. Por tanto, se puede indicar que el efecto de las condiciones del proceso de acuatermólisis catalítica sobre la reactividad de los constituyentes de los crudos depende de su contenido y naturaleza química.

La velocidad de corrosión del acero API P110 a una temperatura de 270°C disminuye en el tiempo a partir de 33 h en condiciones de inyección de vapor, al adicionar el catalizador al proceso se genera un aumento en la velocidad de la reacción, dando lugar a la reducción en la velocidad de corrosión en un tiempo de 5 h, transcurridas las 69 h de exposición en ambos ambientes se evidencia la llegada de un estado de pasivación sobre el acero.

Por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido se visualiza la formación de productos de corrosión para ambos tipos de acuatermólisis, predominando en la superficie del acero expuesto al ambiente de acuatermólisis catalítica; la totalidad de su área está cubierta por productos de partículas esféricas, con superficies suaves y agrupadas, partículas de forma prismática y piramidal, éstas características pertenecen a óxidos y sulfuros, así, estos productos actúan como una barrera entre el medio corrosivo y el metal, reduciendo la velocidad de corrosión del acero API P110.

Debido a la presencia de elementos de hierro, azufre, manganeso, oxígeno y carbono detectados por el espectrómetro de energía dispersa fue posible con ayuda del difractograma de rayos X y el análisis de su lectura en el software DiffracEva detectar los compuestos de óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4) y sulfuro de hierro (FeS) causantes de la protección del acero API P110 a la corrosión.

6. Recomendaciones

Con el objetivo de ampliar las investigaciones relacionadas a esta tecnología híbrida y su influencia en la corrosión con el fin de generar un impacto favorable en la industria, se recomienda indagar y tener en cuenta los siguientes aspectos:

Ampliar la caracterización de los productos formados a partir del crudo base en el proceso de acuatermólisis dentro del reactor usando técnicas analíticas complementarias, con el fin de evaluar la influencia de los mismos en el acero al carbono API P110.

Introducir variables como la temperatura y presión para evaluar la integridad y comportamiento del material en estudio al ambiente de acuatermólisis catalítica.

Analizar el efecto de la concentración del catalizador en el proceso de acuatermólisis, teniendo en cuenta que la eficiencia de la reacción depende de la naturaleza y composición de las especies del crudo de partida

Simular por medio del software termodinámico HSC Chemistry 9 los ambientes corrosivos estudiados. A través de la composición de un acero al carbono y los ambientes de exposición, obtener gráficas de equilibrio termodinámico y observar los productos de corrosión teóricos formados.

Realizar caracterización composicional de los gases producidos en ambientes de acuatermolisis convencional y catalítica, así como de los crudos en estudio con el fin de realizar mediciones estequiométricas y evaluar el efecto de los mismos sobre el material tratado.

Realizar caracterización SEM-EDS sección transversal con el fin de evaluar las características morfológicas de la capa formada por productos de corrosión en las condiciones de estudio.

7. Trabajos Realizados

El presente trabajo de investigación ha sido expuesto en:

- Escuela de verano SUMMER SCHOOL - VIII EDITION del 2 Al 4 De junio de 2021 en Medellín, Antioquia. Como un póster llamado: Corrosive Effect of Two Upgraded Oils on API P-110 Carbon Steel for Steam Injection Wells with Catalysts.
- El 34 Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020 en Cartagena, Bolívar. Como un póster llamado: Effect of the Addition of Iron Naphthenate in Steam Flooding Processes on the Corrosion of Api P110 Steel at Colombian Heavy Crude Oilfield Conditions.
- PETROPHASE -2022- Ecopetrol. Exposición de póster llamada: Influence of Iron Naphthenate Steam Flooding on the Physicochemical Properties of Colombian Heavy Crude Oils and the Integrity of API/P-110 Carbon Steel.

Referencias Bibliográficas

- Anais, O., Garcia, A., Carolina, Z., & Robles, M. (2013). *ESTUDIO DE LOS ACEROS EMPLEADOS PARA EL TRANSPORTE DE GAS POR TUBERÍAS*.
- Aragón Rivera, F. (2017). *Estudio Experimental En La Inyección De Vapor En Un Medio Poroso Saturado De Aceite*.
- Askeland, D. R., & Phulé, P. P. (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales. In Arkanosant (Ed.), *Cengage Learning* (Cuarta Edición, Vol. 53, Issue 9).
- Askeland, D. R., & Wendelin J, W. (2010). Ciencia e ingeniería de materiales: Introducción. In D.K. Bhatt & R. P. Chhabra (Eds.), *Materials & Design* (Séptima, Vol. 12, Issue 1). <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0261306991901019>.
- Camejo, J (2015). Métodos químicos-tecnológicos de protección contra la corrosión. Cujae, La Habana.
- Castillo, A. (2017). Estudio de la Producción de H₂S para un Crudo Pesado Candidato a Inyección Continua de Vapor Mediante Caracterización Cuantitativa y Análisis Termodinámico de Compuestos Azufrados. Grupo de Investigación Recobro Mejorado. Biblioteca Universidad Industrial de Santander (UIS) Proyecto de grado.
- Cortínez, J. (2020). Estudio de los fenómenos de corrosión presentes en estructuras y equipos hidromecánicos de las centrales hidroeléctricas Porce II y Porce III. [Tesis de pregrado]. Universidad de Antioquia. Medellín. https://bibliotecadigital.udea.edu.co/bitstream/10495/16219/2/CortinezJoan_2020_CorrosionHidroelectricasEPM.pdf.
- Cueli-Corugedo, A., Adames-Montero, Y., Rivera-Beltrán, Y., & Davis-Harriett, J. (2013). Efecto corrosivo del agua acompañante del petróleo, contaminada con H₂S, sobre el acero (API 5L X₅₂). *Revista Cubana de Química*, XXV(2), 154–164.
- Dugarte, P., Solange, Y., & Prada, H. (2015). Comportamiento a la corrosión de los aceros grado API J–55, P–110 y N–80 en medio salino con flujo de CO₂. *Revista Ingeniería UC*, 22, 52–61.
- ECCA. (2011). *The Basics of Corrosion Technical paper Contents Introduction*.

- Estévez, J., Pinto, J., Triana, M., Cely, J. & Mateus, M. (2012). Diagnóstico y control de la corrosión interior en los campos de producción de la Superintendencia de Operaciones Castilla y Chichimene de Ecopetrol S.A. *LATINCORR* ®, Volumen 3 - Número 1, 36-42. https://issuu.com/latincorr/docs/latincorr_marzo_2012.
- Felix, J. J., Bremner, C., Brough, B., Baker, A., Pattison, K., Brown, G., Hathcock, R., Koerner, K., Hughes, T., & Cárdenas, J. L. De. (2013). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review*, 18, 38–59.
- Grieseler, R. (29 de agosto de 2020). Difracción de rayos x. [Video]. Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=e0ojoyUCtPc>.
- Mejía, N., Peña, D., & Barragán, M. (2007). Evaluación de la corrosión por picado de un acero AISI SAE 1020 en un fluido de pozo sintético mediante ruido electroquímico. In *Fuentes, el reventón energético: Vol. 5 No. 2* (pp. 27–31).
- Microscopio MEB – Microbiología y metalurgia. (28 de abril de 2021). Microscopía electrónica de barrido (SEM) – Universidade de Vigo. [Video]. Youtube. <https://www.youtube.com/watch?v=4fBAfnKNisA>.
- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel*, 157, 219–231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.065>
- NACE. (2016). Corrosión, el mal de la industria petrolera. *EONCOAT*. <https://eoncoat.com/wp-content/uploads/2016/09/1466095329-3652.pdf>.
- Nares, H.R., Schacht-Hernandez, P., Cabrera-Reyes, M.C., Ramirez-Garnica, M., & O. Cazarez-Candia. (2006). "Upgrading of Heavy Crude Oil with Supported and Unsupported Transition Metals." doi: <https://doi.org/10.2118/2006-060>.
- Núñez-Méndez, K. S., Salas-Chia, L. M., Molina V, D., Muñoz, S. F., León, P. A., & León, A. Y. (2021). Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil. *Energy and Fuels*, 35(6), 5231–5240. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04142>.
- OIL CHANNEL. 17 de octubre de 2019, ¿por qué apostarle al recobro mejorado?. <https://www.oilchannel.tv/noticias/por-que-apostarle-al-recobro-mejorado>.

- Pessu, F., Barker, R., Chang, F., Chen, T., & Neville, A. (2021). Iron sulphide formation and interaction with corrosion inhibitor in H₂S-containing environments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109152>.
- Ruíz Cañas, M. C., Bottia Ramirez, H., & Muñoz Navarro, S. F. (2014). CINÉTICA DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN SITU: UNA DISCUSIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS. *El Reventón Energético*, 12(1), 5/16. Obtenido de <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/4279>.
- Salas Chía, L. M., & Núñez Méndez, K. S. (2020). Efecto de la Concentración de Catalizador Sobre la Acuatermolisis catalítica en procesos de inyección continua de vapor. Bucaramanga.
- Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica). *Revista Tecnología En Marcha*, 28(3), 127. <https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2417>.
- Santillán, M. (2016). Estudio comparativo de la corrosión asistida por flujo de los aceros API 5L X70 Nueva Generación y un API 5L X70 Tradicional en el Tanque separador Horizontal. [Tesis de pregrado]. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. <https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/18100/1/25-1-16862.pdf>.
- Silva Cárdenas, L. N. (2016). *ANÁLISIS DE LA VIABILIDAD TÉCNICO-FINANCIERA DE UN PROCESO DE RECOBRO QUÍMICO ÁLCALI-SURFACTANTE-POLÍMERO (ASP) EN EL CAMPO LA CIRA-INFANTAS*. <https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/94/1/5101348-2016-2-IP.pdf>.
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2006). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. In *McGraw-Hill* (Cuarta Edi, Vol. 4). McGraw-Hill. <http://marefateadyan.nashriyat.ir/node/150>.
- Kanukuntla, V. (2008). Formation of Sulfide Scales and Their Role in Naphthenic Acid Corrosion of Steels [Master's thesis, Ohio University]. OhioLINK Electronic Theses and Dissertations Center. http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=ohiou1199733762.
- Yi, Y., Li, S., Ding, F., & Yu, H. (2009). Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. *Petroleum Science*, 6(2), 194–200. <https://doi.org/10.1007/s12182-009-0031-y>.

Zhang, Z., Barrufet, M. A., Lane, R. H., & Mamora, D. D. (2012). Experimental Study of In-Situ Upgrading for Heavy Oil Using Hydrogen Donors and Catalyst Under Steam Injection Condition. <https://doi.org/10.2118/157981-ms>.

Apéndices

Apéndice A. Técnicas de caracterización

A continuación, se describe el principio básico de las técnicas de caracterización ejecutadas en el desarrollo experimental.

✓ **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)**

Es una técnica de caracterización que permite conocer las características más detalladas de un material: su estructura cristalina, porosidad, morfología superficial y hasta su composición química. El SEM-EDS funciona de manera análoga a un microscopio, permitiendo aumentar y tener una resolución superior con la ayuda de un haz de electrones, que se genera en la parte superior de la columna en un filamento, posteriormente ese haz de electrones es deflactado a través de unas lentes magnéticas hasta que llega a la parte de la muestra ubicada en un porta-muestras que se encuentra dentro de la cámara (Microscopio MEB – Microbiología y Metalurgia, 2021).

Se continúa a hacer la extracción de vacío por medio de bombas difusoras eliminando la mayor parte de aire; con ayuda de la bomba turbo molecular se extraen las moléculas restantes de aire y luego, se procede a encender el haz de electrones para ver la muestra, la cual es tomada punto a punto. Cabe recalcar que cuando la muestra no es conductora, se procede a una preparación especial. La muestra se recubre con una capa de oro o carbono con ayuda del evaporador, se hace vacío y se coloca alto voltaje para que se pueda desprender el oro o carbono de la lámina. Luego de hacer el recubrimiento de las muestras se procede a ponerlo en la cámara del SEM (Microscopio MEB – Microbiología y Metalurgia, 2021).

✓ **Difracción de Rayos X (DRX)**

Para identificar la estructura cristalina de las muestras se realiza el ensayo de Difracción de rayos X. En primera instancia se tiene la muestra que se requiere investigar junto a la fuente de

rayos X y el detector que revelar el resultado del ensayo. El haz de rayos X interactúa con la muestra, dependiendo de la estructura cristalina se revela el fenómeno de difracción en ángulos definidos y típicos para dicha estructura, con el fin de poder medir el fenómeno de difracción se tiene que filtrar el haz de rayos X de tal forma que se usa solamente la longitud de onda del espectro de mayor intensidad. Adicionalmente, se forma y enfoca el haz mediante rendijas ópticas (Grieseler, 2020).

La interacción de rayos X con los planos cristalinos se describe mediante la ley de Bragg. Si los átomos se encuentran ordenados en planos cristalinos y esos planos tienen una distancia claramente definida, un haz de rayos X con una única longitud de onda, que interactúa con los electrones de dichos átomos, puede producir difracción. Esta difracción se realiza solo en ángulos claramente definidos que dependen de la distancia entre los planos cristalinos. La ley de Bragg define esta conexión entre la distancia de planos y el ángulo de la siguiente manera: la distancia entre planos es igual a un múltiplo de la longitud de onda del haz de rayos x dividido entre dos veces el seno del ángulo de incidencia (Grieseler, 2020).

Apéndice B. Descripción equipos de laboratorio

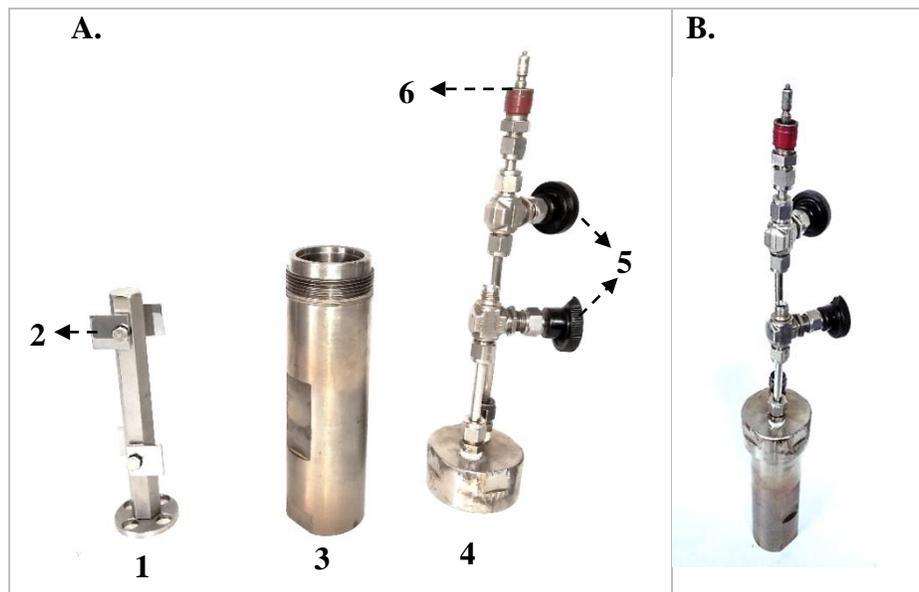
✓ Reactor tipo batch

El reactor tipo batch es un sistema cerrado, con una capacidad de aproximadamente 168 cm³, un diámetro interno de 3.8 cm, compuesto por un envase cilíndrico de 1,278.65 g que contiene una base para el soporte de los cupones. Los cupones utilizados para los ensayos acompañados de su base poseen un peso de aproximadamente 315.81 g y una tapa con roscado interno de 790.64 g, para un peso total del reactor de 2,385.1 g. La unión entre el cilindro y la tapa cuenta con un sello de grafito y la rosca del cilindro es lubricada previo a la realización de la prueba con un antiadherente de cobre y grafito suspendidos en una grasa de alta calidad, con el propósito de

garantizar el adecuado sellado ante las altas presiones y temperaturas a la que es sometido. El reactor cuenta con una válvula en la parte superior para el ensamble con otros sistemas del equipo: presurización y agitación mecánica. En la figura 15 se ilustra el reactor.

Figura 15

Reactor tipo batch



Descripción de la figura. La figura A ilustra las partes del reactor tipo batch: (1) base cuponera, (2) cupones gravimétricos, (3) Recipiente cilíndrico, (4) Tapa con roscado interno y sello, (5) llaves de cierre, (6) válvula de ensamble y la figura B. El montaje del reactor.

✓ **Baño térmico**

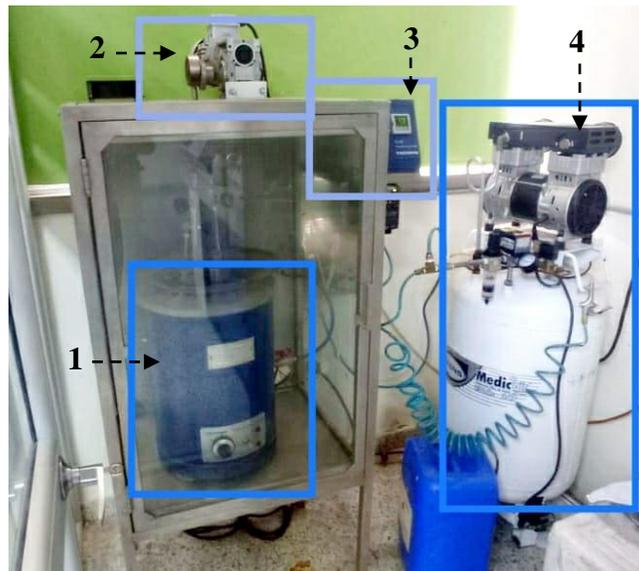
Al inicio de la prueba, el reactor es inmerso en el sistema térmico que se compone por un baño de arena de óxido de aluminio (Al_2O_3), y de acuerdo a su conductividad térmica funciona como medio de transferencia de energía. En la parte inferior del recipiente existen resistencias eléctricas que calientan el óxido de aluminio hasta alcanzar la temperatura deseada. Adicionalmente, cuenta con una conexión a través de la cual se suministra aire en el interior del recipiente desde el

compresor generando un lecho fluidizado de óxido de aluminio. En la parte superior se encuentra un sistema mecánico, compuesto por una biela anclada a un rotor, la cual permite la agitación mecánica al reactor.

El equipo es automatizado a través de un tablero de control donde se pueden establecer y modificar los valores de temperatura, revoluciones de agitación y el flujo de aire suministrado. A su vez, es asistido con un ventilador para evitar su recalentamiento, tuberías de conexión y válvulas para una correcta manipulación. En la figura 16 se puede visualizar el equipo y sus componentes descritos anteriormente.

Figura 16

Baño térmico



Descripción de la figura. Baño térmico (1) Contenedor con arena de óxido de aluminio (Al_2O_3) y resistencias eléctricas, (2) Sistema mecánico, (3) tablero de control y (4) compresor.

✓ Balanza OHAUS

El dispositivo utilizado para medir el peso de los cupones gravimétricos con el fin de aplicar la norma ASTM-G1-03 es una balanza de precisión de cinco decimales marca OHAUS serie

Discovery construida con base en acero y cristal, resistente tanto a la corrosión como a las perturbaciones estáticas. La figura 17 muestra una fotografía del equipo.

Figura 17

Balanza OHAUS



✓ **Pulidora Metoserv 3000 de Buehler 500rpm**

Se trata de un equipo bastante preciso y confiable para distintas aplicaciones de análisis microestructural. Su diseño permite operaciones de desbaste y pulido manual y semiautomáticas cuando se incluye un cabezal de potencia. La velocidad puede variar entre 50 y 500 rpm.

Figura 18

Pulidora Metoserv 3000 de Buehler



✓ **Calefactor agitador magnético RH Basic 2 de IKAMAG®**

La placa calefactora con agitador magnético de IKAMAG es un equipo que cuenta con un motor de arranque suave que evita la salpicadura de las muestras. El equipo produce un fuerte campo

magnético que crea velocidades entre 50 y 200 revoluciones por minuto. La placa está construida en acero inoxidable y puede calentarse rápidamente hasta una temperatura de 320 grados Celsius.

Figura 19

Placa calefactora con agitador magnético RH Basic 2 de IKAMAG®



✓ Centrifuga Hettich Universal 320 R

Es un equipo de centrifuga Hettich Universal 320 R de mesa con dimensiones: 257 mm de alto, 366 mm de ancho y 430 mm de fondo, un peso de 25 Kg, alcanza una velocidad máxima de 15,000 revoluciones por minuto y cuenta con una capacidad máxima de cuatro tubos de 100 ml c/u. Cuando la prueba finaliza es necesario separar las fases de agua – crudo, para su posterior análisis y caracterización en otras investigaciones.

Figura 20

Equipo de centrifuga Hettich Universal 320R



Apéndice C. Determinación de las condiciones de estudio

Debido a la recopilación de la información de estudios anteriores expuestos en la tabla 9 del Anexo E de las variables empleadas en pruebas ejecutadas en campo al proceso de acuatermolisis catalítica, se establece las condiciones operacionales del estudio mostradas en dos etapas que se explicarán más adelante en el desarrollo experimental, éstas condiciones se describen en la tabla 6.

Tabla 6

Condiciones operacionales del estudio de investigación.

Prueba	Temperatura (°C)	Presión (Psi)	Tiempo (h)	Catalizador	Tipo de crudo
Etapa 1	270	880	69	Naftenato de Hierro	A
					B
					C
Etapa 2	270	880	5-33-69-120	Naftenato de Hierro	A

Nota. Esta tabla muestra las condiciones operacionales aplicadas al estudio de investigación para cada etapa.

Con el objetivo de evaluar la cinética de corrosión del acero API P110 al aplicar los procesos de acuatermolisis convencional y catalítica en la etapa 2 se eligió un rango de tiempo de 5-120h y se dispuso la selección del crudo A, debido a que es un crudo prospecto para la zona del Magdalena medio, región donde se realiza en la actualidad el proceso de inyección de vapor, además de que el crudo fue seleccionado en un proyecto llevado a cabo con anterioridad perteneciente a la Asociación Nacional de Hidrocarburos (ANH) con el fin de ser estudiado.

El desarrollo de los objetivos se realizó en el laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) ubicado en el parque tecnológico de Guatiguará.

✓ **Selección de los crudos de estudio y tipo de catalizador**

Para las evaluaciones experimentales de la presente investigación se seleccionaron tres crudos pesados del territorio colombiano con diferente naturaleza pertenecientes a las cuencas mencionadas con anterioridad. Estos crudos fueron denominados A, B y C respectivamente, el catalizador naftenato de hierro y agua desionizada fueron utilizados para realizar el proceso de acuatermolisis catalítica. Adicionalmente, utilizando los protocolos necesarios para la limpieza del equipo y cupones se manipularon agentes limpiadores como la acetona. En la tabla 7 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas de los crudos seleccionados.

Tabla 7

Caracterización de los diferentes tipos de crudos.

TIPO DE CRUDO	° API	μ - Viscosidad	Azufre
		(cP)	(%wt)
A	12.8	88,5	1.35
B	10	150	3.25
C	13.7	100	2.32

La concentración del catalizador fue de 1,666.7 ppm (0.15 %wt) en relación con la masa de crudo usada durante la prueba. Teniendo en cuenta la concentración del ion metálico de hierro, 1,666.7 ppm de catalizador representan 100 ppm del ion metálico en específico. En la tabla 8 se describe algunas características del precursor seleccionado.

Tabla 8

Descripción del catalizador utilizado en la evaluación experimental.

Catalizador	Naturaleza	Tipo de catálisis	Densidad (g/cc)	Concentración ion metálico (wt%)
Naftenato de hierro	Liposoluble	Catálisis homogénea	0,86632	6

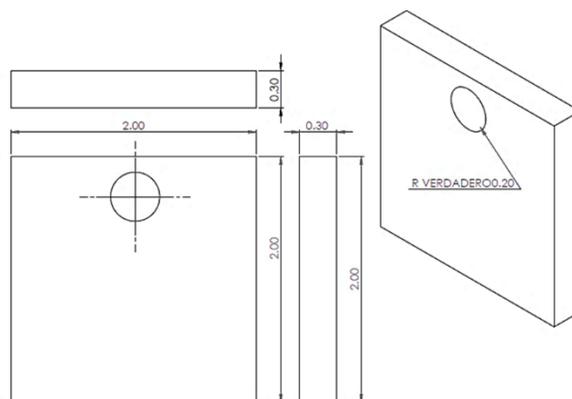
Nota. La información fue obtenida de la ficha técnica de la empresa fabricante STREM CHEMICALS, INC. y mediciones directas de las propiedades en el laboratorio.

✓ Preparación de los cupones o muestras

Para el desarrollo de las pruebas se utilizaron cupones gravimétricos maquinados a partir de un acero API SPEC 5CT P110, con un área superficial aproximada de 10.27 cm², dimensiones: 2 cm de largo, 2 cm de ancho, 0.3 cm de espesor y una perforación de 0.4 cm de diámetro como se puede observar en la figura 21.

Figura 21

Diseño del cupón gravimétrico acero al carbono API P110



Estos cupones se prepararon como lo indica la norma ASTM G1-03 con el fin de garantizar un adecuado acabado superficial antes de estar en contacto con la fracción pesada de crudo y al ser

expuestos a la caracterización. Todos los experimentos se llevaron a cabo en cupones con el propósito de observar los cambios presentados en ellos por efecto del proceso de acuatermólisis catalítica.

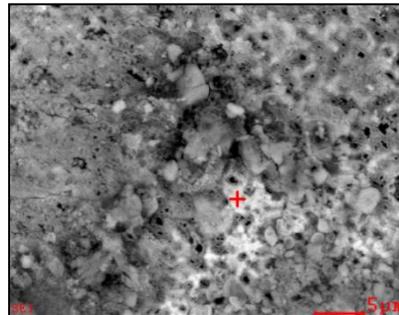
Apéndice D. Caracterización metalográfica

A continuación, se visualiza los resultados obtenidos al aplicar la espectroscopia de energía dispersa sobre la superficie del acero API P110 en contacto con el electrolito y vapor, al aplicar el proceso de acuatermólisis convencional y catalítica.

Figura 22

Composición química sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase líquida y en condiciones de acuatermólisis convencional

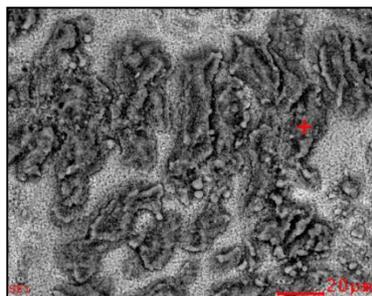
Element	Wt%	At%
CK	05.93	15.00
OK	24.60	46.73
SiK	00.56	00.60
SK	00.41	00.39
MnK	00.84	00.47
FeK	67.66	36.81
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	02.42	08.31
OK	10.65	27.45
MnK	01.23	00.92
FeK	85.71	63.32
Matrix	Correction	ZAF

Figura 23

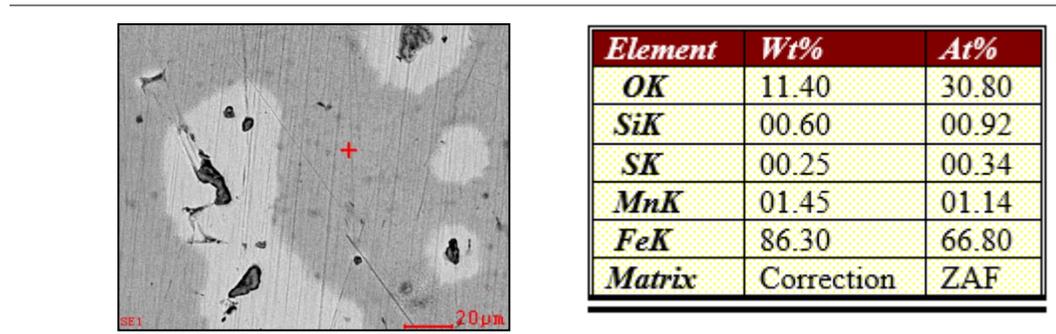
Composición química sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase líquida y en condiciones de acuatermólisis catalítica



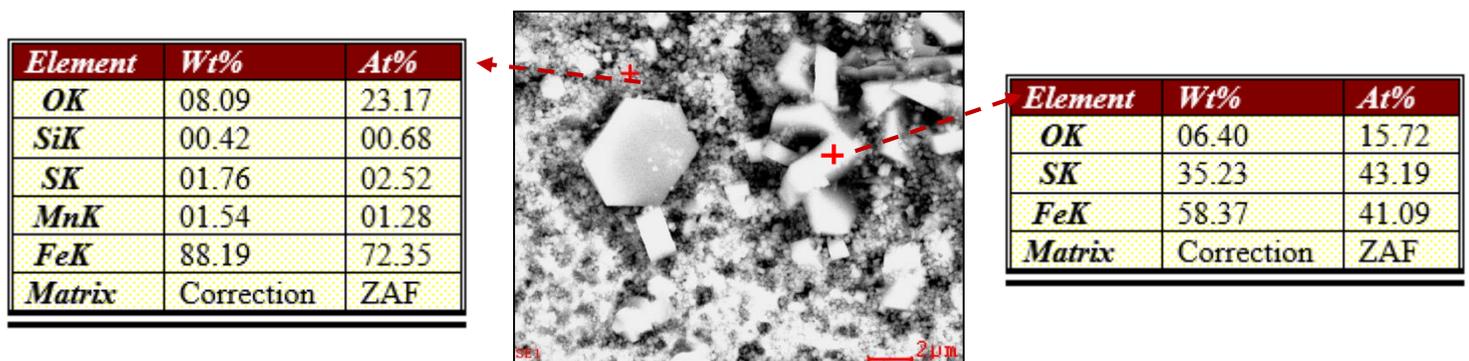
Element	Wt%	At%
CK	02.33	06.61
OK	21.86	46.56
NaK	00.11	00.16
SiK	00.58	00.70
SK	00.26	00.28
CrK	00.23	00.15
MnK	01.18	00.73
FeK	73.45	44.82
Matrix	Correction	ZAF

Figura 24

Composición química sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase gaseosa y en condiciones de acuatermolisis convencional

**Figura 25**

Composición química sección longitudinal de un Acero API P110 en contacto con la fase gaseosa y en condiciones de acuatermolisis catalítica



En las figuras 26 y 27 se observan los difractogramas del acero al carbono API P110 al estar en contacto con las fases líquida y vapor, expuestos a ambientes de acuatermolisis convencional y catalítica.

Figura 26 Difractogramas de la capa formada sobre el acero en fase líquida para acuatermolisis (A) convencional y (B) catalítica

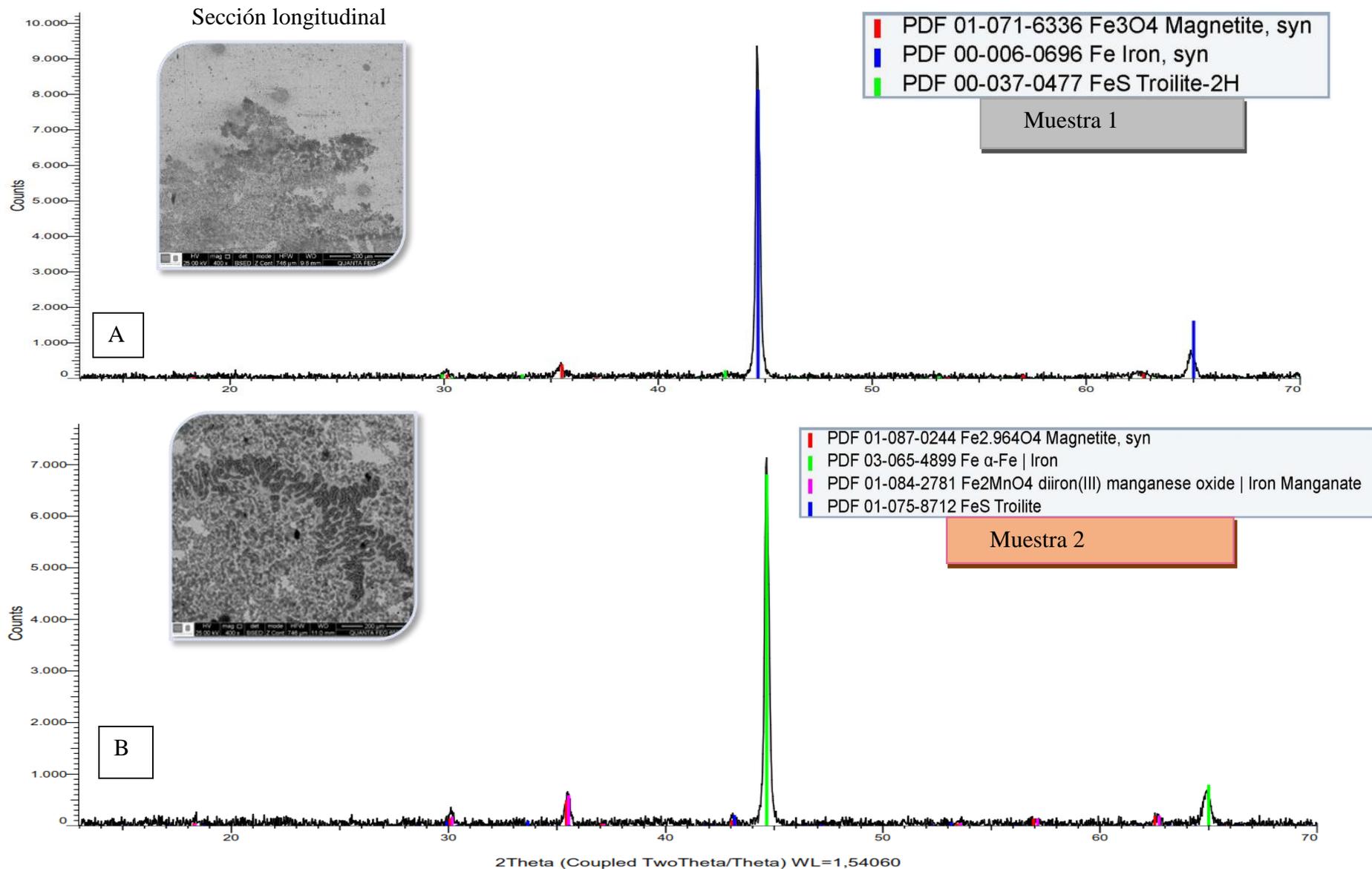
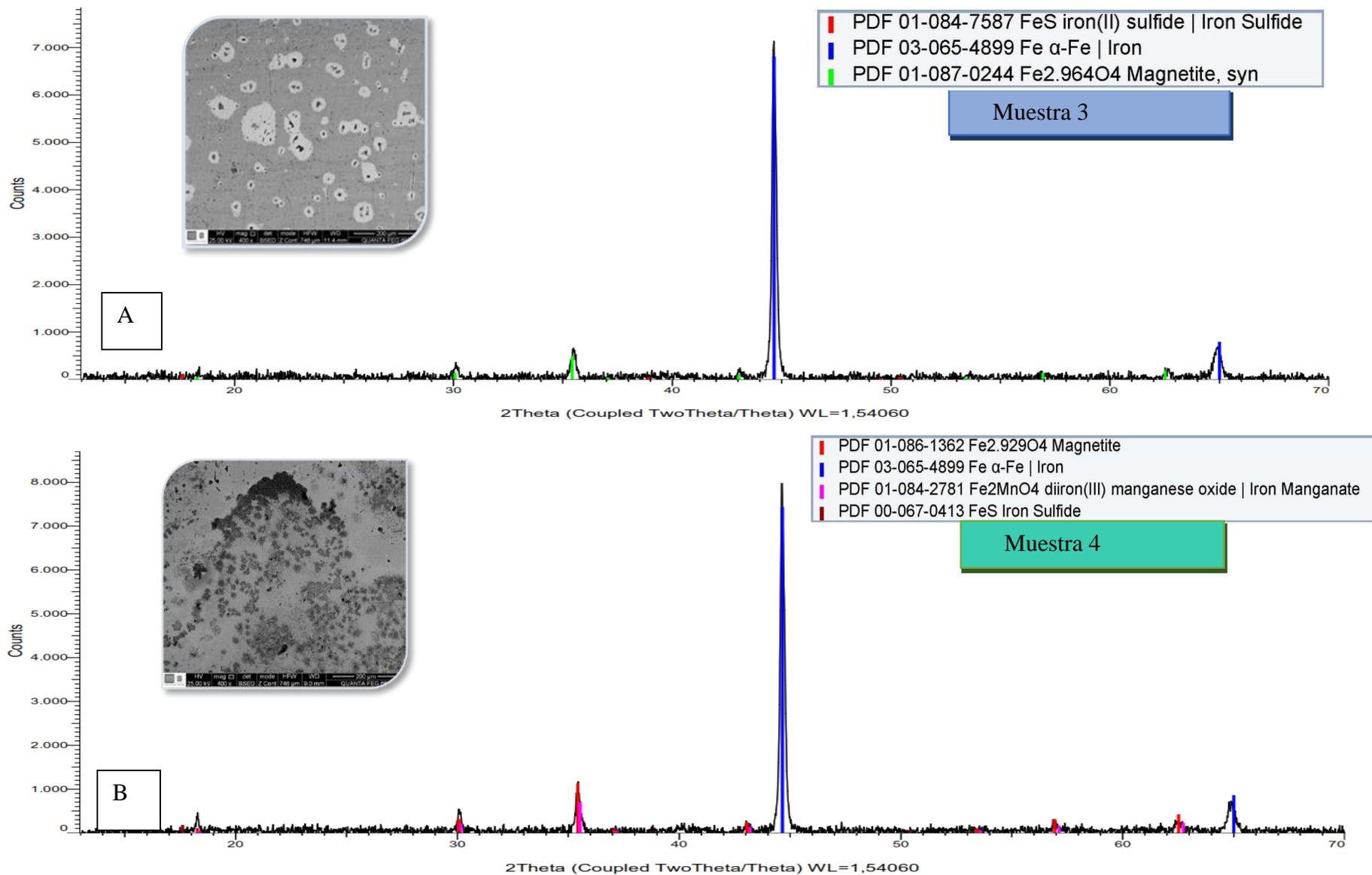


Figura 27 Difractogramas de la capa formada sobre el acero en fase vapor para acuatermólisis (A) convencional y (B) catalítica



Apéndice E. Revisión bibliográfica

Tabla 9 Recopilación de los trabajos de investigación de pruebas de acuatermolisis catalítica

Autor	Crudo	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Catalizador	Concentración [wt%]	Equipo
(Hyne, 1986)	Athabasca (CA), Lagunillas (VE)	200 – 300	0 - 840	Aluminio, Vanadio, Cromo, Manganeso, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre, Zinc	0,1	Recipiente
(Rivas, Campos, & Borges, 1988b)	Cerro Negro (VE), Hamaca (VE)	240	72 - 480	Níquel	0,0012 – 0,015	Recipiente, Desplazamiento
(Hoffmann, Steinfatt, & Strohschein , 1995)	-	250 - 320	70 - 530	-	-	Recipiente
(Belgrave, Moore, & Ursenbach, 1997)	Athabasca (CA), North Bodo (CA), Frisco Countess (CA)	360 - 420	1 - 48	-	-	Recipiente
(Thimm, 2000)	Athabasca (CA)	-	-	-	-	Recipiente
(Zhong et al., 2003)	Liaohe (CN)	160 – 260	24 - 240	Hierro, Cobalto, Molibdeno, Zinc, Níquel, Aluminio, Manganeso, Cobre	0,001 – 0,2	Recipiente
(Fan, 2003)	Shuguang (CN), Huanxiling (CN)	240	24	Minerales	0,1	Recipiente

(Fan, Zhang, & Lin, 2004)	Liaohe (CN)	160 – 280	12 – 48	Minerales	0,1	Recipiente
(V. Lamoureux-Var & Lorant, 2005)	Athabasca (CA)	240 – 320	24 – 203	-	-	Recipiente
(Jiang et al., 2005)	Liaohe (CN), Shengli (CN)	160 – 260	24 – 240	Zinc, Cobre, Hierro, Cobalto, Molibdeno, Niquel	0,02	Recipiente
(Wen, Zhao, Liu, & Hu, 2007)	Liaohe (CN)	240	24	Molibdeno	0,5	Recipiente
(Bennion, Ma, Thomas, & Romanova, 2007)	-	200 – 350	72 – 720	-	-	Recipiente, Desplazamiento
(Nares et al., 2007)	Golfo de México (MX)	350	24 – 72	Hierro, Molibdeno , Tungsteno, Fosforo	0,01 – 0,12	Recipiente, Desplazamiento
(Mohammad & Mamora, 2008)	Jobo (VE)	273	-	Hierro	0,05 – 0,15	Desplazamiento
(Hassanzadeh et al., 2009)	Alberta (CA)	320 – 380	3 – 70	Niquel, Tungsteno, Molibdeno	-	Recipiente
(Barrios Goicetty, 2010)	Faja Orinoco (VE)	225 – 275	6	-	-	Recipiente
(Wu et al., 2010)	Shengli (CN)	200	24	Molibdeno, Hierro	0,002	Recipiente
(Wang et al., 2010)	DF32005	200	24	Molibdeno, Hierro	0,002	Recipiente
(XU & PU, 2011)	Shengli (CN)	200	24	XDAG-2	-	Recipiente, Desplazamiento

(Hashemi & Pereira, 2011)	Athabasca (CA)	245 - 350	24 – 120	Molibdeno, Tungsteno, Níquel	0,072 – 0,408	Desplazamiento
(Zhang, Barrufet, Lane, & Mamora, 2012)	Jobo (VE)	250 – 300	24 – 72	Hierro	0,009	Recipiente
(Chao et al., 2012)	Shengli (CN)	200 – 280	6 - 72	Cobre	0,001 – 0,003	Recipiente
(Hamedi Shokrlu & Babadagli, 2013)	-	300	6 - 36	Níquel	0,0088 – 0,01	Recipiente, Desplazamiento
(Zeng et al., 2013)	Canadá	150 – 325	24	-	-	Recipiente
(Violaine Lamoureux-Var & Barroux, 2013)	Athabasca (CA)	240 – 320	24 - 203	-	-	Recipiente
(Lizcano, 2014)	-	242 – 246	-	-	-	Recipiente
(Hendraningrat et al., 2014)	Athabasca (CA)	160 – 240	4 – 12	Cobre, Hierro, Zinc, Níquel	0,008	Recipiente
(Hamedi Shokrlu & Babadagli, 2014)	-	240 – 300	24 – 120	Níquel	-	Recipiente, Desplazamiento
(Montgomery, Sephton, Watson, & Zeng, 2014)	Alaska (US)	225 – 275	24	-	-	Recipiente
(Olvera et al., 2014)	UTSIL (MX)	200	24	Níquel, Molibdeno, Tungsteno, Hierro, Cromo, Carbono	0,009	Recipiente
(Farooqui, Babadagli, & Li, 2015)	Alberta (CA)	200	-	Níquel	0,01	Desplazamiento

(Galukhin, Erokhin, Gerasimov, Eskin, & Nurgaliev, 2015)	Ashal'cha (RU)	200	6	Hierro	0,004	Recipiente
(Butron, Bryan, Yu, & Kantzas, 2015)	Grand Rapids (CA), McMurray(CA), Grosmont (CA)	180 – 240	137 – 400	-	-	Desplazamiento
(Hao et al., 2015)	Yumen (CN)	180	24	Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre, Zinc	0,005	Recipiente
(Liu et al., 2015)	Shengli (CN)	120 – 180	12 – 72	Sílice	0,005	Recipiente
(Chavez-Morales & Pereira-Almao, 2016)	Golfo de México (MX)	180 – 320	24	Níquel, Tungsteno, Molibdeno	-	Desplazamiento
(Shuwa et al., 2016)	Omani (OM)	280 – 300	24	Níquel, Cobalto, Molibdeno	0,01 – 0,2	Recipiente
(Li, Chen, An, & Chen, 2016)	Shengli (CN)	240	24	Cobre	0,002	Recipiente
(Yusuf, Al-Hajri, Al-Waheibi, & Jibril, 2016a)	Omani (OM)	212 – 304	39 – 50	Níquel, Molibdeno	0 -0,01	Recipiente
(Kudryashov et al., 2017)	JSC Zarubezhneft (RU)	160 – 250	6	Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre	0,002	Recipiente
(Liang et al., 2017)	Athabasca (CA)	212 – 350	24 – 240	-	-	Recipiente
(Hou et al., 2017)	Liaohe (CN)	240	24	Níquel	0,002	Recipiente
(Xu, Ayala-Orozco, & Wong, 2018)	Peace River (US)	280	36	Hierro	-	Recipiente

(Yi et al., 2018)	Mexicano (MX)	270	62	Níquel	0,0005 – 0,005	Recipiente
(Sitnov et al., 2018)	Ashal'cha (RU)	250	10	Níquel, Hierro	0,022	Recipiente
(Lin et al., 2018)	Xinjang (CN)	280	6	Hierro, Minerales, Zeolita	0,0476	Recipiente
(Foss et al., 2018)	Ashal'cha (RU)	250 – 350	5	Hierro, Níquel	-	Recipiente
(León Naranjo et al., 2018)	Colombiano (CO)	270	62	Hierro, Níquel, Molibdeno	0,06	Recipiente

Nota: Datos fueron obtenidos por recopilación de los trabajos de investigación de pruebas de acuatermolisis catalítica. Tomado de:
(Núñez-Méndez et al, 2021)