Evaluación de los efectos de las variables temperatura y presión en el comportamiento corrosivo del acero API N-80 bajo la aplicación de la técnica inyección vapor-flue gas mediante software de simulación

Luis Fernando Santos Cano

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero de Petróleos Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Metalúrgico

Julián Andrés Moreno Cainaba

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero de Petróleos

Director

Samuel Fernando Muñoz Navarro - Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Codirector (es) Darío Yesid Peña Ballesteros - Doctor en Corrosión Juan Carlos Orozco Agamez - Magíster en Ingeniería Química Caterine Ariza Quiroga - Ingeniera de Petróleos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios, por todas las oportunidades y bendiciones que ha derramado sobre mí durante estos años. Todo lo ha dispuesto en el momento oportuno.

Dedico especialmente este logro a mis padres Luis Francisco Santos y Alba Lucía Cano, por su apoyo, motivación, enseñanzas y confianza a lo largo de este proceso. Gracias por siempre incentivarme a dar lo mejor de mí. Ha sido por y para ustedes.

A mi hermana, Angie Daniela Santos, con quién he compartido y aprendido durante toda mi vida, y lo que nos falta hermanita. Siempre contarás conmigo.

A mi familia, tíos, tías, primos y demás familiares que han contribuido de gran manera a mi crecimiento personal y profesional. También a quiénes no están y se fueron de este mundo con la ilusión de verme alcanzar este logro

A mi compañero de tesis, Julián Andrés Moreno, su compromiso y disciplina lo llevarán lejos. Dios nos tiene para grandes cosas y esto solo es el comienzo

A mis amigos de la universidad, especialmente a quiénes me han acompañado desde el introductorio: Iván Giraldo, Leonardo Melo, Angie Suárez, Yurle Mejía, Karen Bonilla, Jorge Vesga y Camilo Hernández. Son tantas las personas con quienes compartí a lo largo de esta inolvidable experiencia, las anécdotas e historias perdurarán por siempre.

A Juan Carlos Orozco y Caterine Ariza Quiroga, por su orientación, guía, apoyo y amistad durante esta etapa de mi vida.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería de Petróleos, a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, a sus directivos, docentes y personal administrativo, por permitirme materializar este sueño.

Luis Fernando Santos Cano

Dedicatoria

A Dios por permitirme crecer y aprender en este camino tan hermoso que es la vida.

A mis padres, Francisco y Nancy, sus vidas son el ejemplo más grande que he podido tener, gracias por estar en mis alegrías y tristezas, por su apoyo incondicional a mis proyectos, por cada sonrisa y abrazo compartidos. Sin ustedes no estaría hoy aquí.

A mis hermanos, Germán y Natalia, quienes han sido una parte fundamental en mi vida. Saben que siempre podrán contar conmigo.

Y a toda mi familia, porque siempre han estado para brindarme su buena energía.

A Ronnie, Isma, Karen, Camila, Gloria y Mitch porque hicieron de Oklahoma mi hogar y me permitieron aprender tantas cosas de la vida.

A mi compañero de tesis Luis Fernando Santos, gracias por su amistad, por su ejemplo de constancia y todo su apoyo.

A mis amigos de la universidad, Alvaro, Cristian C, Jhonathan, Elisa, Diego, Christian, Jhon, Carlos, Laura, Edwin, Jhann, Emmanuel. Gracias por su apoyo a lo largo de este camino. Por su mano amiga siempre y los buenos recuerdos que creamos juntos. Son innumerables las personas con quienes compartí en este proceso, siempre estarán en mi corazón.

A Juan Carlos Orozco y Caterine Ariza Quiroga, porque su apoyo y amistad fue fundamental en nuestro trabajo, gracias por enseñarnos a través de su ejemplo.

A SPWLA UIS por haber sido un equipo que me permitió crecer personal y profesionalmente.

A la Universidad Industrial de Santander, por cada oportunidad y momento vivido en esta etapa y a la Escuela de Ingeniería de Petróleos por todo su acompañamiento en mi formación integral como profesional.

Julián Andrés Moreno Cainaba

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan sus agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander, la Escuela de Ingeniería de Petróleos y la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
- El Grupo de Investigación de Recobro Mejorado, a nuestro director el Magíster Samuel Fernando Muñoz Navarro y nuestra codirectora la Ingeniera Caterine Ariza.
- El Grupo de Investigaciones en Corrosión y nuestros codirectores, el Doctor Darío Yesid Peña y el Magíster Juan Carlos Orozco.
- La Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) y al Ministerio de Ciencias por el apoyo financiero brindado en el desarrollo del trabajo de investigación bajo el contrato No. 364-2018.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Objetivos	
1.1. Objetivo General	
1.2. Objetivos Específicos	
2. Marco Teórico	
2.1. Proceso de inyección de vapor	
2.2. Generalidades del acero API N-80	
2.3. Corrosión en la Industria del Petróleo	
2.4. Descripción del Software HSC Chemistry	
2.5. Parámetros que afectan la corrosión	24
3. Metodología	
3.1. Revisión bibliográfica	25
3.2. Descripción de la atmósfera de estudio	
3.2.1. Composición química del acero API N-80 utilizada en el estudio	
3.2.2. Composición de la corriente de alimentación	
3.2.3. Determinación de las condiciones de operación	
3.3. Etapa de Simulación / Estudio Termodinámico	
3.3.1. Construcción del diagrama de Pourbaix	
3.3.2. Construcción del diagrama de Ellingham	
3.3.3. Construcción del diagrama de equilibrio	
3.4. Análisis de los mecanismos de reacción para los escenarios planteados	

4. Resultados y discusión
4.1. Determinación de los productos teóricos de corrosión
4.1.1. Diagrama de Pourbaix
4.1.2. Diagrama de Ellingham
4.1.3. Diagrama de equilibrio
4.1.4. Análisis para el escenario de inyección de vapor
4.2. Efecto de la temperatura y presión sobre las cantidades formadas en equilibrio
4.2.1. Efecto de la temperatura y presión sobre las cantidades formadas en equilibrio de Fe ₂ O ₃ 37
4.2.2. Efecto de la temperatura y presión sobre las cantidades formadas en equilibrio de Fe ₃ O ₄ 38
4.2.3. Efecto de la temperatura y presión sobre las cantidades formadas en equilibrio de FeCO ₃ 39
4.2.4. Análisis del efecto de las variables temperatura y presión
4.3. Efecto de la presencia de oxígeno molecular en la corriente de vapor-flue gas 42
4.3.1. Efecto de la presencia de O ₂ en la corriente de vapor-flue gas sobre el Fe ₂ O ₃ 43
4.3.2. Efecto de la presencia de O_2 en la corriente de vapor-flue gas sobre el Fe ₃ O ₄ 44
4.3.3. Efecto de la presencia de O_2 en la corriente de vapor-flue gas sobre el FeCO ₃ 45
4.3.4. Efecto de la presencia de O_2 en la corriente de vapor-flue gas sobre el MnCO ₃ y MnO ₂ 46
4.4. Análisis de los mecanismos de reacción para los escenarios planteados
4.4.1. Mecanismos de reacción propuestos para ambientes de vapor-flue gas sin O ₂ 48
4.4.2. Mecanismos de reacción propuestos para ambientes de vapor-flue gas con O ₂ 49
5. Conclusiones
6. Recomendaciones
Referencias Bibliográficas
Apéndices

Lista de Tablas

Tabla 1. Composición química nominal del acero grado API N-80
Tabla 2. Composición química del acero grado API N-80 utilizada en el estudio
Tabla 3. Composición molar de CO ₂ y N ₂ en la corriente de flue gas
Tabla 4. Composición másica de la corriente de inyección vapor-flue gas
Tabla 5. Composición molar de la corriente de inyección para los escenarios planteados: sin
oxígeno y con oxígeno
Tabla 6. Condiciones de estudio para la determinación de los productos teóricos de corrosión sobre
el acero API N-80
Tabla 7. Productos teóricos de corrosión determinados a través del diagrama de Pourbaix 33
Tabla 8. Productos teóricos de corrosión obtenidos a partir de la eficiencia de remoción de O ₂ en
la corriente de vapor-flue gas

Lista de Figuras

Figura 1. Proceso de corrosión electroquímica
Figura 2. Tipos y fenómenos de corrosión
Figura 3. Diagrama de Pourbaix con el Hierro como elemento principal a 520 °F (270 °C) y 800
psia (55 bar)
Figura 4. Diagrama de Pourbaix con el Manganeso como elemento principal a 520 °F (270°C) y
800 psia (55 bar)
Figura 5. Diagrama de Pourbaix con el Carbono como elemento principal a 520 °F (270°C) y 800
psia (55 bar)
Figura 6. Diagrama de Ellingham para los compuestos formados en el sistema
Figura 7. Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una presión de 800
psia (55 bar) en un rango de temperaturas de 520-580 °F (270-300 °C)
Figura 8. Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una temperatura de
520 °F (270 °C) en un rango de presiones de 800-1100 psia (55-75 bar)
Figura 9. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₂ O ₃ con respecto a la presión
Figura 10. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₃ O ₄ con respecto a la presión
Figura 11. Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 con respecto a la presión
Figura 12. Análisis de los efectos de las variables temperatura y presión sobre las cantidades
formadas
Figura 13. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₂ O ₃ a 520 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂ 44

Figura 14. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₃ O ₄ a 520 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂ 45
Figura 15. Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 a 520 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂ 46
Figura 16. Variación en la cantidad en equilibrio de MnCO3 a 520 °F con respecto a la presión y
la eficiencia de remoción de O ₂ 47
Figura 17. Variación en la cantidad en equilibrio de MnO ₂ a 520 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂ 47
Figura 18. Diagrama de Pourbaix con el Hierro como elemento principal a 540 °F (280°C) y 950
psia (65 bar)
Figura 19. Diagrama de Pourbaix con el Hierro como elemento principal a 560 °F (290°C) y 1100
psia (75 bar)
Figura 20. Diagrama de Pourbaix con el Manganeso como elemento principal a 540 °F (280°C) y
950 psia (65 bar)
Figura 21. Diagrama de Pourbaix con el Manganeso como elemento principal a 560 °F (290°C) y
1100 psia (75 bar)
Figura 22. Diagrama de Pourbaix con el Carbono como elemento principal a 540 °F (280°C) y 950
psia (65 bar)
Figura 23. Diagrama de Pourbaix con el Carbono como elemento principal a 560 °F (290°C) y
1100 psia (75 bar)
Figura 24. Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una presión de 950
psia (65 bar) en un rango de temperaturas de 520-580 °F (270-300 °C) 61

Figura 25. Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una presión de 1100
psia (75 bar) en un rango de temperaturas de 520-580 °F (270-300 °C) 61
Figura 26. Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una temperatura de
540 °F (280 °C) en un rango de presiones de 800-1100 psia (55-75 bar)
Figura 27. Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una temperatura de
560 °F (290 °C) en un rango de presiones de 800-1100 psia (55-75 bar)
Figura 28. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₂ O ₃ con respecto a la presión
Figura 29. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₃ O ₄ con respecto a la presión 63
Figura 30 . Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 con respecto a la presión 64
Figura 31. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₂ O ₃ con respecto a la temperatura 65
Figura 32. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₃ O ₄ con respecto a la temperatura 65
Figura 33. Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 con respecto a la temperatura 66
Figura 34. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₂ O ₃ a 800 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 35. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₃ O ₄ a 800 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂ 67
Figura 36. Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 a 800 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 37. Variación en la cantidad en equilibrio de MnCO3 a 800 psia con respecto a la
temperatura y la eficiencia de remoción de O ₂ 68
Figura 38. Variación en la cantidad en equilibrio de MnO ₂ a 800 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂

Figura 39. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₂ O ₃ a 950 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 40. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₃ O ₄ a 950 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 41. Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 a 950 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 42. Variación en la cantidad en equilibrio de MnCO3 a 950 psia con respecto a la
temperatura y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 43. Variación en la cantidad en equilibrio de MnO_2 a 950 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 44. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₂ O ₃ a 1100 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 45. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₃ O ₄ a 1100 psia con respecto a la temperatura
y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 46. Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 a 1100 psia con respecto a la
temperatura y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 47. Variación en la cantidad en equilibrio de MnCO3 a 1100 psia con respecto a la
temperatura y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 48. Variación en la cantidad en equilibrio de MnO2 a 1100 psia con respecto a la
temperatura y la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 49. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₂ O ₃ a 540 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂

Figura 50. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₃ O ₄ a 540 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂
Figura 51. Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 a 540 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂
Figura 52. Variación en la cantidad en equilibrio de MnCO3 a 540 °F con respecto a la presión y
la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 53. Variación en la cantidad en equilibrio de MnO ₂ a 540 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂
Figura 54. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₂ O ₃ a 560 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂
Figura 55. Variación en la cantidad en equilibrio de Fe ₃ O ₄ a 560 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂
Figura 56. Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 a 560 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂
Figura 57. Variación en la cantidad en equilibrio de MnCO3 a 560 °F con respecto a la presión y
la eficiencia de remoción de O ₂
Figura 58. Variación en la cantidad en equilibrio de MnO ₂ a 560 °F con respecto a la presión y la
eficiencia de remoción de O ₂

Lista de Apéndices

Apéndice A. Diagramas de Pourbaix a 540 y 560 ° F (950 y 1100 psia respectivamente) 58
Apéndice B. Diagramas de equilibrio para el caso vapor-flue gas
Apéndice C. Variación en la cantidad en equilibrio respecto a la presión a temperatura constante
para el grupo de control
Apéndice D. Efecto de la temperatura para las cantidades formadas en equilibrio para el caso
vapor-flue gas
Apéndice E. Variación en la cantidad en equilibrio de los productos teóricos con respecto a la
presión/temperatura y la eficiencia de remoción de O2 para el caso vapor-flue gas

Resumen

Título: Evaluación de los efectos de las variables temperatura y presión en el comportamiento corrosivo del acero API N-80 bajo la aplicación de la técnica inyección vapor-flue gas mediante software de simulación^{*}

Autor: Julián Andrés Moreno Cainaba, Luis Fernando Santos Cano**

Palabras Clave: inyección de vapor, flue gas, corrosión, acero API N-80, cantidad en equilibrio,

simulación

Descripción:

La inyección de vapor y gases de combustión (flue gas) es una técnica de recobro mejorado que busca incrementar la recuperación de crudos pesados y extrapesados. Debido a la interacción entre los componentes de inyección y el material empleado en el transporte, usualmente aceros al carbono, se producen efectos corrosivos que deterioran la integridad del material.

Son múltiples las variables que afectan el proceso corrosivo, en este trabajo de investigación se revisó el impacto de las variables temperatura, presión y contenido de oxígeno, para un acero API N-80 bajo una atmósfera de vapor-flue-gas. Las condiciones de temperatura y presión consideradas se encontraban en el rango de 520-560 °F y 800 -1100 psia, respectivamente. El estudio del efecto del contenido de oxígeno consideró múltiples escenarios en función de la eficiencia de remoción de este componente en la corriente de inyección. Los productos teóricos de corrosión fueron determinados mediante los diagramas de Pourbaix, su espontaneidad de formación en el sistema se evaluó con los diagramas de Ellingham, y, los efectos de la temperatura, presión y contenido de oxígeno para los distintos escenarios se analizaron con los diagramas de equilibrio termodinámico.

Se encontró que los principales productos fueron óxidos de hierro (Fe₂O₃, Fe₃O₄) y carbonatos (FeCO₃, MnCO₃). Los resultados evidenciaron que la temperatura tuvo un mayor efecto en las cantidades de los compuestos formados en equilibrio en comparación al efecto de la presión, y, se determinó que para eficiencias de remoción de oxígeno de la corriente de inyección superiores al 95% se favorecía la formación de carbonatos, compuestos con características protectoras en el proceso corrosivo.

^{*} Trabajo de Grado

^{**} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Samuel Fernando Muñoz Navarro, Magíster en Hidrocarburos. Codirectores: Darío Yesid Peña Ballesteros, Doctor en Corrosión. Juan Carlos Orozco Agamez, Magíster en Ingeniería Química. Caterine Ariza Quiroga, Ingeniera de Petróleos.

Abstract

Title: Evaluation of the effects of temperature and pressure variables on the corrosive behavior of

API N-80 steel under the application of steam-flue gas injection technique using simulation software *

Author: Julián Andrés Moreno Cainaba, Luis Fernando Santos Cano **

Key Words: steam injection, flue gas, corrosion, API N-80 steel, equilibrium amount, simulation

Description:

Steam-flue gas injection is an enhanced oil recovery technique that seeks to increase the recovery of heavy and extra-heavy oils. Due to the interaction between the injection components and the material used in the transport, usually carbon steels, corrosive effects that deteriorate the materials integrity are produced.

There are multiple variables that affect the corrosive process, in this research work the impact of temperature, pressure and oxygen content for API N-80 steel under an atmosphere of steam-flue gas (carbon dioxide and nitrogen) was reviewed. The temperature and pressure conditions considered were in the range of 520 to 560 °F and 800 to 1100 psia, respectively. The study of the effect of oxygen content considered multiple scenarios as a function of the removal efficiency of this component in the injection stream. The theoretical corrosion products were determined using Pourbaix diagrams, their spontaneity of formation in the system was evaluated using Ellingham diagrams, and the effects of temperature, pressure and oxygen content for the different scenarios were studied using thermodynamic equilibrium diagrams.

The main products were found to be iron oxides (Fe₂O₃, Fe₃O₄) and carbonates (FeCO₃, MnCO₃). The results showed that temperature had a greater effect on the quantities of the compounds formed in equilibrium compared to the effect of pressure, and it was determined that for oxygen removal efficiencies of the injection stream higher than 95%, the formation of carbonates, compounds with protective characteristics in the corrosive process, was favored.

^{*} Degree Work

^{**} Physicochemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Samuel Fernando Muñoz Navarro, Magister in Hydrocarbons. Codirector: Darío Yesid Peña Ballesteros, Corrosion Doctor. Juan Carlos Orozco Agamez, Chemical Engineering Magister. Caterine Ariza Quiroga, Petroleum Engineer.

Introducción

Los yacimientos de crudo pesado y extrapesado han adquirido mayor importancia en los últimos años como consecuencia de una menor disponibilidad de crudos livianos y el aumento del consumo energético (Wang *et al.*, 2018). Por ello, surge la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que incrementen el factor de recobro en yacimientos de crudo pesado debido a las limitaciones en la producción de petróleo por técnicas convencionales (Zhou *et al.*, 2018).

Los métodos de recobro térmico contribuyen a la explotación de este tipo de yacimientos, donde la reducción de viscosidad actúa como el principal mecanismo de recuperación; el 40% de los proyectos de recobro mejorado corresponden a inyección de vapor, donde una de las técnicas más utilizadas a nivel mundial es la inyección cíclica de vapor (Cyclic Steam Stimulation, CSS), (Villaquirán *et al.*, 2017). Perez *et al.*, (2018), señalan que se han desarrollado tecnologías híbridas con el objetivo de mejorar el desempeño del recobro térmico; un ejemplo es la inyección de vapor y gases de combustión o flue gas, compuesto principalmente de gases como dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂), que surge como una alternativa para mantener la presión en el yacimiento y reducir la viscosidad del crudo (Wang *et al.*, 2017; Villaquirán *et al.*, 2017), además de contribuir a la reducción en las emisiones de CO₂ a la atmósfera (Zhang *et al.*, 2013).

De acuerdo con Villaquirán *et al.*, (2017), el efecto en el yacimiento de agregar flue gas a la corriente de vapor depende del gas predominante, si el dióxido de carbono (CO₂) alcanza la presión mínima de miscibilidad (PMM), este se disolverá en el crudo, siendo la única limitante la cantidad de gas inyectado, generando una reducción de la viscosidad; si por el contrario, el CO₂ no alcanza la PMM, tendrá un comportamiento inmiscible, donde habrá solubilidad de este componente en el crudo y se encontrará en función de la presión y la temperatura, y, como resultado se reducirá la

viscosidad e incrementará el volumen específico (hinchamiento del crudo). Por otra parte, el N_2 como componente predominante, contribuye al mantenimiento de la presión a nivel de yacimiento y puede actuar como aislante térmico dependiendo del esquema de inyección de los fluidos (Wang *et al.*, 2017).

Si bien este método puede incrementar el factor de recobro existen diferentes problemas asociados; uno de los principales radica en los efectos corrosivos que produce el deterioro de los materiales comúnmente empleados en el proceso de inyección, como los aceros al carbono, que son la mejor opción en términos de disponibilidad, propiedades y relación costo-beneficio (Souza *et al.*, 2020). La corrosión representa uno de los principales gastos en la industria del petróleo y gas; de acuerdo con Kausalya & Hazlina, (2020), el costo anual global estimado por corrosión es de \$1,372 billones de dólares, divididos en costos de tuberías/instalaciones de superficie (\$589 millones), costos de tubería en fondo de pozo (\$463 millones) y gastos de capital (\$320 millones).

Cuando este tipo de materiales son utilizados para el transporte de hidrocarburos se puede generar un ambiente hostil con agentes que aceleran el proceso de corrosión, como la presencia de dióxido de carbono (CO₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S), oxígeno (O₂) y contaminantes como NO_x, SO_x y HCl, entre otros (Souza *et al.*, 2020; Xiang *et al.*, 2017), en adición a variables inherentes al proceso como el tipo de metal, la composición del electrolito, el pH, la temperatura, la presión, la presencia de gases disueltos, la velocidad del fluido, salinidad del medio y la presencia de agentes microbianos (Mackay *et al.*, 2016).

Algunos estudios relacionados al comportamiento de la corrosión frente a cambios en las variables termodinámicas de temperatura y presión han sido reportados en la literatura. De acuerdo con Wu *et al.*, (2004), la mayoría de las investigaciones en esta área se han realizado a bajas presiones y temperaturas (alrededor de 150 psia y 250 °F), y, aún existen grandes vacíos en la

comprensión de los efectos producidos a partir de la sinergia vapor-flue gas en la corrosión de los materiales, particularmente los aceros al carbono; por esta razón, surge la necesidad de evaluar el efecto de elevadas presiones, de 800 a 1100 psia, y temperaturas mayores a 500 °F, condiciones usuales en un proceso de inyección de vapor en campos de crudo colombianos.

Generalmente, el incremento en la temperatura se asocia a un crecimiento de la tasa de corrosión hasta un valor máximo, punto en el cuál comienzan a formarse capas de óxido protectoras que disminuyen de manera significativa la velocidad de corrosión en el sistema (Wu *et al.*, 2004; Xiang *et al.*, 2013). De igual forma, variaciones en la presión generan un efecto similar que la temperatura sobre la tasa de corrosión (Choi & Nešić, 2011; Xu *et al.*, 2016). Por otra parte, también se han reportado investigaciones sobre el efecto del oxígeno en la corrosión de los aceros al carbono, de los cuales destacan factores como el tipo de ambiente y la concentración; sin embargo, es necesario abordar la influencia de la variación de la cantidad de O₂ en ambientes de flue gas, con el fin de comprender de una mejor forma las consecuencias que la mezcla de estos componentes puede ocasionar en el proceso corrosivo (Xiang *et al.*, 2017).

Estudios de la corrosión como el de Orozco, (2019), han empleado la simulación como fase previa a la experimentación para obtener el comportamiento del sistema en equilibrio termodinámico y de esta manera observar los productos de corrosión teóricos formados.

En el marco de este estudio fue necesario determinar los productos teóricos de corrosión a partir de una etapa simulación termodinámica, con el fin de obtener información sobre las reacciones en el sistema y la forma en que las variables se relacionan, enfocándose en el análisis de los efectos de la temperatura, la presión y el contenido de oxígeno en la formación de los productos teóricos de corrosión en ambientes de inyección de vapor-flue gas sobre el acero al carbono API N-80 mediante la herramienta de simulación termodinámica HSC Chemistry.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Evaluar los efectos de las variables temperatura y presión en el comportamiento corrosivo del acero API N-80 bajo la aplicación de la técnica inyección vapor-flue gas mediante software de simulación.

1.2. Objetivos Específicos

Determinar los productos teóricos de corrosión formados en el acero API N-80 mediante la construcción de los diagramas de Pourbaix, Ellingham y equilibrio termodinámico considerando las variables de temperatura y presión utilizando el software HSC Chemistry

Estudiar los efectos de las variables temperatura y presión sobre la cantidad de los productos teóricos de corrosión formados en el acero API N-80 considerando la atmósfera vapor-flue gas en equilibrio sólido-gaseoso mediante la herramienta de simulación HSC Chemistry.

Determinar el efecto de la presencia de oxígeno molecular en la corriente de vapor-flue gas sobre la cantidad de los productos teóricos de corrosión a las condiciones de estudio en equilibrio sólido-gaseoso mediante HSC Chemistry.

2. Marco Teórico

2.1. Proceso de inyección de vapor

La inyección cíclica de vapor (CSS) es el método de recobro térmico más usado a nivel mundial, se reporta que el 40% de los proyectos de recobro mejorado corresponden a esta técnica, cuyo principal mecanismo de producción para crudos pesados y extrapesados es la reducción de la viscosidad (Villaquirán *et al.*, 2017). Con el objetivo de extender el límite técnico-económico de los proyectos, y, a su vez aumentar la eficiencia de recuperación, se ha planteado el uso de nuevas tecnologías híbridas. Dentro de estas se encuentra la inyección de vapor con flue gas que busca mejorar el desempeño de la inyección de vapor empleando el flue gas producto de la combustión de hidrocarburos en los generadores de vapor, y, que resulta en una alternativa para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (Perez *et al.*, 2018).

Los principales componentes del flue gas son el N₂ y CO₂, con proporciones cercanas al 80% y 20% respectivamente, donde el N₂ tiene un efecto de sostenimiento de presión en el yacimiento y puede contribuir en el aislamiento térmico de zonas de *overburden*, mientras que el CO₂ puede contribuir en la disminución de la viscosidad de crudo de acuerdo con las condiciones termodinámicas del sistema (Li *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017).

2.2. Generalidades del acero API N-80

El acero API N-80 es un acero de medio carbono que comercialmente se fabrica en dos grados diferentes (N-80 y N-80Q), y se diferencian principalmente en el tratamiento térmico al que son sometidos. Mientras que el grado N-80 es una tubería con microestructura ferrítica-perlítica la cual es sometida a un tratamiento de normalizado para homogeneizar el tamaño de grano y reducir las

tensiones producto del conformado, el grado N-80Q es una tubería que ha sido tratada por temple y revenido obteniendo una microestructura de martensita revenida (Sornoza, 2014).

En la industria del petróleo y gas, este grado de acero es utilizado en tubería de trabajo para perforación, tubería de revestimiento y tubería de producción (Dugarte *et al.*, 2015). En la Tabla 1 se muestra su composición química nominal.

Tabla 1

Composición química nominal del acero grado API N-80

Porcentaje en peso, [%]								
Acero	С	S	Si	Mn	Р	Cr	V	Al
API N-80	0.34-0.38	≤0.015	0.20-0.35	1.45-1.70	≤0.020	≤0.15	0.11-0.16	≤0.020

Nota. La tabla presenta la composición química nominal establecida en las normas API 5^a y 5AC/16J. Adaptado de: Dugarte, P., Solange, Y., & Prada, H. (2015). Behavior of corrosion of steels grade API J–55, P–110 and N–80 in saline 21 environment with flow CO₂. Revista Ingeniería UC, 22, 52–61.

2.3. Corrosión en la Industria del Petróleo

La corrosión es uno de los gastos más importantes en la industria de los hidrocarburos afectando principalmente tuberías, instalaciones de superficie y equipos (Kausalya & Hazlina, 2020).

2.3.1. Corrosión y su clasificación

La corrosión es un proceso fisicoquímico en el que un material se deteriora producto de reacciones químicas o electroquímicas al interactuar con su entorno (Jacobson, 2018). Esta se puede clasificar de forma global en dos grupos: húmeda (o en presencia de un electrolito) y seca (o a altas temperaturas).

Corrosión húmeda o electroquímica: la Figura 1 es la representación del proceso de corrosión electroquímica. Esta consiste en el movimiento de electrones entre áreas que tienen un potencial electroquímico diferente en presencia de un electrolito. La celda de corrosión describe este proceso (Popola *et al.*, 2013).

Figura 1

Proceso de corrosión electroquímica



Nota. La figura representa el proceso de corrosión electroquímica. Adaptado de: Popola, T., Grema, S., Latinwo, G., & Gutti, B. (2013). Design ground motions near active faults. International Journal of Industrial Chemistry (IJIC), 42(1), 1–15.

Corrosión a altas temperaturas: este tipo de corrosión se caracteriza porque las temperaturas son lo suficientemente altas para que el agua, de estar presente en el ambiente, se encuentre en estado de vapor en lugar de líquido (Sequeira, 2019).

Tipos y fenómenos de corrosión: la clasificación de los tipos de corrosión bajo solo un criterio resulta desafiante. La Figura 2 recopila las principales clasificaciones propuestas y los fenómenos que pueden ocurrir en ambientes corrosivos. En la industria del petróleo los tipos más comunes de corrosión de acuerdo con el agente causante se asocian a la exposición al dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfhídrico (H₂S), oxígeno (O₂) y la corrosión causada por microbios o corrosión microbiológica (MIC) (Mackay *et al.*, 2016).

Figura 2

Tipos y fenómenos de corrosión



Nota. El mapa conceptual recopila de manera general tipos y fenómenos de corrosión. Adaptado de: Mackay *et al.*, (2016). La corrosión: La lucha más extensa. Oilfield Review 28, 28(2), 36–51.

2.4. Descripción del Software HSC Chemistry

El software de reacción y equilibrio químico de Outotec, HSC Chemistry permite realizar cálculos termodinámicos convencionales de forma práctica. La herramienta de simulación ofrece potentes métodos de cálculo para estudiar los efectos de las diferentes variables en sistemas en equilibrio, y, contiene datos de entalpía, entropía y capacidad calorífica para más de 28.000 compuestos químicos (Outotec, 2019).

En el presente trabajo se utilizaron los módulos que se describen a continuación:

• Módulo Eh-pH o Diagramas de Pourbaix: este diagrama es una representación del potencial electroquímico (Eh) en función del potencial de hidrógeno (pH⁵), por lo que

⁵ Potencial de Hidrógeno: indicador de la concentración de iones hidronio [H₃O⁺] presente en un medio.

también se conoce como diagrama Eh-pH. Tiene en cuenta el equilibrio químico y electroquímico, y, son construidos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst⁶ y las constantes de equilibrio (Muñoz, 2011). Además, estos diagramas muestran las zonas de estabilidad termodinámica de diferentes especies (Outotec, 2019).

- Entalpía, Entropía, Capacidad Calorífica, Energía de Gibbs y Diagramas de Ellingham: un diagrama de Ellingham es la representación de la variación de la energía de Gibbs (ΔG) frente a la temperatura, y proporciona una medida de la espontaneidad de los componentes presentes en el sistema (Outotec, 2019).
- Módulo Gem o diagramas de equilibrio: este diagrama brinda información sobre la cantidad de los productos teóricos de corrosión formados de acuerdo con las reacciones que ocurren en el sistema variando parámetros como la temperatura y la presión (Outotec, 2019).

2.5. Parámetros que afectan la corrosión

Son diversos los parámetros que afectan el proceso de corrosión. Algunos de estos son: humedad, presión parcial, temperatura, pH, velocidad del fluido, contenido de oxígeno y el efecto vapor de agua. Para el presente trabajo de investigación se analizaron los efectos de las siguientes variables:

• **Temperatura:** generalmente, incrementos en la temperatura se asocian a un crecimiento de la tasa de corrosión hasta cierto valor máximo después del cuál comienzan a formarse capas de óxido protectoras que disminuyen de manera significativa la velocidad de corrosión en el sistema (Wu *et al.*, 2004; Y. Xiang *et al.*, 2013).

⁶ La ecuación de Nernst permite conocer el potencial de reducción de un electrodo cuando se tienen diferentes concentraciones de las especies reducidas y oxidadas.

- Contenido de oxígeno: las películas protectoras de algunos carbonatos no son estables en presencia de oxígeno, estas idealmente se forman en condiciones anaeróbicas. Por tanto, es necesario tener bajos contenidos de oxígeno para evitar la oxidación del hierro (Pradilla, 2012).
- Presión parcial: la cantidad de CO₂ disuelto en el agua depende de la presión parcial de este gas en el sistema, el aumento de esta favorece la formación de ácido carbónico (HCO₃), compuesto altamente corrosivo. Una mayor presión parcial del CO₂ genera disminuciones en el pH y aumentos en la velocidad de reducción del ácido carbónico lo que conlleva a un aumento en la velocidad de corrosión (Pradilla, 2012).
- Corrosión por el efecto vapor de agua: las películas protectoras formadas en ambientes con vapor de agua no tienen las mismas características que las producidas en un ambiente seco, el agua reduce la estabilidad de la película favoreciendo la difusión de los átomos de hierro lo que se ve reflejado en el aumento de la formación de óxidos de hierro. A su vez, se favorece la formación de especies volátiles en forma de hidróxidos que puede resultar en la reducción o pérdida total de los elementos formadores de las películas protectoras (Orozco, 2019).

3. Metodología

3.1. Revisión bibliográfica

Se llevó a cabo una búsqueda minuciosa sobre las variables, factores y fenómenos que influyen en los procesos corrosivos, además de los productos de corrosión comúnmente encontrados para aceros al carbono sometidos a ambientes similares al que sería expuesto el acero API N-80 en condiciones de inyección de vapor-flue gas. Para ello, se consultaron diferentes fuentes de información como: artículos científicos, libros, trabajos de investigación, entre otros.

3.2. Descripción de la atmósfera de estudio

El presente trabajo de investigación se centró en determinar los productos teóricos de corrosión en ambientes de inyección de vapor-flue gas sobre el acero al carbono API N-80. Sin embargo, para determinar el impacto de esta técnica frente a los procesos convencionales se propuso un análisis inicial para la atmósfera corrosiva asociada a sistemas en los que únicamente se inyecta vapor, que fue empleado como grupo de control de análisis.

A fin de determinar los compuestos formados en el proceso de corrosión en el sistema, fue necesario conocer la composición másica del acero API N-80 y la composición molar de la mezcla vapor-flue gas en una misma corriente.

3.2.1. Composición química del acero API N-80 utilizada en el estudio

La Tabla 2 reporta la composición másica del acero API N-80 utilizada por Li *et al.*, (2019), en su estudio, esta información fue empleada como base para llevar a cabo las simulaciones en el presente trabajo de investigación. Cabe resaltar que, debido a limitaciones del software en el módulo empleado para la construcción de los diagramas de Pourbaix, se tuvieron en cuenta solo los tres (3) elementos principales de la aleación, los cuales son Hierro (Fe), Manganeso (Mn) y Carbono (C), evaluados a las condiciones establecidas.

Tabla 2

Composición química del acero grado API N-80 utilizada en el estudio

Porcentaje másico, [%]									
	Acero	С	S	Si	Mn	Р	Cr	V	Fe
	API N-80	0.35	0.015	0.30	1.45	0.02	0.12	0.11	97.64

CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 27

Nota. Composición química del acero API N-80 seleccionada para el trabajo de investigación. Adaptado de: Li, Songyan, Kaiqiang Zhang, and Qun Wang. 2019. "Experimental Study on the Corrosion of a Downhole String under Flue Gas Injection Conditions." Energy Science and Engineering 7 (6): 2620–32.

3.2.2. Composición de la corriente de alimentación

En la Tabla 3 y la Tabla 4 se reportan las composiciones molar y másica de las corrientes de

flue gas e inyección (vapor-flue gas) respectivamente, de acuerdo con el trabajo previo realizado

por Pérez & González, (2020), para un campo de crudo colombiano del Valle Medio del

Magdalena.

Tabla 3

Composición molar de CO₂ y N₂ en la corriente de flue gas

Porcentaje molar, [%]				
N_2	89			
CO_2	11			

Nota. Composición seleccionada de CO_2 y N_2 en la corriente de flue gas. Adaptado de: Pérez, J., & González, E. (2020). Diseño y Evaluación de un Sistema de Captura, Cuantificación y Almacenamiento del Flue Gas Producido por los Generadores de Vapor en un Proceso de Inyección de Vapor. Universidad Industrial de Santander.

Tabla 4

Composición másica de la corriente de inyección vapor-flue gas

Porcentaje másico, [%]		
Flue Gas	52.3	
Vapor	47.7	

Nota. Composición másica de la corriente de alimentación (vapor-flue gas) seleccionada para la investigación. Adaptado de: Pérez, J., & González, E. (2020). Diseño y Evaluación de un Sistema de Captura, Cuantificación y Almacenamiento del Flue gas Producido por los Generadores de Vapor en un Proceso de Inyección de Vapor. Universidad Industrial de Santander.

Partiendo de la composición de la corriente de flue gas propuesta en el trabajo realizado por Pérez & González, (2020), en la Tabla 5 se plantearon dos escenarios, el primero en el que se remueve completamente el oxígeno de la corriente de estudio, y, el segundo en el que se incluyen la cantidad estequiométrica de oxígeno proveniente del proceso de combustión para la generación

de vapor.

Tabla 5

Composición molar de la corriente de inyección para los escenarios planteados: sin oxígeno y con oxígeno.

	Porcentaje molar, [%]		
Componente	Ambiente sin oxígeno	Ambiente con oxígeno	
O_2	0	1.21	
CO_2	4.39	4.31	
N_2	35.49	35.08	
Vapor	60.13	59.40	

Nota. La tabla presenta los dos escenarios considerados para evaluar el efecto del contenido de oxígeno en el sistema. Adaptado de: Pérez, J., & González, E. (2020). Diseño y Evaluación de un Sistema de Captura, Cuantificación y Almacenamiento del Flue gas Producido por los Generadores de Vapor en un Proceso de Inyección de Vapor. Universidad Industrial de Santander.

3.2.3. Determinación de las condiciones de operación

Teniendo en cuenta que el proceso tendría lugar en un campo del Valle Medio del Magdalena colombiano y de acuerdo con las condiciones de trabajo establecidas en el marco del proyecto 6937 – UIS, Ecopetrol, ANH y Minciencias y las experiencias previas de campo, se determinó que para técnicas de inyección de vapor–flue gas las variables de presión y temperatura se encuentran en los rangos de: 800-1100 psia (55-75 bar) y 360-570 °F (180-300 °C) respectivamente.

El presente trabajo de investigación consideró estudiar tres valores representativos del rango de presión anteriormente descrito. Los valores seleccionados fueron: 800, 950 y 1100 psia (55, 65 y 75 bar), para los cuales fueron determinadas las temperaturas correspondientes utilizando la ecuación de Antoine, que describe la relación entre la temperatura y la presión de saturación de vapor de sustancias puras, obteniendo así los siguientes valores: 520, 540 y 560 °F (270, 280 y 290 °C).

En la Tabla 6 se resumen las condiciones que fueron estudiadas, primero se realizó un análisis de las variables temperatura y presión, donde para cada presión se evaluó el rango de temperaturas descrito, y, de manera análoga se realizó el procedimiento para cada temperatura. Posteriormente, fueron detallados los escenarios de eficiencia de remoción planteados para las condiciones de temperatura y presión.

Tabla 6

Condiciones de estudio para la determinación de los productos teóricos de corrosión sobre el acero API N-80.

	Presión (psia)	Temperatura (° F)	Eficiencia de remoción de O ₂ (%)
		520	
800, 950, 1100	540	0, 50, 90, 95, 97, 99	
		560	

3.3. Etapa de Simulación / Estudio Termodinámico

Se determinaron los productos teóricos de corrosión a partir de una etapa de simulación termodinámica con el propósito de obtener información sobre las reacciones que ocurren en el sistema y la forma en que las variables presión y temperatura se comportan, a partir de la construcción de diferentes diagramas (Pourbaix, Ellingham y de equilibrio termodinámico). En este trabajo de investigación la herramienta de simulación utilizada fue el software HSC Chemistry.

3.3.1. Construcción del diagrama de Pourbaix

La presente investigación hizo énfasis en el estudio de los efectos corrosivos de un vapor saturado; sin embargo, al considerar las pérdidas energéticas dentro de la tubería en el proceso de inyección se puede presentar condensación, lo que conduce a una atmósfera con vapor húmedo. A partir de esta consideración fue viable el uso de los diagramas de Pourbaix, cuyo objetivo era el de obtener una aproximación inicial de los productos teóricos de corrosión en el proceso de inyección de vapor-flue gas.

3.3.2. Construcción del diagrama de Ellingham

El objetivo principal de este diagrama consistió en revisar la espontaneidad de las reacciones y los productos formados en el sistema debido a la interacción de los tres elementos principales (Fe-Mn-C) del material con el entorno de estudio (CO₂-N₂-H₂O).

3.3.3. Construcción del diagrama de equilibrio

El módulo de equilibrio de HSC permite calcular las composiciones de equilibrio de múltiples componentes en sistemas heterogéneos. Se especificó el sistema de reacción química, con sus fases y especies, y las composiciones de los elementos.

Las cantidades de productos en equilibrio en condiciones isotérmicas e isobáricas fueron calculadas.

Asimismo, fue necesario especificar las sustancias y fases potencialmente estables, así como las cantidades y temperaturas de los componentes, este procedimiento debe realizarse adecuadamente para evitar dar lugar a posibles errores.

La relación molar acero/gas que se utilizó para esta simulación fue 1/1000. Esta relación fue seleccionada teniendo en cuenta los criterios seguidos en la investigación de Alviz *et al.*, (2018).

3.4. Análisis de los mecanismos de reacción para los escenarios planteados

Luego de la etapa de simulación termodinámica se realizó una revisión bibliográfica con el fin de establecer los mecanismos de reacción que podrían ocurrir para los compuestos de hierro que fueron obtenidos en los escenarios de inyección de vapor-flue gas reportados en la Tabla 5, puesto que eran los compuestos teóricos encontrados en mayor proporción.

4. Resultados y discusión

4.1. Determinación de los productos teóricos de corrosión

Para esta etapa se emplearon como herramientas principales los diagramas de Pourbaix, Ellingham y equilibrio termodinámico llevando a cabo un análisis de los productos teóricos de corrosión en la atmósfera de estudio para el acero API N-80.

4.1.1. Diagrama de Pourbaix

Una vez se llevaron a cabo las simulaciones, se observó que los comportamientos evaluados para cada elemento principal del acero API N-80 a las condiciones de la Tabla 6 eran similares a pesar de la variación de las condiciones de presión y temperatura. En la Figura 3, Figura 4 y Figura 5, se muestran los diagramas de Pourbaix para cada elemento principal de la aleación (Fe-Mn-C) a una temperatura de 520 °F (270 °C) y presión de 800 psia (55 bar). Los comportamientos para las temperaturas de 540 °F (280 °C) y 560 °F (290 °C) pueden ser observados en el Apéndice A.

Figura 3





CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 32

Figura 4



Diagrama de Pourbaix con el Manganeso como elemento principal a 520 °F (270°C) y 800 psia (55 bar)

Figura 5

Diagrama de Pourbaix con el Carbono como elemento principal a 520 °F (270°C) y 800 psia (55 bar)



Los productos de corrosión teóricos determinados para las condiciones del trabajo de investigación a un pH variable pueden observarse en la Figura 3, Figura 4 y Figura 5. En la Tabla 7 se recopilan todos los productos que podrían presentarse, de los cuáles se destacan principalmente los óxidos, carbonatos e hidróxidos.

Tabla 7

Productos teóricos de corrosión determinados a través del diagrama de Pourbaix

Condiciones	Diagrama	Productos
Atmósfera CO2 N2 H2O	Fe Mn C	Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₄ (-a), FeCO ₃ , Fe ₂ MnO ₄ , Fe(+2a), Fe ₃ O ₄ , Fe, HFeO ₂ (-a)
T= (520-560 °F) (200- 300 °C) P= 800-1100 psia (55-	Mn C Fe	MnO ₄ (-a), MnO ₂ , MnO ₄ (-2a), MnCO ₃ , MnO*OH, Fe ₂ MnO ₄ , Mn ₃ O ₄ , MnO ₂ (-2a), MnC ₂ , Mn
75 bar)	C Fe Mn	HCO ₃ (-a), CO ₃ (-2a), CO ₃ , MnCO ₃ , MnC ₂ , C ₂ H ₄ O

4.1.2. Diagrama de Ellingham

La Figura 6, corresponde al diagrama de Ellingham construido para el sistema de inyección de vapor-flue gas, del cual se concluyó que dentro de los productos que presentan un mayor delta de energía libre de Gibbs se encontraban compuestos tales como: tetra-hidróxido de manganeso (Mn₃O₄), oxihidróxido de manganeso (MnO*OH) y carbonato de manganeso (MnCO₃), que al ubicarse en la parte inferior del diagrama tienen una mayor espontaneidad de formación.

CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 34

Figura 6



Diagrama de Ellingham para los compuestos formados en el sistema

4.1.3. Diagrama de equilibrio

La Figura 7 muestra el diagrama de equilibrio para el sistema de estudio a una presión de 800 psia (55 bar) y un rango de temperatura de 520-580 °F (270-300 °C), los diagramas de equilibrio termodinámico correspondientes a las presiones de 950 y 1100 psia (65 y 75 bar) se pueden observar en el Apéndice B; de igual manera, la Figura 8 muestra el diagrama de equilibrio para una temperatura de trabajo de 520 °F (270 °C) y un rango de presiones de 800-1100 psia (55-75 bar). Los diagramas de equilibrio correspondientes a las temperaturas de 540 y 560 °F (280 y 290 °C) pueden consultarse en el Apéndice B.

CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 35

Figura 7



Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una presión de 800 psia (55 bar) en un rango de temperaturas de 520-580 °F (270-300 °C)

Figura 8

Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una temperatura de 520 °F (270 °C) en un rango de presiones de 800-1100 psia (55-75 bar).



A partir de los diagramas de equilibrio termodinámico se identificaron los compuestos que se presentaban en mayor proporción (cantidad en equilibrio en kmol). Los productos fueron: trióxido de hierro (Fe₂O₃), tetraóxido de hierro (Fe₃O₄), carbonato de hierro (FeCO₃) y carbonato de manganeso (MnCO₃) que concordaban con los resultados reportados en la literatura en estudios como los de Li *et al.*, (2019); Mahlobo *et al.*, (2017); Wattanaphan *et al.*, (2013); Xiang *et al.*, (2017) para aceros al carbono y atmósferas con presencia de CO₂. Además, contrastando los resultados con el diagrama de Ellingham se concluyó que los productos que presentaban una mayor espontaneidad de formación no estaban presentes debido a que eran compuestos de manganeso, y este elemento se encuentra en una baja proporción dentro de la aleación comparado con el hierro.

4.1.4. Análisis para el escenario de inyección de vapor

De forma análoga a los procedimientos anteriormente descritos, se determinaron los productos teóricos de corrosión para las condiciones propuestas en un ambiente donde únicamente se inyectaba vapor, siendo este utilizado como grupo de control para analizar los efectos de inyectar CO₂ y N₂. Las gráficas de variación en la cantidad en equilibrio para cada compuesto del grupo de control respecto a la presión a temperatura constante se encuentran en el Apéndice C, en este caso no existe evidencia significativa de formación de los productos teóricos de corrosión.

4.2. Efecto de la temperatura y presión sobre las cantidades formadas en equilibrio de los productos teóricos de corrosión en condiciones de inyección vapor-flue gas.

Con el fin de analizar los efectos de las variables temperatura y presión sobre los productos teóricos de corrosión, se registraron las cantidades formadas en equilibrio para los principales compuestos obtenidos en las etapas previas de simulación y su variación en función de cada variable.
En las siguientes secciones se reportan las gráficas de variación en la cantidad en equilibrio para cada componente (Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCO₃) respecto a la variable presión a temperatura constante. Las gráficas de variación en la cantidad en equilibrio respecto a la temperatura a presión constante se encuentran en el Apéndice D, A fin de facilitar la visualización de los resultados obtenidos, los puntos evaluados para cada condición fueron unidos mediante curvas que no representan tendencias, pero que permiten evidenciar comportamientos ascendentes o descendentes según el caso.

4.2.1. Efecto de la temperatura y presión sobre las cantidades formadas en equilibrio de Fe₂O₃

Figura 9

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe₂O₃ con respecto a la presión.



En la Figura 9 se muestra la variación de la cantidad en equilibrio del trióxido de hierro (Fe₂O₃) respecto a la presión a diferentes temperaturas. Para el Fe₂O₃ se observó que el incremento en la variable presión a temperatura constante generó un aumento en la formación de este compuesto; por otro lado, los aumentos de temperatura a presión constante generaron una disminución de las

cantidades formadas. Estas variaciones están asociadas a la cinética de reacción del hierro en presencia de oxígeno, dado que, este elemento (Fe) experimenta cambios en su estructura que permite estas variaciones de fase de los óxidos generados.

4.2.2. Efecto de la temperatura y presión sobre las cantidades formadas en equilibrio de Fe₃O₄

Figura 10

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe₃O₄ con respecto a la presión



En la Figura 10 se muestra la variación de la cantidad en equilibrio del tetraóxido de hierro (Fe₃O₄) respecto a la presión a diferentes temperaturas. Para el óxido Fe₃O₄ los incrementos en la variable presión a temperatura constante implicaron disminuciones en las cantidades formadas de este compuesto, y se asocia a la cinética de reacción del hierro, donde inicialmente se forma el Fe₃O₄ debido a la interacción del hierro con el vapor, y, al continuar en el mismo ambiente, este se oxida completamente a Fe₂O₃. Por otra parte, el aumento de la temperatura a presión constante contribuyó al incremento de las cantidades formadas del componente de estudio.

4.2.3. Efecto de la temperatura y presión sobre las cantidades formadas en equilibrio de FeCO3

Figura 11

0.017

0.016

Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 con respecto a la presión

Cantidad en equilibrio FeCO₃ vs Presión



En la Figura 11 se reporta la variación de la cantidad en equilibrio del carbonato de hierro (FeCO₃) respecto a la presión a diferentes temperaturas. Para el carbonato de hierro (FeCO₃), los aumentos en la variable presión a temperatura constante ocasionaron incrementos en las cantidades formadas de este componente. Por otra parte, el aumento de la temperatura a presión constante generó disminuciones en la formación en equilibrio de este producto de corrosión.

4.2.4. Análisis del efecto de las variables temperatura y presión

Luego de analizar cada componente por separado con respecto a las variables de estudio (temperatura y presión), se llevó a cabo un análisis conjunto de los efectos de la variación de los parámetros estudiados sobre los principales productos teóricos de corrosión formados (Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCO₃). Para ello, se realizó el cálculo de la variación de la cantidad de sustancia formada

en equilibrio con respecto a la presión a temperatura constante, así como con respecto a la temperatura a presión constante utilizando las ecuaciones 1 y 2.

$$\left(\frac{\partial_n}{\partial_T}\right)_P = \left|\frac{n_2 - n_1}{T_2 - T_1}\right| \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial_n}{\partial_P}\right)_T = \left|\frac{n_2 - n_1}{P_{2-}P_1}\right| \tag{2}$$

Donde,

 $\left(\frac{\partial_n}{\partial_T}\right)_p y \left(\frac{\partial_n}{\partial_P}\right)_T$: representan la variación de la cantidad de sustancia (kmol) respecto a la temperatura a presión constante (kmol/°F) y respecto a la presión a temperatura constante (kmol/psia), respectivamente.

- n: moles en la condición indicada (kmol).
- T: temperatura (°F).
- P: presión (psia).

Los efectos de la presión y la temperatura se observan en la Figura 12, las barras en colores azules y morados corresponden a la variación de las cantidades formadas a la temperatura inicial y final del trabajo de investigación, 520 y 560 °F (270 y 290 °C) para cada valor de presión constante, tomando como referencia los valores de: 800 y 1100 psia (55 y 75 bar). Del mismo modo, las barras en colores verdes corresponden a la variación de las cantidades formadas para la presión inicial y final de estudio, 800 y 1100 psia (55 y 75 bar) para cada valor de temperatura constante, tomando como referencia los valores de 520, 540 y 560 °F (270, 280, 290 °C).

Análisis de los efectos de las variables temperatura y presión sobre las cantidades formadas



A partir del comportamiento observado en la Figura 12 es posible concluir que la variable temperatura presenta un mayor efecto en las variaciones de las cantidades de sustancia formadas de los productos teóricos de corrosión comparado a la influencia de la variable presión; esto puede asociarse con el comportamiento de la constante de equilibrio en función de las variables de temperatura y presión. La ecuación (3) define la constante de equilibrio y deja en evidencia la dependencia de la temperatura, ya que el cambio de la energía de Gibbs estándar de la reacción (ΔG^0) se determina a una presión constante y es la diferencia entre la energía de Gibbs de los productos y la de los reactivos (ponderados por sus coeficientes estequiométricos) (Smith *et al.*, 2007).

$$Ln(K) = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$
(3)

Donde,

K: constante de equilibrio.

G_i⁰: cambio de la energía de Gibbs estándar de la reacción (J/mol).

R: constante de los gases (8.314 J/mol-K)

T: temperatura (K)

De esta manera, el valor de ΔG^0 se fija para una reacción dada una vez que se establece la temperatura y es independiente de la composición y presión de equilibrio (Smith *et al.*, 2007). Adicionalmente, los cambios de concentración, presión o volumen pueden alterar la posición de equilibrio, es decir, las cantidades relativas de reactivos y productos, pero no modifican el valor de la constante de equilibrio porque la relación se mantiene fija. Sin embargo, la temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio y de manera intrínseca los cambios de concentración que están asociados directamente a la cantidad de sustancia formada en equilibrio (Chang, 2010).

4.3. Efecto de la presencia de oxígeno molecular en la corriente de vapor-flue gas

Siguiendo la metodología planteada en los apartados previos para la revisión del efecto de la temperatura y la presión, sobre los productos teóricos de corrosión en un ambiente sin oxígeno, se determinaron los productos teóricos de corrosión para el ambiente con oxígeno considerado en la Tabla 5, tomando como variable independiente la eficiencia de remoción de oxígeno (O₂) en la corriente de vapor-flue gas.

En la Tabla 8 se resumen los productos de corrosión obtenidos al realizar las simulaciones considerando diferentes casos de eficiencia de remoción de O₂ en la corriente de vapor-flue gas. Se evidenció que para eficiencias de remoción superiores al 95% se formaban compuestos de tipo

carbonato, los cuales tienen tendencia a formar capas pasivadoras dentro del sistema. A continuación, se presenta el efecto para cada uno de los productos formados, donde se muestran las gráficas para la condición de 520 °F y las presiones reportadas en la Tabla 6. Los demás escenarios formulados para las temperaturas de 540 y 560 °F presentaban comportamientos similares y se encuentran reportados en el Apéndice E.

En las Figuras 13-17, se reporta la cantidad en equilibrio respecto a la presión a diferentes eficiencias de remoción de O₂ a una temperatura constante de 520 °F (270°C) para los compuestos Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCO₃, MnCO₃ y MnO₂ respectivamente. Cabe resaltar que las gráficas correspondientes a la variación de la temperatura y la eficiencia de remoción de O₂ a presión constante se encuentran en el Apéndice E.

Tabla 8

Eficiencia de remoción del proceso	Cantidad de O ₂ en la corriente (kmol)	Productos formados dependiendo de la cantidad de O2 presente			
99%	0.12	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeCO ₃	MnCO ₃
97%	0.36	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeCO ₃	MnCO ₃
95%	0.61	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeCO ₃	MnCO ₃
90%	1.21	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	-	-
50%	6.07	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	-	-
0%	12.14	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	-	-

Productos teóricos de corrosión obtenidos a partir de la eficiencia de remoción de O_2 en la corriente de vapor-flue gas

4.3.1. Efecto de la presencia de O_2 en la corriente de vapor-flue gas sobre el Fe_2O_3

Para la Figura 13 se observó que las variables temperatura y presión conservaron el comportamiento descrito en la sección 4.2. Por otra parte, los aumentos en la eficiencia de remoción de O_2 resultaron en una disminución de las cantidades formadas; además, para las

eficiencias de 0, 50 y 90% se evidenció una superposición de la cantidad formada de Fe_2O_3 , ya que en estos tres casos existe el oxígeno suficiente para garantizar la oxidación total del hierro.

Figura 13

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_2O_3 a 520 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



4.3.2. Efecto de la presencia de O_2 en la corriente de vapor-flue gas sobre el Fe_3O_4

Para la Figura 14 se observó que las variables temperatura y presión conservaron el comportamiento descrito en la sección 4.2. El aumento de la eficiencia de remoción del O₂ resultó en un incremento de las cantidades formadas en el equilibrio de Fe₃O₄, sin embargo, para eficiencias inferiores a 90% se inhibía la formación de este compuesto en el sistema debido a que en presencia de oxígeno el hierro tiende a oxidarse totalmente convirtiéndose en Fe₂O₃.

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_3O_4 a 520 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2





4.3.3. Efecto de la presencia de O_2 en la corriente de vapor-flue gas sobre el FeCO₃

Para la Figura 15 se observó que las variables temperatura y presión conservaron el comportamiento descrito en la sección 4.2. Eficiencias de remoción de O₂ inferiores a 95% inhibían la formación del FeCO₃ cuya cantidad en equilibrio era cero, esto se debe a que los carbonatos generalmente se forman en ambientes anaeróbicos (Pradilla, 2012; Sun *et al.*, 2018). Por otra parte, para eficiencias superiores al 95% existía un comportamiento directamente proporcional entre el aumento de la eficiencia de remoción de oxígeno y las cantidades del compuesto formadas.

*Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO*₃ a 520 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



4.3.4. Efecto de la presencia de O₂ en la corriente de vapor-flue gas sobre el MnCO₃ y MnO₂

En la Figura 16 se observó que a partir de eficiencias de remoción de O₂ superiores al 95% se encuentra la presencia del carbonato de manganeso. Para el caso contrario, donde las eficiencias eran inferiores, la formación del MnCO₃ es inhibida por la elevada presencia de oxígeno en el sistema. En la Figura 17 se observó que a medida que aumenta la eficiencia de remoción de O₂ hasta 90%, la cantidad formada del MnO₂ disminuye, y, para valores superiores al 95% se inhibía la formación de este componente.

Variación en la cantidad en equilibrio de $MnCO_3$ a 520 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de MnO_2 a 520 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



Cantidad MnO2 a 520 °F vs Presión

4.4. Análisis de los mecanismos de reacción para los escenarios planteados

A fin de estudiar adecuadamente el proceso de corrosión es necesario comprender las reacciones anódicas y catódicas que ocurren en la superficie de los aceros (Xiang *et al.*, 2017).

4.4.1. Mecanismos de reacción propuestos para ambientes de vapor-flue gas sin O₂

Para efectos del estudio en esta primera etapa el oxígeno fue excluido del análisis de los mecanismos de reacción asumiendo una remoción completa en la corriente de inyección, como es reportado en la Tabla 5. La ampliamente aceptada disolución anódica del hierro en un ácido fuerte es el mecanismo de Bockris y se resume en las reacciones 4-6 (Xiang *et al.*, 2017):

$$Fe + H_2 0 \rightarrow [Fe0H]_{ad} + H^+ + e^- \tag{4}$$

$$[FeOH]_{ad} \to [FeOH^+]_{ad} + e^- \tag{5}$$

$$[FeOH^+]_{ad} + H^+ \to Fe^{2+} + H_2O$$
 (6)

La reacción anódica total es la siguiente:

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{7}$$

A partir de la oxidación del hierro (reacción 7) pueden obtenerse diferentes productos de corrosión como resultado de las reacciones catódicas que ocurren en el sistema. De acuerdo con Sun *et al.*, (2016), se evaluó el comportamiento del acero X65 a condiciones de presión igual a 10 MPa (1450 psia), temperatura 50 °C (122 °F), tiempo de exposición 120 h, y, determinaron la formación de FeCO₃ a través de Difracción de Rayos X (DRX). Los autores proponen que esta formación se puede dar por medio de una reacción de Fe²⁺ con CO_3^{2-} , o a través de una cinética química de dos etapas con 2HCO3⁻, como se puede observar en las reacciones 8-10.

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \to FeCO_3 \tag{8}$$

$$Fe^{2+} + 2H_2CO_3^- \to Fe(HCO_3)_2 \tag{9}$$

$$Fe(HCO_3)_2 \to FeCO_3 + CO_2 + H_2O \tag{10}$$

Por otra parte, a partir del estudio de Wattanaphan *et al.*, (2013), donde se considera el efecto de la composición del flue gas sobre la corrosión en un acero al carbono 1020 en un proceso de captura de CO_2 utilizando aminas, se plantean diferentes mecanismos de reacción para productos de óxidos de hierro, entre los cuales destacan Fe₂O₃ y Fe₃O₄ como se muestra a continuación:

$$3Fe + 4H_20 \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \tag{11}$$

$$2Fe_3O_4 + H_2O \to 3Fe_2O_3 + H_2 \tag{12}$$

4.4.2. Mecanismos de reacción propuestos para ambientes de vapor-flue gas con O2

A fin de obtener una aproximación más realista del proceso, es necesario considerar que la eficiencia de los procesos de remoción de oxígeno no alcanza el 100%, y por lo tanto se encontrará presente en la corriente de flue gas producto del exceso de aire suministrado durante la combustión. Este oxígeno puede ocasionar que la cinética de las reacciones anteriormente descritas ocurra de manera diferente. De acuerdo con Teeter *et al.*, (2019), cuando existe presencia de oxígeno en el sistema la corrosión se considera mediada por agua. Sin embargo, las reacciones catódicas ocurren con oxígeno, reduciendo el agua para formar hidróxidos. La reacción anódica para este sistema es representada a continuación (13-15):

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{13}$$

$$Fe^{2+} \to Fe^{3+} + e^{-}$$
 (14)

$$2H^+ - 2e^- \to H_2 \tag{15}$$

Teeter *et al.*, (2019), aseguran que la formación del óxido ferroso hidratado puede ocurrir a partir de las siguientes reacciones (16-18):

$$0_2 + 2H_20 + 4e^- \to 4(0H)^- \tag{16}$$

$$Fe^{+2} + 2(0H)^- \to Fe(0H)_2$$
 (17)

$$Fe^{+3} + 3(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_3 \tag{18}$$

Sun *et al.*, (2016), inyectaron 1000 ppm de O_2 a una mezcla de agua saturada-CO₂ supercrítico, a las condiciones de trabajo de 50 °C (122 °F) y 10 MPa (1450 psia). De acuerdo con los análisis realizados a través de la técnica de caracterización DRX, los dos productos principales formados son *FeCO*₃ y *Fe*₂*O*₃.

De esta manera, el O₂ disuelto en agua en la superficie del acero puede proporcionar otra vía de reacción catódica para la corrosión del acero, como se puede visualizar en las reacciones 19-21.

$$2Fe + O_2 \to 2Fe(OH)_2 \tag{19}$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \to 4Fe(OH)_3$$
(20)

$$2Fe(OH)_3 \to Fe_2O_3 + 3H_2O \tag{21}$$

A partir de las reacciones anódicas y catódicas en una celda galvánica (22 y 23 respectivamente) se obtiene una reacción total (24) y en presencia de oxígeno ocurre una oxidación formando los componentes representados en la reacción final (25) como se muestra a continuación (Merlot *et al.*, 2020):

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \to 2H_2O(l)$$
 (22)

$$Fe(s) \rightarrow 2Fe^{+2}(aq) + 2e^{-} \tag{23}$$

$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \to 2Fe^{+2}(aq) + 2H_2O(l)$$
(24)

$$4Fe^{+2}(aq) + O_2(g) + (2+4x)H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 * xH_2O + 4H^+(aq)$$
(25)

5. Conclusiones

Los productos teóricos de corrosión para el acero API N-80 se obtuvieron a través de simulación termodinámica por medio del software HSC Chemistry considerando la implementación de un proceso de recobro térmico con una atmósfera de vapor-flue gas. Se analizaron los componentes formados a las condiciones establecidas y los efectos de las variables temperatura y presión en

rangos de 520 a 560 °F y 800 a 1100 psia respectivamente, y, la influencia de la eficiencia de remoción de oxígeno molecular en la corriente de inyección.

Mediante el software HSC Chemistry se construyeron los diagramas de Pourbaix, Ellingham y equilibrio termodinámico, determinando que los compuestos presentes en mayor cantidad en equilibrio para el sistema de estudio fueron: trióxido de hierro (Fe₂O₃), tetraóxido de hierro (Fe₃O₄) y carbonato de hierro (FeCO₃), los cuales se corroboraron con resultados experimentales de estudios similares reportados en la literatura para aceros al carbono.

A partir de la construcción de los diagramas de Ellingham fue posible observar que los productos teóricos de corrosión que presentan una mayor espontaneidad de formación son: óxido de manganeso (IV) Mn₃O₄, oxihidróxido de manganeso MnO*OH, carbonato de manganeso MnCO₃. Sin embargo, en los diagramas de equilibrio se observa que los compuestos de hierro predominan en el proceso de corrosión debido a la elevada proporción de este elemento en la composición química del acero.

Se evidenció que el incremento de la temperatura a una presión constante generó la disminución en las cantidades formadas de Fe₂O₃ y FeCO₃, y, una mayor formación del Fe₃O₄. Al evaluar el aumento de la presión a temperatura constante, se observó una mayor cantidad formada de Fe₂O₃ y FeCO₃, y, una reducción del Fe₃O₄. Este comportamiento de los óxidos (Fe₂O₃ y Fe₃O₄) se debe a los mecanismos de reacción del hierro en presencia de oxígeno, donde el hierro tiene una tendencia a oxidarse formando Fe₂O₃.

Se estableció que para las diferentes condiciones de estudio, la variable temperatura tuvo un mayor efecto que la presión en la variación de las cantidades formadas en equilibrio termodinámico de los productos teóricos de corrosión.

La presencia de oxígeno molecular en la corriente de inyección inhibió la formación de los carbonatos FeCO₃ y MnCO₃ para eficiencias de remoción inferiores al 95%; por lo tanto, en lo que respecta al sistema de inyección, la exclusión del oxígeno es una etapa clave en el proceso a fin de favorecer la formación de compuestos con características pasivadoras.

6. Recomendaciones

Desarrollar un modelo de simulación que permita la comprensión de los fenómenos de flujo, transporte de materia y energía en un ambiente de inyección de vapor-flue gas para comprender de mejor manera los fenómenos asociados a la corrosión.

Realizar estudios experimentales de la cinética de reacción del acero API N-80 en un ambiente de vapor-flue gas evaluando el efecto de las variables temperatura, presión y contenido de oxígeno con el fin de validar los resultados obtenidos en la etapa de simulación.

Profundizar los efectos asociados a la calidad del vapor sobre el proceso de corrosión a lo largo del sistema de inyección, evaluando las variaciones de temperatura, presión y contenido de oxígeno a nivel experimental.

Referencias Bibliográficas

Alviz, A., Sanabria-Cala, J. A., Kafarov, V., & Peña-Ballesteros, D. Y. (2018). Study of continuous corrosion on ASTM A335 P91 steel in an environment of CO₂-O₂-N₂-H₂O derived from the theoretical combustion products of a mixture of refining gases at high temperatures. *Chemical Engineering Transactions*, 70(January), 1069–1074. https://doi.org/10.3303/CET1870179

Chang, R. (2010). QUÍMICA (McGrawHill (ed.); 10th ed.).

- Choi, Y. S., & 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
- Dugarte, P., Solange, Y., & Prada, H. (2015). Behavior of corrosion of steels grade API J-55, P-110 and N-80 in saline environment with flow CO₂. *Revista Ingeniería UC*, *22*, 52–61.
- Jacobson, G. (2018). Corrosion Basics-NACE INTERNATIONAL. https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics
- Kausalya, T., & Hazlina, H. (2020). Review on Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Corrosion Issues. *Applied Sciences*, 10.
- Li, S., Li, Z., & Sun, X. (2017). Effect of flue gas and n-hexane on heavy oil properties in steam flooding process. *Fuel*, *187*, 84–93. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.050
- Li, S., Zhang, K., & Wang, Q. (2019). Experimental study on the corrosion of a downhole string under flue gas injection conditions. *Energy Science and Engineering*, July, 2620–2632. https://doi.org/10.1002/ese3.448
- Mackay, B., Jackson, J. E., Jenkins, A., Melot, D., Scheie, J., & Stip. (2016). La corrosión: La

lucha más extensa. Oilfield Review 28, 28(2), 36–51.

- Mahlobo, M. G. R., Premlall, K., & Olubambi, P. A. (2017). Effect of CO₂ partial pressure and different CO₂ phases on carbon steel corrosion. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 272(1). https://doi.org/10.1088/1757-899X/272/1/012032
- Merlot, Project, D. of E. O. T. P., Provost, the U. D. O. of the, Library, the U. D. P., Solutions,
 & Learning, the C. S. U. A. (2020). 20.8: Corrosión Química LibreTexts.
 https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-

The Central Science (Brown_et_al.)/20%3A_Electrochemistry/20.8%3A_Corrosion

- Muñoz, M. (2011). Características y usos de los diagramas de Pourbaix. Universidad Politècnica de València, 1–9. https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/13708/Características y usos.pdf?sequence=3&isAllo
- Orozco, J. (2019). Estudio de la corrosión isotérmica en ambientes simulados de refinería: oxidación, oxidación-carburización y oxidación-nitridación, considerando el efecto de vapor de agua sobre el acero ASTM A35 P92 a altas temperaturas. Universidad Industrial de Santander.
- Outotec. (2019). HSC Chemistry. https://www.hsc-chemistry.com/
- Pérez, J., & González, E. (2020). Diseño y Evaluación de un Sistema de Captura, Cuantificación y Almacenamiento del Flue gas Producido por los Generadores de Vapor en un Proceso de Inyección de Vapor (Vol. 2507, Issue 1). Universidad Industrial de Santander.
- Perez, R., Sandoval, J., Barbosa, C., Delgadillo, C., Trujillo, M., & Osma, L. (2018). Comparación de alternativas para mejora de la inyección cíclica de vapor mediante simulación numérica. *Fuentes El Reventón Energetico*, 16, 91–108.

Popola, T., Grema, S., Latinwo, G., & Gutti, B. (2013). Corrosion problems during oil and gas

production and its mitigation. *International Journal of Industrial Chemistry (IJIC)*, 42(1), 1– 15. https://doi.org/10.5459/bnzsee.42.1.1-8

- Pradilla, J. (2012). Evaluación de la corrosión interna generada por el sistema H2S-CO2-H20 en gasoductos. Universidad Industrial de Santander.
- Sequeira, C. (2019). HIGH TEMPERATURE CORROSION (Series (ed.); 1st ed.). Lisboa, Portugal.
- Smith, J., Van Ness, H., & Abbott, M. (2007). Introducción a Introducción la termodinámica termodinámica Química en Ingeniería (McGrawHill (ed.); 7th ed.).
- Sornoza, L. (2014). ESTUDIO DE LA UTILIZACIÓN DE TUBERÍA API 5CT NIVEL IV MEDIANTE PROCESO DE SOLDADURA EN APLICACIONES ESTRUCTURALES PROYECTO. Escuela Politécnica Nacional.
- Souza, A. V., da Rocha, J. C., Ponciano Gomes, J. A. C., Palermo, L. C. M., & Mansur, C. R. E. (2020). Development and application of a passion fruit seed oil microemulsion as corrosion inhibitor of P110 carbon steel in CO₂-saturated brine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 599(May), 124934. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124934
- Sun, C., Sun, J., Liu, S., & Wang, Y. (2018). Effect of water content on the corrosion behavior of X65 pipeline steel in supercritical CO₂-H₂O-O₂-H₂S-SO₂ environment as relevant to CCS application. *Corrosion Science*, *137*(February), 151–162. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.041
- Sun, C., Sun, J., Wang, Y., Lin, X., Li, X., Cheng, X., & Liu, H. (2016). Synergistic effect of O₂,
 H S and SO₂ impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical
 CO2 system. *Corrosion Science*, 107, 193–203. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.032

- Teeter, L., Repukaiti, R., Huerta, N., Oleksak, R. P., Thomas, R. B., Doğan, N., Ziomek-Moroz, M., & Tucker, J. D. (2019). Effect of O2 on the long-term operation and corrosion of steel X65 in CO₂-H₂O environments for direct supercritical CO₂ power cycle applications. *Journal of Supercritical Fluids*, 152. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.04.007
- Villaquirán, A. P., Rodríguez, A. X., & Muñoz, S. F. (2017). Evaluación de la influencia de los gases de combustión en procesos de inyección continua de vapor utilizando generadores de vapor en fondo Evaluation of the influence of combustion gases in steamflooding process using downhole steam generators Avaliação d. 30(2), 65–77.
- Wang, Y., Ren, S., Zhang, L., & Hu, C. (2018). Energy efficiency and greenhouse gas emissions of current steam injection process and promising steam based techniques for heavy oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *166*(November 2017), 842–849. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.094
- Wang, Z., Li, Z., Lu, T., Yuan, Q., Yang, J., Wang, H., & Wang, S. (2017). Research on enhancing heavy oil recovery mechanism of Flue gas assisted steam flooding. *Carbon Management Technology Conference, CMTC 2017: Global CCUS Innovation Nexus*, 1, 237–247. https://doi.org/10.7122/486093-ms
- Wattanaphan, Pathamaporn, Sema, T., Idem, R., Liang, Z., & Tontiwachwuthikul, P. (2013). Effects of flue gas composition on carbon steel (1020) corrosion in MEA-based CO₂ capture process. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19, 340–349. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.08.021
- Wu, S. L., Cui, Z. D., Zhao, G. X., Yan, M. L., Zhu, S. L., & Yang, X. J. (2004). EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion. *Applied Surface Science*, 228(1–4), 17–25. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.025

- Xiang, Y., Wang, Z., Li, Z., & Ni, W. D. (2013). Effect of temperature on corrosion behaviour of X70 steel in high pressure CO₂/SO₂/O₂/H₂O environments. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 48(2), 121–129. https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000050
- Xiang, Yong, Xu, M., & Choi, Y. S. (2017). State-of-the-art overview of pipeline steel corrosion in impure dense CO2 for CCS transportation: mechanisms and models. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 52(7), 485–509. https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1304690
- 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
- Zhang, Y., Zhang, Y., & Zhang, J. (2013). Environmental Impacts of Carbon Capture, Transmission, Enhanced Oil Recovery, and Sequestration: An Overview. *Environmental Impacts of Carbon Capture, Transmission, Enhanced Oil Recovery, and Sequestration: An Overview, 14*(4), 301–305. https://doi.org/10.1080/15275922.2013.843616
- Zhou, X., Yuan, Q., Peng, X., Zeng, F., & Zhang, L. (2018). A critical review of the CO₂ huff "n" puff process for enhanced heavy oil recovery. *Fuel*, 215(November 2017), 813–824. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.092

Apéndices

Apéndice A. Diagramas de Pourbaix a 540 y 560 ° F (950 y 1100 psia respectivamente)

Figura 18

Diagrama de Pourbaix con el Hierro como elemento principal a 540 °F (280°C) y 950 psia (65 bar)



Figura 19

Diagrama de Pourbaix con el Hierro como elemento principal a 560 °F (290°C) y 1100 psia (75 bar)



CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 59

Figura 20



Diagrama de Pourbaix con el Manganeso como elemento principal a 540 °F (280°C) y 950 psia (65 bar)

Diagrama de Pourbaix con el Manganeso como elemento principal a 560 °F (290°C) y 1100 psia (75 bar)







Diagrama de Pourbaix con el Carbono como elemento principal a 560 °F (290°C) y 1100 psia (75 bar)



CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 61

Apéndice B. Diagramas de equilibrio para el caso vapor-flue gas.

Figura 24

Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una presión de 950 psia (65 bar) en un rango de temperaturas de 520-580 °F (270-300 °C)



Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una presión de 1100 psia (75 bar) en un rango de temperaturas de 520-580 °F (270-300 °C)



CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 62

Figura 26





Diagrama de equilibrio de los productos de corrosión teóricos para una temperatura de 560 °F (290 °C) en un rango de presiones de 800-1100 psia (55-75 bar)



Apéndice C. Variación en la cantidad en equilibrio respecto a la presión a temperatura constante para el grupo de control.

Figura 28

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe₂O₃ con respecto a la presión

Cantidad en equilibrio Fe₂O₃ vs Presión caso vapor



Variación en la cantidad en equilibrio de Fe₃O₄ con respecto a la presión



Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO3 con respecto a la presión



Cantidad en equilibrio $FeCO_3$ vs Presión caso vapor

Apéndice D. Efecto de la temperatura para las cantidades formadas en equilibrio para el caso vapor-flue gas.

Figura 31

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe₂O₃ con respecto a la temperatura



Variación en la cantidad en equilibrio de Fe₃O₄ con respecto a la temperatura



Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO₃ con respecto a la temperatura



Apéndice E. Variación en la cantidad en equilibrio de los productos teóricos con respecto a la presión/temperatura y la eficiencia de remoción de O₂ para el caso vapor-flue gas.

Figura 34

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_2O_3 *a* 800 *psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Cantidad Fe₂O₃ a 800 psia vs Temperatura

Figura 35

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_3O_4 *a* 800 *psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de $FeCO_3$ a 800 psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de $MnCO_3$ *a* 800 *psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de MnO_2 *a* 800 *psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_2O_3 *a* 950 *psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2





CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 70

Figura 40

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_3O_4 *a* 950 *psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de $FeCO_3$ *a* 950 *psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de $MnCO_3$ a 950 psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de MnO_2 *a* 950 *psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_2O_3 a 1100 psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de O2



Cantidad Fe₂O₃ a 1100 psia vs Temperatura

Figura 45

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe₃O₄ a 1100 psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de O₂




CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 73

Figura 46

Variación en la cantidad en equilibrio de $FeCO_3$ *a 1100 psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de $MnCO_3$ *a 1100 psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de MnO_2 *a 1100 psia con respecto a la temperatura y la eficiencia de remoción de* O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_2O_3 a 540 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2





Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_3O_4 a 540 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2





*Variación en la cantidad en equilibrio de FeCO*₃ a 540 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de $MnCO_3$ a 540 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de MnO_2 a 540 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_2O_3 a 560 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



Cantidad Fe₂O₃ a 560 °F vs Presión

Variación en la cantidad en equilibrio de Fe_3O_4 a 560 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



CORROSIÓN EN AMBIENTES DE VAPOR-FLUE GAS MEDIANTE SIMULACIÓN 78

Figura 56

Variación en la cantidad en equilibrio de $FeCO_3$ a 560 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2





*Variación en la cantidad en equilibrio de MnCO*₃ a 560 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



Variación en la cantidad en equilibrio de MnO_2 a 560 °F con respecto a la presión y la eficiencia de remoción de O_2



Cantidad MnO₂ a 560 °F vs Presión