

Efecto del proceso de inyección de vapor con naftenato de hierro y nafta sobre la corrosión del
acero al carbono API-P110

Lina Paola García Murillo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Metalúrgica

Director:

Darío Yesid Peña Ballesteros

Doctor en Corrosión

Codirector(es):

Adán Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Juan Carlos Orozco Agamez

Magíster en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

*Siempre a Dios porque todos los caminos que recorrí me trajeron a este momento,
gracias porque todo tenía que ser como fue.*

*A la mujer más noble, amorosa y entregada, la mujer que me dio el privilegio de ser su
hija gracias por amarme, por motivarme, por abrazarme, eres mi fortaleza, eres mis ganas de
verte siempre sonreír, eres los brazos que siempre anhelo abrazar.*

Agradecimientos

Expreso mis agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
- A todos mis profesores que fueron parte primordial de mi formación profesional gracias por todo el conocimiento y valores transmitidos.
- A mi director Dario Yesid Peña, mi codirector Adán Yovani León y Juan Carlos Orozco, por su apoyo, constante orientación y motivación.

Tabla de Contenido

Introducción	12
1.Objetivos	16
1.1.Objetivo General.....	16
1.2.Objetivos Específicos.....	16
2.Fundamentación Teórica.....	17
2.1.Inyección de Vapor	17
2.2.Co-inyección.....	18
2.3.Nafta y naftenato de hierro	18
2.4Catalizador	19
2.5.Corrosión.....	20
2.6.Acero al carbono API-P110.....	21
2.7.Técnicas de Caracterización	23
2.8.Técnica de Gravimetría Discontinua	24
3.Desarrollo experimental.....	25
3.1. Equipos de laboratorio	25
3.1.1. Reactor tipo batch	25
3.1.2. Baño térmico.....	26
3.1.3. Balanza OHAUS.....	27
3.1.4. Pulidora Metaserv 3000 de Buehler.....	28
3.1.5. Centrifuga Hettich Universal 320 R	29
3.2. Recopilación bibliográfica.	29

3.3. Montaje y selección de materiales.	30
3.3.1. Montaje experimental	30
3.3.3. Preparación de las muestras: cupones gravimétricos.....	32
3.4. Proceso experimental	33
3.4.1. Preparación de las pruebas.....	33
3.4.2. Fase reactiva.....	33
3.4.3. Desmonte del reactor	33
3.4.4. Limpieza de los cupones	34
3.4.5. Separación de productos	34
3.4.6. Pruebas de caracterización	34
3.4.7. Prueba de gravimetría discontinua.....	34
4.Resultados y discusión.....	35
4.1.Velocidad de corrosión	35
4.2.Morfología y productos formados	38
4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sobre el acero API P110.....	39
4.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	43
5. Conclusiones.....	47
Referencias bibliográficas.....	49
Apéndices.....	55

Lista de Figuras

Figura 1. <i>Reactor tipo Batch</i>	26
Figura 2. <i>Balanza OHAUS</i>	28
Figura 3. <i>Pulidora Metaserv 3000 de Buehler</i>	28
Figura 4. <i>Centrífuga Hettich Universal 320R</i>	29
Figura 5. <i>Esquema del reactor usado y el baño termal</i>	30
Figura 6. <i>Dimensiones del cupón gravimético acero al carbono API P-110</i>	31
Figura 7. <i>Velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición del acero API-P110</i>	36
Figura 8. <i>Velocidad de corrosión en función del tiempo (120 h) para el acero API-P110</i>	38
Figura 9. <i>Microscopía electrónica de Barrido, Espectroscopía de energía dispersa (SEM/EDS) del acero al carbono API-P110 sin exposición</i>	39
Figura 10. <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sección longitudinal de un Acero API P110 expuesto a la fase líquida a condiciones de inyección de vapor convencional</i>	40
Figura 11. <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sección longitudinal de un Acero API P110 expuesto a la fase gaseosa a condiciones de inyección convencional</i>	41
Figura 12. <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sección longitudinal de un Acero API P110 expuesto a la fase líquida a condiciones de inyección catalítica</i>	42
Figura 13. <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sección longitudinal de un Acero API P110 expuesto a la fase gaseosa a condiciones de inyección catalítica</i>	43
Figura 14. <i>Difractograma de la la capa formada sobre los cupones expuestos a acuatermólisis</i>	44

Lista de Tablas

Tabla 1. <i>Grados API, viscosidad y % Azufre presente en el crudo de estudio.</i>	31
Tabla 2. <i>Características del catalizador seleccionado para el desarrollo de la investigación.</i> ..	32
Tabla 3. <i>Composición química del acero API-P110.</i>	32
Tabla 4. <i>Composiciones de las áreas de análisis de DRX determinadas por la herramienta X'Pert HighScore.</i>	44

Lista de Apéndices

Apéndice 1 55

Glosario

API: American Petroleum Institute (Instituto Americano del Petróleo). También es una medida de la densidad del petróleo crudo y se refiere a la escala de gravedad API, la cual mide la densidad relativa de un líquido con respecto a la del agua.

Catalizador: es una sustancia que acelera una reacción química sin ser consumido durante esta. Aumentan la velocidad de reacción al reducir la energía de activación requerida.

DRX: Difracción de rayos X. Es una técnica utilizada en la caracterización de materiales para determinar su estructura cristalina.

Mojabilidad: propiedad física que describe la capacidad de una sustancia para extenderse sobre la superficie de otra sustancia en contacto con ella. Facilidad con la que un líquido puede mojar una superficie sólida.

Nafta: es un tipo de hidrocarburo que se utiliza ampliamente como combustible para motores de combustión interna.

Naftenato de hierro: es una sal de hierro de los ácidos nafténicos, las cuales son mezclas complejas de ácidos carboxílicos obtenidos a partir de la destilación del petróleo.

API P-110: clasificación de acero utilizado en la fabricación de tuberías y conexiones para la industria petrolera. Hace referencia a la resistencia mínima a la tensión del acero, que es de 110.000 libras por pulgada cuadrada (psi)

SEM: *Scanning Electron Microscopy* (microscopía electrónica de barrido). Es una técnica utilizada para obtener imágenes de alta resolución de superficies de muestras sólidas.

Resumen

Título: Efecto del proceso de inyección de vapor con naftenato de hierro y nafta sobre la corrosión del acero al carbono API-P110*

Autor: Lina Paola García Murillo**

Palabras Clave: Acero API-P110, Corrosión, Nafta, Naftenato de hierro

Descripción: El presente trabajo de investigación evaluó el efecto del proceso de inyección de vapor con nafta y catalizador sobre la corrosión del acero al carbono API-P110. Se utilizó la técnica de gravimetría discontinua para determinar la velocidad de corrosión en función de la pérdida de masa del acero expuesto a mezclas de nafta y naftenato de hierro en fase líquida y fase gas. Se emplearon técnicas de caracterización (SEM/EDS y DRX) para determinar los cambios morfológicos y los compuestos formados en el acero. Los resultados indicaron que la velocidad de corrosión del acero aumenta en la fase líquida cuando se expone a la mezcla sin catalizador, mientras que la presencia del catalizador generó que la velocidad de reacción disminuyera, actuando como un inhibidor.

Además, la velocidad de corrosión del acero disminuyó en función del tiempo en todos los casos estudiados, debido a la generación de productos durante las primeras horas, ya que su formación contribuye a la disminución de iones disponibles reaccionantes responsables de generar más productos de corrosión.

La formación de cristales esféricos de Fe_3O_4 resultó beneficioso ya que se relaciona con una superficie más uniforme y homogénea que permitió una velocidad de corrosión menor. En cambio, el cupón expuesto a la fase líquida de la mezcla sin el catalizador presentó un crecimiento dendrítico y desordenado que resulta propenso a la acumulación de contaminantes y agentes corrosivos que pueden acelerar la corrosión. En general, los resultados de la investigación indican que el proceso híbrido de inyección de vapor con nafta y catalizador puede mejorar la protección contra la corrosión del acero API-P110 en aplicaciones industriales.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías fisicoquímicas Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Programa académico. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros. Ph.D en Corrosión. Codirectores: Adán Yovani León Bermúdez Ph.D en Ingeniería Química, Juan Carlos Orozco Agamez Msc. en Ingeniería Química

Title: Effect of the steam injection process with iron naphthenate and naphtha on the corrosion of carbon steel API-P110.*

Abstract

Author(s): Lina Paola Garcia Murillo **

Key Words: API-P110 steel, Corrosion, Naphtha, Iron naphthenate.

Description: The research evaluated the effect of the steam injection process with naphtha and catalyst on the corrosion of carbon steel API-P110. The discontinuous gravimetric technique was used to determine the corrosion rate as a function of the mass loss of the steel exposed to mixtures of naphtha and iron naphthenate in both liquid and gas phases. Characterization techniques were employed to determine the morphological changes and compounds formed on the steel surface. The results indicated that the corrosion rate of the steel increased in the liquid phase when exposed to naphtha, while the presence of the catalyst caused a decrease in the reaction rate and created a protective barrier on the material due to its ability to adhere to the steel surface. Furthermore, the corrosion rate of the steel decreased over time in all cases studied due to the formation of a protective barrier from the corrosion products deposited on the steel surface. The SEM technique determined the morphology of the samples, indirectly indicating the absence or presence of corrosion products formed on the surface under study, while the EDS indicated the presence of elements that make up these products. The study was conducted on API P-110 steel coupons for both conventional and catalytic steam injection.

The formation of spherical Fe_3O_4 crystals was found to be beneficial since it relates to a more uniform and homogeneous surface that allowed for a lower corrosion rate. On the other hand, the coupon exposed to the liquid phase of the mixture without the catalyst presented dendritic and disordered growth, which is prone to the accumulation of contaminants and corrosive agents that can accelerate corrosion. Overall, the research results indicate that the hybrid process of steam injection with naphtha and catalyst can improve corrosion protection of API-P110 steel in industrial application.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering. Academic Program. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros, Ph.D. in Corrosion. Co-directors: Adán Yovani León Bermúdez, Ph.D. in Chemical Engineering, Juan Carlos Orozco Agamez, MSc. in Chemical Engineering.

Introducción

La industria del petróleo y gas en todo el mundo se ha enfrentado a grandes retos para mitigar los problemas asociados a la corrosión. La estimación del costo anual global de la corrosión en la industria del petróleo para el 2020 fue de aproximadamente 1,9 billones de dólares (Tamalmani & Husin, 2020). Se ha reportado que, con correctas prácticas de control de la corrosión existiría un ahorro entre 15% y 35%, es decir, aproximadamente 375.000 y 875.000 millones de dólares anuales a nivel mundial. En la industria, la corrosión es uno de los principales factores que contribuyen a fallos de las tuberías, que, transportan productos, incluyendo gas seco, gas húmedo, petróleo crudo con agua emulsionada y líquidos procesados, entre otros fluidos. El elevado contenido de compuestos como el agua, H_2S , mercaptanos, $NaCl$, $CaCl_2$, CO_2 , ácidos orgánicos y sales disueltas en el crudo (Palash et al., 2012) puede provocar reacciones que generan compuestos altamente corrosivos, como H_2SO_4 y HCl (De Turrís et al., 2013). Estos compuestos pueden dañar los equipos utilizados en los diferentes procesos de la industria del petróleo y disminuir la utilidad del acero, además de afectar la pureza del crudo (Peña et al., 2010)

En la actualidad, se están desarrollando diferentes investigaciones para mitigar los daños económicos, técnicos y de mano de obra que causa la corrosión dentro de las diferentes industrias. A continuación, se presentan algunos estudios relacionados con el tema:

En el año 2022, He y colaboradores, estudiaron el mecanismo de corrosión y el comportamiento de falla del acero 20G en un ambiente de $CO_2/O_2/SO_2$ vaporizado (7.8 MPa, 100-301 °C). Utilizaron técnicas de caracterización de superficies para analizar la velocidad de corrosión y la morfología microscópica de la película de productos de corrosión, para determinar las condiciones que afectan la corrosión. Los autores encontraron que la temperatura influye en

gran medida sobre la cinética de formación de la película, y que la película de productos de corrosión resultante de esta reacción puede brindar una buena protección contra la corrosión. No obstante, la interacción entre H^+ y Cl^- puede conducir a la degradación de las propiedades mecánicas del material (He et al., 2022).

Durante el 2020, Arzhagui y colaboradores, realizaron un estudio en el que se experimentó con acero X80 en una solución de NaCl en un ambiente de laboratorio para observar la generación y crecimiento de las picaduras por corrosión. Los investigadores desarrollaron un modelo probabilístico para predecir la tasa de crecimiento de la corrosión por picaduras utilizando los resultados experimentales. Para modelar el proceso de manera más realista, la metodología propuesta consideró que el proceso de degradación consiste en el tiempo necesario para la iniciación y propagación de la picadura. Los resultados indicaron que la metodología utilizada es capaz de predecir el tiempo requerido para alcanzar un tamaño de picadura específico (Arzaghi et al., 2020).

Bai, et al., realizaron un estudio relacionado con la corrosión sobre el comportamiento del material 15CrMo en vapor de salmuera con sulfato de sodio. Los resultados mostraron que los productos de corrosión están compuestos principalmente de $FeOOH$, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . La generación de Fe_3O_4 fue inhibida por la salinidad. Además, se registró que las concentraciones de $FeOOH$ y Fe_2O_3 aumentaron con la temperatura, mientras que la concentración de Fe_3O_4 disminuyó. Los contenidos de $FeOOH$ y Fe_2O_3 disminuyeron con el tiempo y el contenido de Fe_3O_4 presentó la tendencia opuesta. El $FeSO_4$ presentó bajos niveles de concentración a lo largo de las pruebas realizadas (Bai et al., 2021).

Los autores Vasquez-Medrano et al., estudiaron el proceso de corrosión de un acero API-X52 en crudo por medio de las técnicas de ruido electroquímico y la extrapolación de Tafel para

la determinación de la velocidad de corrosión, los investigadores utilizaron probetas circulares de acero API X52 embebidas en una resina fenólica y sumergidas en diferentes soluciones de crudo y salmuera, con y sin agitación para evaluar la tasa de corrosión en cada una de las condiciones. Los resultados mostraron que la tasa de corrosión es mayor en el petróleo crudo con salmuera que en el petróleo crudo puro y además, que la agitación de la solución aumenta la tasa de ataque.

En el 2016, Wang y Zhang, realizaron una revisión de literatura sobre el impacto del crudo en la corrosión de tuberías, encontrando una relación entre la viscosidad y densidad del petróleo crudo y la corrosión del acero en soluciones de crudo y agua salada. La baja viscosidad del crudo ayuda a separar el agua de las mezclas y la diferencia de densidad entre el petróleo crudo y el agua es beneficiosa para la separación del agua. Adicionalmente, los autores encontraron una relación lineal entre la gravedad API y la tasa crítica de ruptura de corrosión. Por otro lado, también deben considerarse los compuestos del crudo debido a que pueden influir en la corrosión del acero: las cadenas aromáticas son más protectoras contra la corrosión que las cadenas parafínicas. Además se menciona que la presencia de nitrógeno y azufre en el petróleo crudo puede ser beneficioso para la protección contra la corrosión. Los autores también consultaron estudios avanzados en los que se han extraído compuestos específicos del petróleo crudo para pruebas de inhibición y se ha demostrado que los compuestos de resinas tienen la mayor eficiencia de inhibición y cobertura de adsorción (Wang & Zhang, 2016)

Aunque estos estudios proveen resultados importantes sobre la corrosión dentro de diferentes procesos, no se han realizado investigaciones relacionadas con la corrosión durante el proceso de co-inyección de vapor con naftenato de hierro cuando es utilizado como catalizador dentro del proceso en la industria petrolera.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente trabajo de investigación se plantea determinar el efecto de la reactividad de un crudo pesado colombiano sobre la corrosión del acero al carbono API P-110 en condiciones de inyección de vapor utilizando naftenato de hierro como catalizador y nafta, con dos finalidades; en primer lugar, evaluar el efecto de las condiciones del proceso sobre la corrosión del acero al carbono API P-110, y en segunda medida, relacionar el comportamiento corrosivo del proceso con la naturaleza del crudo original.

Para el cumplimiento del objetivo de este trabajo, esta investigación pretende evaluar variables de estudio como el tiempo de exposición, además de la presencia de nafta y catalizador en el proceso. La velocidad de corrosión se evaluará mediante métodos gravimétricos, en los que se expone el material en condiciones establecidas del proceso híbrido de inyección de vapor. Por otra parte, también se determinarán los cambios en la morfología del material y las propiedades del crudo mejorado, mediante el uso de las técnicas de caracterización de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX), densidad y viscosidad, entre otros.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Evaluar el efecto del proceso de inyección de vapor con nafta y catalizador sobre la corrosión del acero al carbono API-P110.

1.2. Objetivos Específicos

Determinar la velocidad de corrosión en el acero al carbono API-P110 en el proceso de inyección de vapor con nafta y naftenato de hierro, mediante el método de gravimetría discontinua.

Determinar los cambios morfológicos y los compuestos formados en el acero API-P110 del proceso híbrido de inyección de vapor, mediante el uso de técnicas analíticas como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX).

Analizar la relación entre la velocidad de corrosión del material API-P110 y los productos formados en el acero expuesto al proceso híbrido de inyección de vapor con nafta y naftenato de hierro.

2. Fundamentación Teórica

Para el entendimiento y correcto desarrollo del proyecto, es necesario definir algunos conceptos y teorías relacionados con la inyección de vapor con naftenato de hierro y nafta sobre la corrosión del acero al carbono API-P110.

2.1. Inyección de Vapor

Es un método de recuperación térmico donde se permite la extracción adicional de crudo, en el yacimiento se inyecta el vapor generado en la superficie a través de pozos de inyección distribuidos, este calienta el petróleo crudo y disminuye su viscosidad. La inyección de vapor puede ser continua o alternada. En la inyección de vapor alternada se inyecta vapor en el yacimiento a altas temperaturas de manera intermitente, se procede a cerrar el pozo para después dar reinicio a la producción. La inyección de vapor continua calienta la zona alrededor del pozo creando una zona de vapor que crece a medida que se mantiene la inyección de vapor en la formación haciendo que se produzca un desplazamiento del petróleo hacia los pozos de producción (Ovalles et al., 2000; Zhu et al., 2010).

Estos métodos producen cambios en la mojabilidad de la roca y una reducción en la viscosidad del crudo (Ovalles et al., 2000). Se podrían producir cambios en su composición como la formación de compuestos de tipo organosulfurados que se detectan en crudos ricos en azufre (Kowalewski et al., 2008, 2010) generarse ácido sulfhídrico gaseoso en el yacimiento (Zhu et al., 2010) y también se pueden presentar cambios en la composición SARA (Chouparova & Philp, 1998; Hongfu et al., n.d.; Larter & Aplin, 1995; Yangming et al., 2003). Estos cambios pueden mejorar o no la calidad del crudo extraído.

2.2. Co-inyección

Es un método de recuperación mejorada de crudo en el que se inyectan dos fluidos diferentes en un yacimiento de petróleo al mismo tiempo: vapor de agua acompañada de otras sustancias como: solventes, surfactantes, dióxido de carbono, líquidos iónicos, biodiésel, catalizadores, entre otros. Dicha combinación puede tener efectos sinérgicos dentro de la recuperación de petróleo al mejorar la movilidad del petróleo y reducir la tensión interfacial entre el agua y el crudo (Hanisah et al., 2018)

Resulta ser un método más complejo que la inyección de vapor, requiriendo mayor control y monitoreo para evitar problemas como la segregación de fluidos o acumulación de gases dentro del yacimiento. A pesar de los desafíos a los que se enfrenta esta técnica, resulta ser efectiva en la recuperación de petróleo y es ampliamente utilizada en campos de petróleo de todo el mundo (Dehghan et al., 2013) La co-inyección ha sido materia de investigación dentro de la industria del petróleo y gas, desencadenando numerosos estudios relacionados con el uso de aditivos químicos y productos a base de solventes para mejorar la recuperación de aceite pesado y bitumen, entre estos se encuentran la adición de catalizadores al método convencional de inyección de vapor en busca de mejora del proceso en general (Dong et al., 2019)

2.3. Nafta y naftenato de hierro

La nafta es una fracción ligera del petróleo que se utiliza como diluyente en el proceso de inyección de vapor. Su composición química varía según la fuente de petróleo de origen. Según Bian et al., (2011) la nafta se compone principalmente de hidrocarburos alifáticos, nafténicos y aromáticos con una concentración promedio de compuestos aromáticos del 60% en peso.

En cuanto al naftenato de hierro, este compuesto es una mezcla compleja de sales de hierro y ácidos nafténicos obtenidos a partir de petróleo crudo, al igual que en el caso de la nafta, su composición también varía de acuerdo con el origen del petróleo del cual se obtiene. Para Eke et al., (2020) el naftenato de hierro, tiene una concentración promedio de hierro del 6.8% en peso y un contenido de ácido nafténico de aproximadamente el 70% en peso.

La presencia de estos compuestos puede afectar sobre la corrosión del acero al carbono utilizado en la industria del petróleo. Según la presencia de este tipo de compuestos en solución de agua salada aumenta la corrosión de acero al carbono al causar la degradación de la capa protectora de óxido en la superficie del acero. Sin embargo, no se conoce el efecto de su presencia sobre acero API P-110 en condiciones de extracción de crudo.

2.4. Catalizador

La adición de catalizadores busca mejorar el método convencional de inyección de vapor. Los catalizadores precursores de metales de transición (hierro, níquel, molibdeno, tungsteno, cobalto, zinc) así como zeolitas y otros materiales porosos. Los catalizadores, disminuyen la energía de activación necesarias para el rompimiento de enlaces fuertes como lo son C=S, C=O, C=N, C-C, C-S-C, C-O-C y C-N-C (Salas-Chia et al., 2022) Las mezclas que se utilizan en las pruebas experimentales y se inyectan en el yacimiento son precursores que a cierta temperatura y presencia de compuestos organosulfurados se convierten en sulfuros metálicos (Núñez-Méndez et al., 2021)

La función de los catalizadores en la coinyección de vapor es aumentar la eficiencia de la recuperación del petróleo al mejorar la movilidad del petróleo atrapado en la formación y reducir la viscosidad del crudo. Cuando se incorpora un catalizador al proceso de inyección de vapor, se

observa una mejora duradera en las características físicas y químicas del crudo, incluso si la temperatura del yacimiento vuelve a las condiciones iniciales (sin inyección de vapor) (Salas-Chia et al., 2022)).

Además, algunos catalizadores también pueden tener propiedades de inhibición de la corrosión, lo que ayuda a proteger los equipos y tuberías utilizados en el proceso de corrosión. Según (Vakhin et al., 2023) el uso de un catalizador de níquel en la coinyección de vapor también puede reducir la corrosión del acero al carbono en el proceso.

2.5. Corrosión

La corrosión es el ataque destructivo de un material como metales, semiconductores, aislantes e incluso polímeros por reacción química o electroquímica con su entorno, este puede ser una fase gaseosa con o sin humedad y un electrolito acuoso o no acuoso, la estructura y la composición de un metal suelen determinar el comportamiento de la corrosión, es frecuente que se tengan diferentes elementos de aleación con sus propiedades químicas y electroquímicas, sólidos bifásicos o multifásicos, compuestos o metales con inclusiones, y límites de grano con diferente composición en comparación con los propios granos, esto es consecuencia de la segregación de componentes en los límites de los granos y en la superficie del material dando lugar a cambios en las propiedades químicas y físicas (Revie & Uhlig, 2008)

Los procesos de corrosión se producen en la superficie y pueden afectar a la mayor parte de los materiales y a la fase líquida o gaseosa en contacto. Se deben estudiar los mecanismos de corrosión para mejorar la comprensión de las causas de la corrosión y las formas de prevenir y/o minimizar los daños causados por esta (Philippe Marcus, 2012)

2.6. Acero al carbono API-P110

El acero al carbono API P110 es un tipo de acero para tuberías de alta resistencia utilizado en la industria petrolera y de gas. Cumple con la especificación API 5CT del American Petroleum Institute y presenta las siguientes propiedades (API, 2018)::

-Propiedades mecánicas

Resistencia a la tracción mínima: 758 MPa (110 ksi).

Límite elástico mínimo: 689 MPa (100 ksi).

Resistencia al impacto a baja temperatura: 60 J a -20°C.

Dureza Brinell: 235-285 HB.

Estas propiedades mecánicas aseguran que el acero pueda soportar altas cargas y resistir la deformación plástica bajo condiciones extremas. Además, el acero API-P110 tiene una excelente soldabilidad y puede ser sometido a tratamientos térmicos para mejorar aún más sus propiedades mecánicas (Ramírez, 2016)

-Propiedades térmicas

Temperatura de fusión: 1420-1465°C.

Coefficiente de expansión térmica lineal: 12,1 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$.

Conductividad térmica: 46,6 W/mK.

Sus propiedades térmicas permiten que el acero API-P110 pueda soportar temperaturas extremas sin sufrir deformación o fallo estructural. Además, la alta conductividad térmica asegura que el acero pueda transferir el calor de manera efectiva, lo que es importante en aplicaciones en las que se deben controlar las temperaturas (Ramírez, 2016)

En cuanto a la composición química típica del acero al carbono API-110 es la siguiente (API, 2018; Li et al., 2014)

Carbono (C): 0,30 - 0,36 %

Silicio (Si): 0,15 - 0,35 %

Manganeso (Mn): 0,40 - 0,70 %

Fósforo (P): máx. 0,025 %

Azufre (S): máx. 0,020 %

Cromo (Cr): 0,80 - 1,10 %

Molibdeno (Mo): 0,15 - 0,25 %

Níquel (Ni): máx. 0,50 %

Cobre (Cu): máx. 0,35 %

Se debe tener en cuenta que los límites de tolerancia para la composición química pueden variar según la norma específica que se utilice. Además, la composición química puede ser ajustada mediante tratamientos térmicos y otros procesos de aleación para cumplir con requisitos específicos de aplicaciones en la industria del petróleo y gas.

La presencia de cromo y molibdeno en el acero API-P110 le confiere una mayor resistencia a la corrosión y una mayor resistencia mecánica, lo que lo hace adecuado para su uso en ambientes hostiles. El bajo contenido de azufre y fósforo reduce la formación de grietas y fisuras durante la fabricación y el uso de la tubería (Ramírez, 2016).

El acero al carbono API P110 es resistente a la corrosión debido a la presencia de una capa de óxido en su superficie que lo protege de los agentes corrosivos (Paredes-Dugarte et al., 2015). Sin embargo, la corrosión puede ocurrir cuando esta capa se daña o se destruye por exposición a ambientes agresivos, como en presencia de CO₂, H₂S, agua salada y otros compuestos químicos corrosivos que se encuentran en la industria petrolera (Li et al., 2014).

En este sentido, varios estudios han investigado el comportamiento frente a la corrosión del acero P110. Por ejemplo, (Li et al., 2014) encontraron que el acero P110 tiene una buena resistencia a la corrosión en ambientes de CO₂, pero su resistencia a la corrosión disminuye en presencia de H₂S. También descubrieron que la presencia de NaCl en el ambiente de CO₂ aumenta la tasa de corrosión.

Asimismo, otros estudios como el de (Brandolt et al., 2017) han demostrado que la adición de elementos de aleación, como el niobio, puede mejorar la resistencia a la corrosión del acero P110 en ambientes agresivos.

2.7. Técnicas de Caracterización

Esta investigación utilizó varias técnicas de caracterización como la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) que se fundamenta en la emisión de un barrido de haz de electrones sobre la muestra, estos interactúan con ella produciendo distintas señales que son recogidas por detectores. Entre los detectores se encuentran; los detectores de electrones secundarios (SE) que aportan información de la textura/topografía más superficial al provenir de la capa más externa (Goldstein et al., 2003).

El detector de rayos X (EDX o EDS) capta la energía que proviene de los rayos x generados en la superficie que son característicos de cada elemento en la muestra y que aportan información sobre la composición elemental. Además, se utilizó la Difracción de Rayos X (DRX) que permite una rápida identificación de materiales particulados dando información detallada de la estructura cristalográfica de las muestras ayudando a identificar las fases presentes (Goldstein et al., 2003).

2.8. Técnica de Gravimetría Discontinua

Para determinar la tasa de corrosión para un acero al carbono P110, se utiliza el análisis gravimétrico, por medio de la ganancia o pérdida de masa del cupón en función del tiempo de exposición. Esta técnica está regida por la norma ASTM G1-03, donde se describe el procedimiento para la preparación de muestras, eliminación de los productos de corrosión y la evaluación del daño ocurrido por la corrosión (ASTM International, 2018). La velocidad de corrosión se puede determinar a partir de la pérdida de masa y el tiempo de exposición utilizando la Ecuación 1 (ASTM International, 2018).

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

Ecuación 1

Donde:

K: Constante de velocidad de corrosión. (8,76 x 10⁶ mm/año)

T: Tiempo de exposición (h)

A: Área

W: Pérdida de masa (g), con precisión de 1 mg.

D: Densidad (g/cm³)

3. Desarrollo experimental

Para dar cumplimiento a los objetivos propuestos, la metodología se desarrolló a través de siete etapas. Durante la primera etapa (Etapa 1) se realizó el análisis bibliográfico que permitió la recopilación de datos, ecuaciones y validación de resultados.

Se estudiaron los efectos de la exposición de cupones de Acero API P-110 a mezclas de crudo-nafta y crudo-nafta-catalizador. Para las dos mezclas se manejaron cantidades iguales de crudo, agua y nafta, las cuales fueron de 25, 12 y 1,15 g respectivamente. A la mezcla híbrida se le adicionó 0,15 g de catalizador. La temperatura y presión se manejaron constantes, siendo de 270 °C y 450 psia. Estos parámetros se tomaron directamente del trabajo de investigación de Salas-Chía & Núñez-Méndez, (2020) quienes a partir de una extensa revisión bibliográfica determinaron que las pruebas relacionadas con acuatermolisis catalítica deben a temperaturas que oscilen entre 200 y 350 °C.

Antes de entender las actividades realizadas para cumplir con los objetivos del presente trabajo de investigación, es necesario conocer los equipos involucrados en el desarrollo metodológico que permitieron la recopilación de datos de análisis dentro del laboratorio.

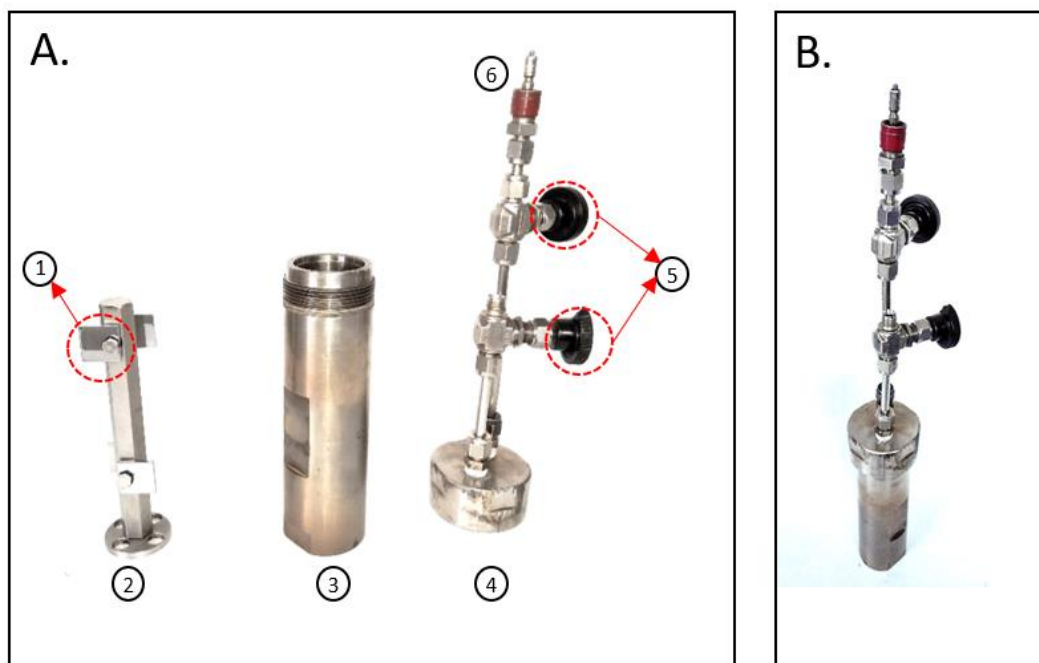
3.1. Equipos de laboratorio

3.1.1. Reactor tipo batch

Los reactores batch, son sistemas cerrados. El utilizado para el desarrollo de esta investigación cuenta con una capacidad volumétrica aproximada de 168 cm³ y un diámetro interno de 3,8 cm (véase Figura 1). Cuenta con un envase cilíndrico que pesa 1.279 g aproximadamente, el cual sirve como contenedor de la base de los cupones de acero. La base pesa aproximadamente 269 g, contiene una tapa de roscado interno con un peso aproximado de 791 g. La unión entre el

cilindro y la tapa cuenta con un sello de grafito. La rosca del cilindro debe ser lubricada antes de la realización de la prueba con antiadherente de cobre y grafito suspendidos en lubricante LB 8008 C5-A de marca LOCTITE, con el propósito de conseguir un sellado efectivo ante las altas presiones y temperaturas a las que opera el reactor. Además, cuenta con una válvula superior para lograr el ensamblado de otros sistemas, tales como presurización y agitación mecánica.

Figura 1. *Reactor tipo Batch.*



Nota: A. Partes del reactor tipo batch: (1) cupón gravimétrico, (2) base cuponera, (3) recipiente cilíndrico, (4) tapa de roscado interno y sello, (5) llaves de cierre, (6) válvula de ensamble. B. Montaje del reactor.

3.1.2. Baño térmico

El baño térmico es el sistema que permite que el reactor alcance la temperatura establecida para la realización de las pruebas. Antes del inicio de las pruebas, el reactor es inmerso dentro del

sistema térmico compuesto por un baño de arena de óxido de aluminio (Al_2O_3), el cual, gracias a su alta conductividad térmica, permite la transferencia de calor entre ambos sistemas. En la parte inferior del recipiente se encuentran las resistencias eléctricas que calientan el Al_2O_3 hasta alcanzar la temperatura necesaria. Además, se suministra aire al interior del recipiente desde el compresor generando un lecho fluidizado de Al_2O_3 . En la parte superior cuenta con un sistema mecánico, compuesto por una biela anclada a un rotor, permitiendo la agitación mecánica dentro del reactor.

El equipo es controlado a través de un tablero donde son establecidos y modificados los valores de temperatura del sistema, revoluciones de agitación y flujo de aire. Es asistido con un ventilador para evitar su recalentamiento, válvulas de manipulación y tuberías que permiten su respectiva conexión.

3.1.3. Balanza OHAUS

Para la correcta aplicación de la norma ASTM-G1-03 se utilizó un equipo para medir el peso de los cupones gravimétricos antes y después de ser sometidos a la prueba. El equipo es una balanza de marca OHAUS serie Discovery, cuenta con una precisión de cinco decimales, los principales materiales de fabricación son a base de acero y cristal, que resultan altamente resistentes a la corrosión y a las perturbaciones de tipo estático (Figura 2).

Figura 2. *Balanza OHAUS.*



3.1.4. Pulidora Metaserv 3000 de Buehler

Con el fin de lograr una superficie lisa y uniforme en los cupones usados en las pruebas, se utilizó una pulidora Metaserv 3000 de Buehler de 500 rpm. Dicho equipo resulta útil en la eliminación de rayas y arañazos en las muestras para lograr imágenes claras bajo el microscopio. La pulidora utilizada para este trabajo de investigación se muestra en la Figura 3. *Pulidora Metaserv 3000 de Buehler.*

Figura 3. *Pulidora Metaserv 3000 de Buehler.*



3.1.5. Centrifuga *Hettich Universal 320 R*

Es un equipo utilizado para separar los componentes de una muestra líquida a través de la fuerza centrífuga. Puede alcanzar velocidades de hasta 26.000 RPM, permitiendo una separación rápida de los componentes de la muestra. Cuenta con una capacidad máxima de 4 tubos x 1000 mL cada uno. Para el caso de esta investigación, se utilizó al finalizar las pruebas en el reactor, con el fin de separar las fases agua-crudo, para una posterior caracterización en otras investigaciones que lo requieran. La centrifuga utilizada se muestra en la Figura 4.

Figura 4. *Centrífuga Hettich Universal 320R.*



3.2. Recopilación bibliográfica.

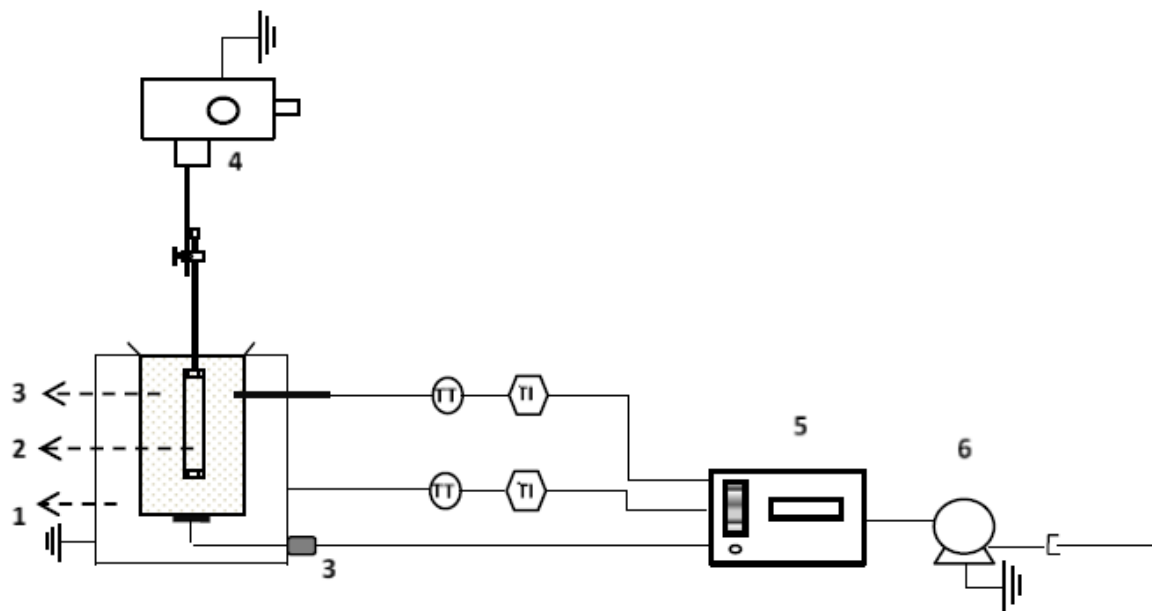
Se realizó una recopilación bibliográfica que permitió conocer las generalidades de la inyección de vapor, la acuatermólisis convencional y catalítica y los efectos corrosivos.

3.3. Montaje y selección de materiales.

3.3.1. Montaje experimental

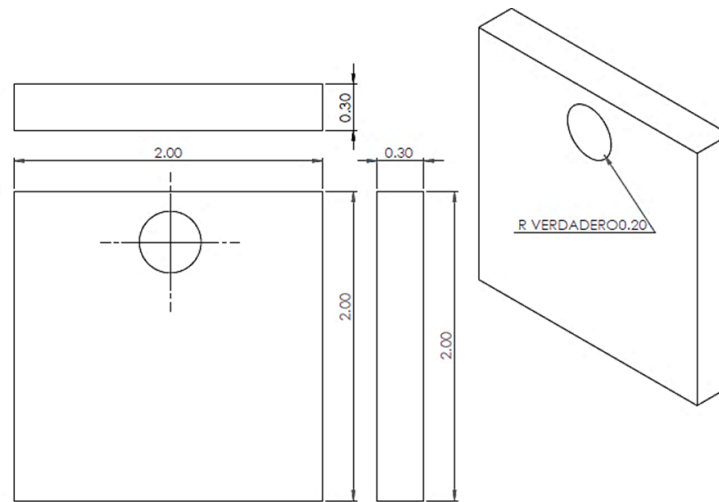
En la Figura 5 se encuentra representado ilustrativamente el montaje experimental para la toma de pruebas. En el interior del reactor se incluyó el portacupones que aseguró la inserción de los cupones gravimétricos de acero al carbono API P-110 con las dimensiones mostradas en la Figura 6.

Figura 5. Esquema del reactor usado y el baño termal.



Nota: Las partes enumeradas corresponden a (1) Baño de arena fluidizada, (2) Reactor discontinuo o tipo batch, (3) Arena Al₂O₃, (4) Agitador mecánico, (5) Controlador de temperatura, (6) Compresor.

Tomado de: Nunez-Mendez, K. S., Salas-Chia, L. M., Molina V, D., Munoz, S. F., Leon, P. A., & Leon, A. Y. (2021).

Figura 6. Dimensiones del cupón gravimétrico acero al carbono API P-110.

3.3.2. Elección de materiales

Para la realización de las pruebas experimentales en el laboratorio se usó un crudo pesado tipo Teca, procedente de pozos colombianos, además, también se usó nafta y un catalizador que corresponde a naftenato de hierro y agua desionizada. Algunas de las características más importantes se encuentran resumidas en la Tabla 1.

Tabla 1. Grados API, viscosidad y % Azufre presente en el crudo de estudio.

PROPIEDADES	° API	μ - Viscosidad	Azufre
TIPO DE CRUDO		(cP)	(%wt)
Teca	12,3	177,97	1,506

El naftenato de hierro fue seleccionado como catalizador para el desarrollo de esta investigación, ya que se al ser utilizado en diversos estudios dentro de la acuatermolisis catalítica, ha mostrado resultados importantes en el mejoramiento de diferentes características del crudo (Salas-Chía & Núñez-Méndez, 2020)

En la Tabla 2 se muestran algunas de las propiedades más importantes del naftenato de hierro.

Tabla 2. Características del catalizador seleccionado para el desarrollo de la investigación.

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

Nota. La información mostrada fue recopilada directamente de la ficha técnica proporcionada por la empresa fabricante STREM CHEMICALS, INC. y mediciones realizadas en el laboratorio.

En la Tabla 3 se muestra la composición química del acero API-P110.

Tabla 3. Composición química del acero API-P110.

Peso/Peso											ppm			
C	S	Si	Mn	P	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Nb	Ca	As	Ti	B
0,209	0,003	0,353	1,405	1,01	0,105	0,074	0,227	0,037	0,005	0,004	34	66	249	19

Fuente: (Dugarte et al., 2015).

Nota. La tabla muestra la composición química del acero seleccionado para el estudio.

3.3.3. Preparación de las muestras: cupones gravimétricos.

Los cupones gravimétricos utilizados en el desarrollo de las pruebas experimentales fueron maquinados a partir del acero API SPEC 5CT P110, las dimensiones de cada cupón son: 2 cm de largo, 2 cm de ancho, 0,3 de espesor y una perforación de 0,4 cm de diámetro, tal como se muestra en la Figura 6. La preparación se llevó a cabo teniendo en cuenta las normas internacionales estandarizadas ASTM E407 y ASTM G1, garantizando un acabado superficial apropiado para

entrar en contacto con el crudo. Cada uno de los experimentos se llevó a cabo en cupones con el fin de observar los efectos ocasionados por el proceso de acuatermólisis catalítica.

3.4. Proceso experimental

El proceso experimental se llevó a cabo a partir del diseño mixto para 3 variables: tiempo de exposición (5, 33, 66 y 120 h), catalizador (presencia y ausencia de este) y fase de exposición (líquida y gaseosa). La atmósfera de operación estuvo compuesta por gas nitrógeno y vapor de agua, llevándose a cabo dentro del sistema representado en la Figura 5.

3.4.1. Preparación de las pruebas.

Para la preparación de las muestras fue necesario registrar el peso de los cupones antes de la inmersión dentro del reactor. El crudo se mezcló con agua en una relación volumétrica de 2:1, respectivamente. Los cupones fueron asegurados sobre una base, que luego fue inmersa dentro del ambiente del crudo, cada base contó con cuatro (4) cupones, dos (2) estuvieron en contacto directo con la mezcla de líquido y los otros dos estuvieron en contacto con el vapor generado durante el tiempo de reacción.

3.4.2. Fase reactiva

El ambiente fue presurizado a 450 psi con nitrógeno, garantizando condiciones isotérmicas (270 °C) durante los periodos de 5, 33, 66 y 120 horas. Una vez finalizada cada prueba, se permitió que el reactor alcanzara la temperatura ambiente.

3.4.3. Desmonte del reactor

El reactor fue despresurizado, posteriormente se desmontaron las partes que componen el reactor y fueron, respectivamente limpiadas. Las muestras obtenidas fueron pesadas y el dato correspondiente registrado.

3.4.4. Limpieza de los cupones

Para la remoción del crudo adherido a la superficie de los cupones, se realizó la limpieza teniendo en cuenta la norma ASTM G31-72. Una vez limpios, se tomó y registro la masa final de los cupones y de los productos de crudo, para el posterior análisis del balance de masa de los cupones expuestos a los ambientes líquido y gaseosos del proceso.

3.4.5. Separación de productos

Los productos contenidos en el reactor fueron procesados mediante una estufa, y posteriormente con la centrífuga que permitió la separación del crudo y el agua.

3.4.6. Pruebas de caracterización

Con el propósito de reconocer los efectos físicos y químicos de la inmersión de los cupones dentro del ambiente de acuatermólisis convencional y catalítica, estos fueron analizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS) y de esta manera determinar los cambios sobre el material.

El análisis cuantitativo y cualitativo de las fases cristalinas formadas sobre los cupones fueron determinadas a partir de DRX por medio del software Diffract Eva.

3.4.7. Prueba de gravimetría discontinua

Para la medición de la masa de cada una de las muestras fue utilizada una balanza de cinco decimales, ubicada en el laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear en el parque tecnológico de Guatiguará. Fueron analizados 16 cupones gravimétricos a partir de su masa antes y después de cada exposición. Estos datos fueron utilizados para determinar la velocidad de corrosión a partir de la Ecuación 1.

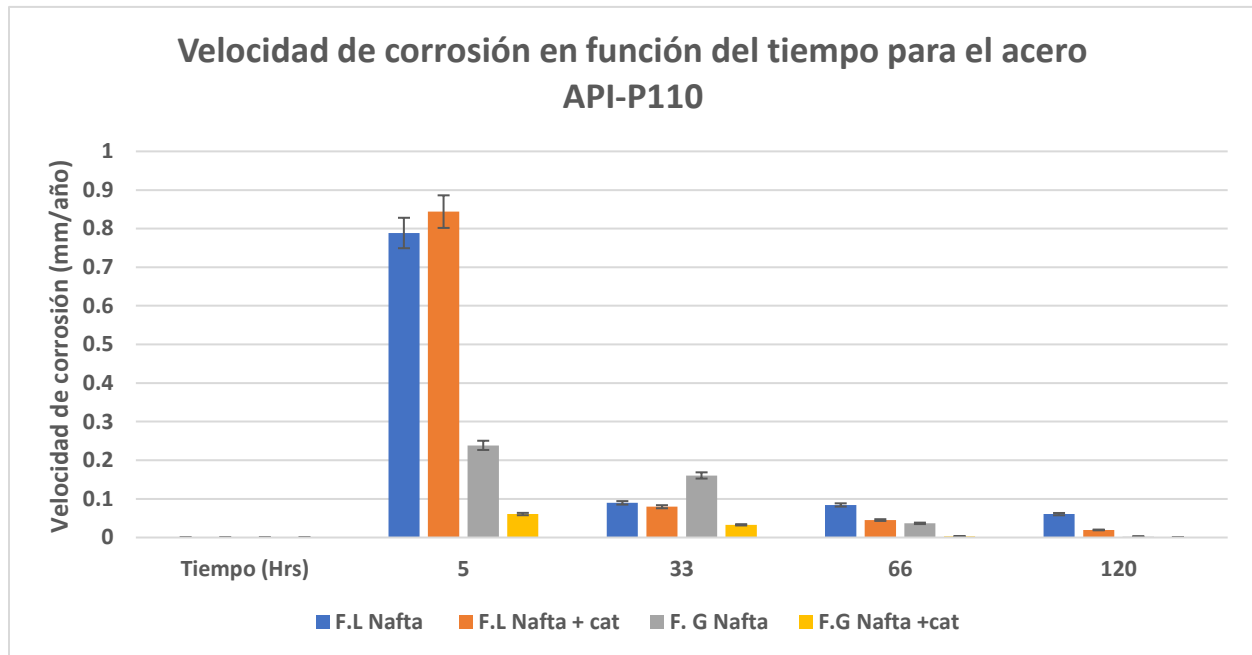
4. Resultados y discusión

En esta sección, se presentan los resultados de cada una de las pruebas desarrolladas para evaluar el efecto del proceso de inyección de vapor con nafta y catalizador sobre la corrosión del acero al carbono API-P110. Para esto, primero se presentarán los resultados relacionados con la velocidad de corrosión del acero, seguido de los cambios morfológicos por cuenta de la corrosión y finalmente, los compuestos formados en el acero API-P110 para analizar la relación existente entre la velocidad de corrosión y los productos formados en el acero expuesto al proceso híbrido de inyección de vapor con nafta y naftenato de hierro, utilizado como catalizador. De este modo, en esta sección se presentarán y discutirán las implicaciones de los resultados.

4.1. Velocidad de corrosión

A partir del análisis gravimétrico realizado bajo los estándares de la norma ASTM G1-03 (ASTM International, 2018), se realizó la medición de la velocidad de corrosión de acero al carbono API P110 expuesto a nafta y una mezcla de nafta y naftenato de hierro al 6% en peso en fase líquida y fase gas. La velocidad de corrosión fue medida en milímetros por año (mm/año) y los resultados se presentan en la Figura 7.

Estos resultados sugieren que la corrosión del acero al carbono API-P110 es más agresiva en fase líquida y que la adición del catalizador a la mezcla tiene un efecto protector en la corrosión en fase gas.

Figura 7. Velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición del acero API-P110.

Nota. Se presenta la velocidad de corrosión para los tiempos de 5, 33, 66 y 120 h en función de la fase de contacto (líquida y gas) aplicando el proceso de inyección de vapor convencional (nafta) y con catalizador (nafta +cat). Nafta corresponde a la mezcla: crudo-agua-nafta y Nafta + cat corresponde a la mezcla: crudo-agua-nafta-naftenato de hierro.

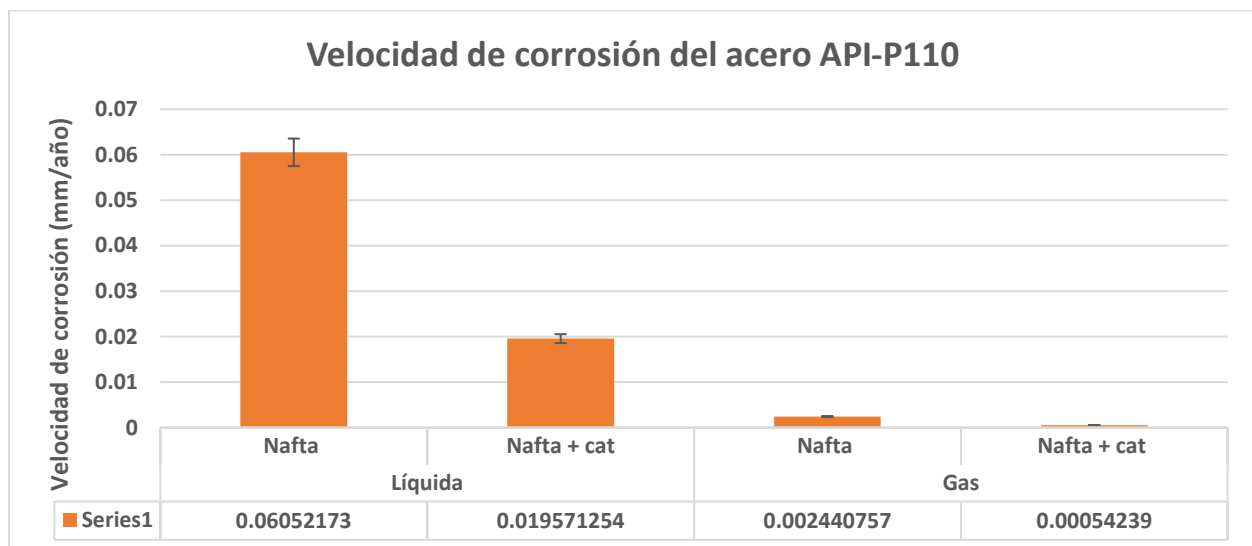
Respecto a los resultados es mayor la velocidad de corrosión en la fase de contacto líquida para las 5 h de exposición en las dos mezclas, esto puede deberse a que en fase líquida, los iones que se encuentran en la solución pueden entrar en contacto directo con la superficie del material (Liu et al., 2014) aumentando la probabilidad de que las reacciones corroan en el acero mientras que en la fase gaseosa, las moléculas se encuentran más dispersas, disminuyendo la velocidad a la que se produce la corrosión (Al-Janabi, 2020).

Además, se calcula que la velocidad de corrosión en la fase líquida de ambas mezclas disminuye aproximadamente un 87,5% entre los tiempos de 5 y 33 h, evidenciándose que la mayor cantidad de masa de los cupones disminuye durante las primeras 5 h de exposición. Esto se confirma al observar que las velocidades de reacción para esta fase se mantienen casi constantes entre los tiempos de 33 y 66 h, variando aproximadamente en un 10%. Sin embargo, para los cupones expuestos a la fase líquida durante 120 h se observa una disminución mayor al 50% de la velocidad de corrosión respecto a la prueba de 66 h, este proceso puede producirse por diferentes factores como la capa que se genera de Fe_3O_4 en la superficie del material la cual actúa como barrera protectora adicional contra la corrosión, ya que esta se forma por medio de las reacciones químicas que sufre el acero con el ambiente corrosivo y puede ser más gruesa y efectiva conforme aumenta el tiempo de exposición (Dwivedi et al., 2017).

Otro factor radica en que el medio corrosivo puede volverse menos agresivo con el tiempo por cuenta del agotamiento de los iones corrosivos o la reducción de oxígeno de la solución debido a que el sistema permanece aislado durante la realización de las pruebas, lo cual puede contribuir a la disminución en la velocidad de corrosión con el tiempo (Al-Janabi, 2020).

La presencia de naftenato de hierro, utilizado como catalizador, tiene un efecto en la disminución de la velocidad de corrosión del acero, esto se debe a la capacidad del naftenato de hierro para reaccionar con los iones presentes en el ambiente.

La figura 8 muestra la variación de la velocidad de corrosión para los cupones expuestos luego de 120 h para cada una de las pruebas realizadas. La velocidad de corrosión fue mayor para la fase líquida de nafta, siendo aproximadamente 2 veces mayor que la velocidad determinada para la mezcla con catalizador, indicando que para altos periodos de exposición, el naftenato de hierro actúa disminuyendo la velocidad de corrosión.

Figura 8. Velocidad de corrosión en función del tiempo (120 h) para el acero API-P110.

Nota. En la figura, F.L corresponde a la fase en contacto líquida y F.G corresponde a la fase en contacto gaseosa. Nafta corresponde a la mezcla: crudo-agua-nafta y Nafta + cat corresponde a la mezcla: crudo-agua-nafta-naftenato de hierro.

En las fases gaseosas las velocidades de corrosión de los cupones expuestos a la mezcla de nafta, y a la mezcla con catalizador se redujeron considerablemente, siendo de 0,0024 y 0,0005 mm/año, respectivamente, debido a que bajo las condiciones de operación de las pruebas, el crudo permanece en su mayoría en estado líquido, evitando que haya un alto grado de contacto entre la superficie del material y la mezcla.

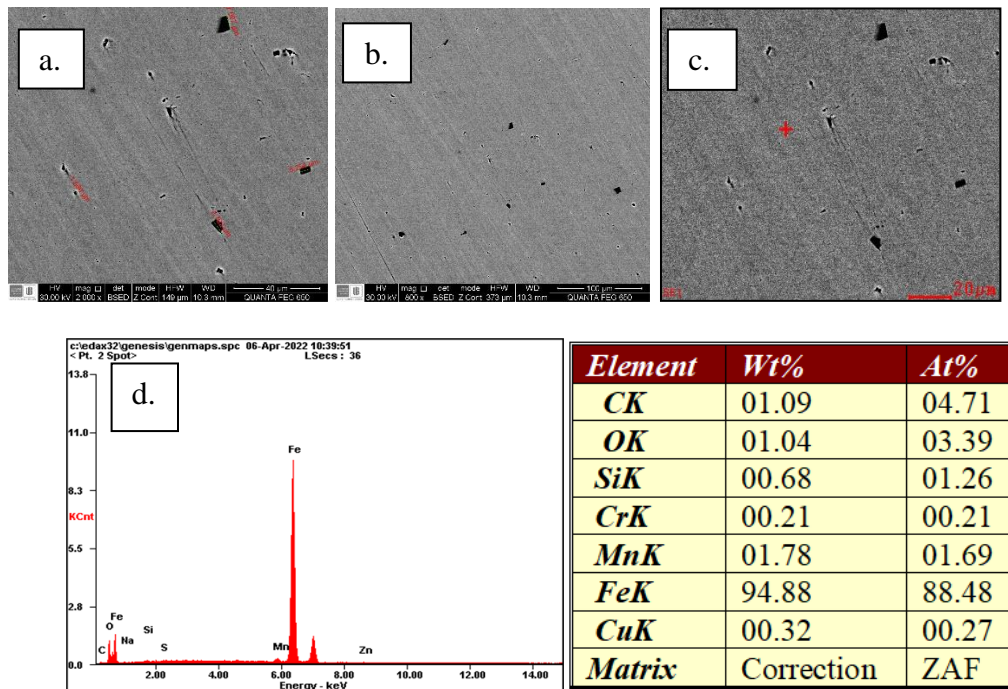
4.2. Morfología y productos formados

Teniendo en cuenta que el propósito de este estudio es evaluar el efecto de la acuatermólisis catalítica sobre el acero al carbono API P110, se determinaron los cambios morfológicos que produjo la formación de productos de corrosión. Para esto se caracterizaron los cupones a través de las técnicas de caracterización SEM-EDS y DRX sobre el acero base sin aplicar ningún

tratamiento y sobre el acero de los cupones expuestos a 120 horas a las condiciones de inyección convencional y catalítica, tanto en ambiente gaseoso como líquido.

La Figura 9 muestra las imágenes obtenidas para el cupón que no fue sometido a ningún proceso (blanco), evidenciándose inclusiones de carbono, cromo, manganeso y cobre. Estas inclusiones tienen medidas que oscilan entre 1,5 μm y 7 μm , aproximadamente, como se observa en la imagen (a).

Figura 9. Microscopía electrónica de Barrido, Espectroscopía de energía dispersa (SEM/EDS) del acero al carbono API-P110 sin exposición.



Nota: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del acero base (sin tratamiento) a: (a) 400X, (b) 100X y (c) 20X. (d) Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS)

4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sobre el acero API P110

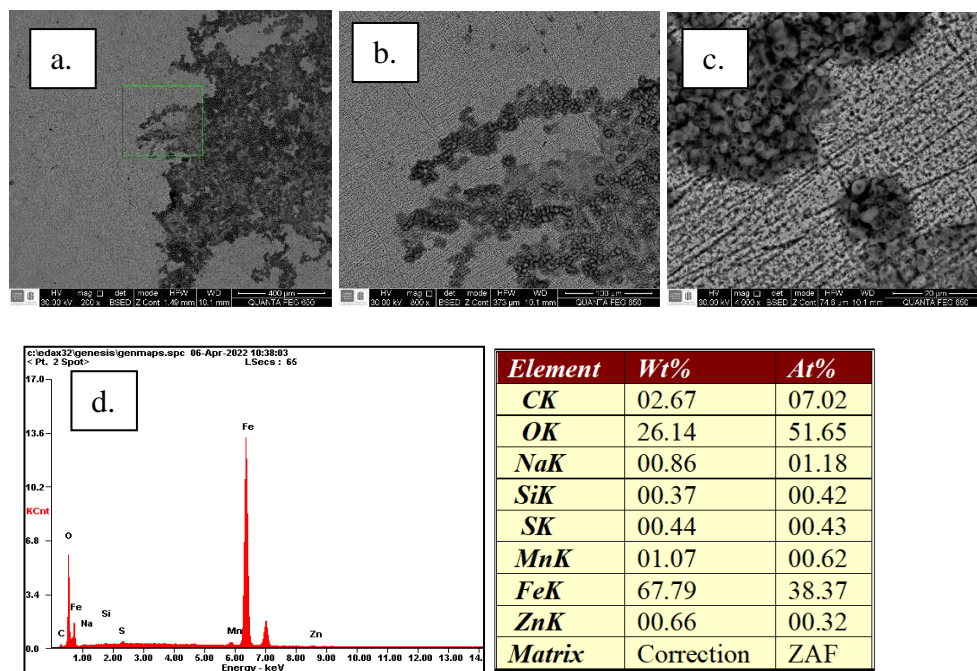
Se determinó la morfología de los cupones expuestos durante 120 horas a las condiciones de inyección de vapor, tanto catalítica como con nafta.

En la Figura 10 se observan las imágenes obtenidas de los cupones expuestos a condiciones de inyección de vapor con nafta, para la fase líquida.

De acuerdo con la imagen (a) se presenta un cambio de textura sobre la lámina debido a la formación de productos sobre su superficie, lo que puede inducir una acumulación de diferentes contaminantes. Por otra parte, mediante el análisis de EDS se pudo determinar un alto contenido de oxígeno sobre la superficie, lo que indicaría formaciones de óxidos ferrosos.

Además, se evidencia presencia de S, sugiriendo deposiciones del crudo sobre los cupones después de ser sometidos a la exposición, en el análisis EDS del cupón (blanco) no se encontró presencia de S, en los resultados arrojados por la prueba DRX (Figura 14) no se evidencia formación de productos sulfurados.

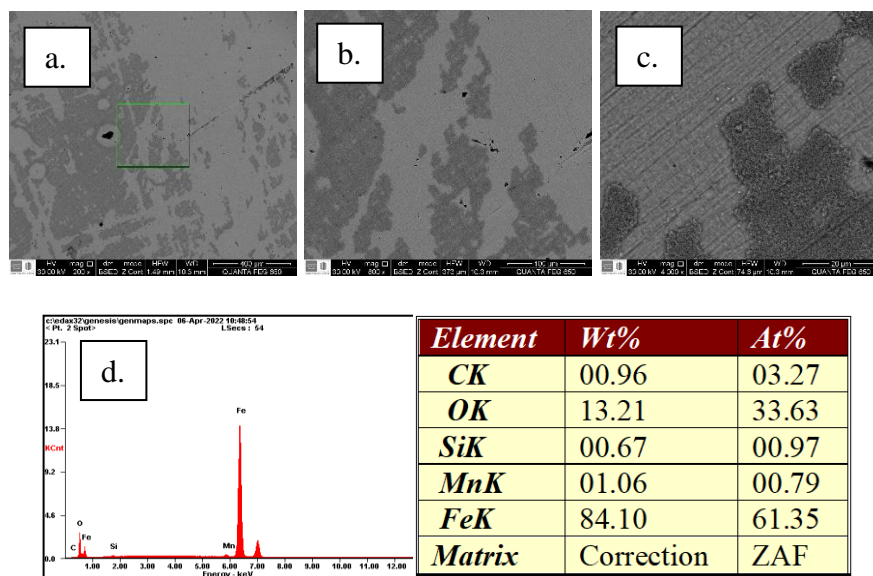
Figura 10. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sección longitudinal de un Acero API P110 expuesto a la fase líquida a condiciones de inyección de vapor con nafta.



Nota: (a) Aumento de 400X μm , (b) aumento de 100X μm y (c) aumento de 10 μm . (d) Espectroscopía de Energía Dispersa.

Como se evidencia en la Figura 11 (a) la zona de corrosión se extiende a lo largo de un gran porcentaje de superficie analizado. Sin embargo, como se observa en la imagen (b), la corrosión es superficial y uniforme, lo que indica que la fase gaseosa no alcanza el nivel corrosivo de la fase líquida a las condiciones de operación manejadas. Por otra parte, el análisis de espectroscopía también arroja presencia de oxígeno, lo que indica formaciones de óxidos sobre la superficie del cupón, sin embargo, este contenido resulta ser solo el 50% del evidenciado sobre el cupón expuesto a la fase líquida, indicando menor cantidad de formación de productos de corrosión.

Figura 11. *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sección longitudinal de un Acero API P110 expuesto a la fase gaseosa a condiciones de inyección con nafta.*

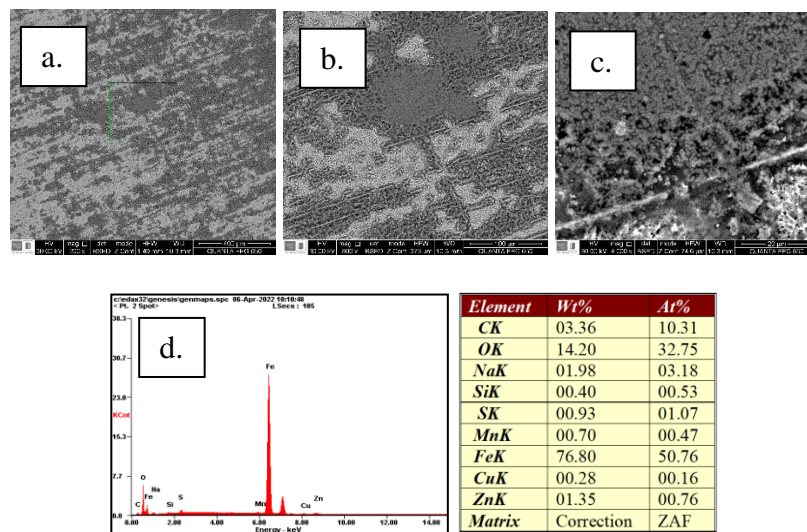


Nota: (a) Aumento de 400X μm , (b) aumento de 100X μm y (c) aumento de 20 μm . (d) Espectroscopía de Energía Dispersa.

En cuanto a la Figura 12, el análisis EDS indica presencia de oxígeno y hierro, implicando formación de óxidos de hierro. Se evidencia presencia de azufre, atribuyéndose al contenido de este dentro del crudo de estudio, ya que la prueba de DRX no reportó la formación de ningún producto sulfurado sobre este cupón.

Como se observa en la imagen (c), se forman cristales indicando que el proceso de formación ocurrió de manera controlada y uniforme sobre la superficie. Esto puede ser deseable en algunas aplicaciones, como en la protección contra la corrosión en estructuras de acero.

Figura 12. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sección longitudinal de un Acero API P110 expuesto a la fase líquida a condiciones de inyección catalítica.

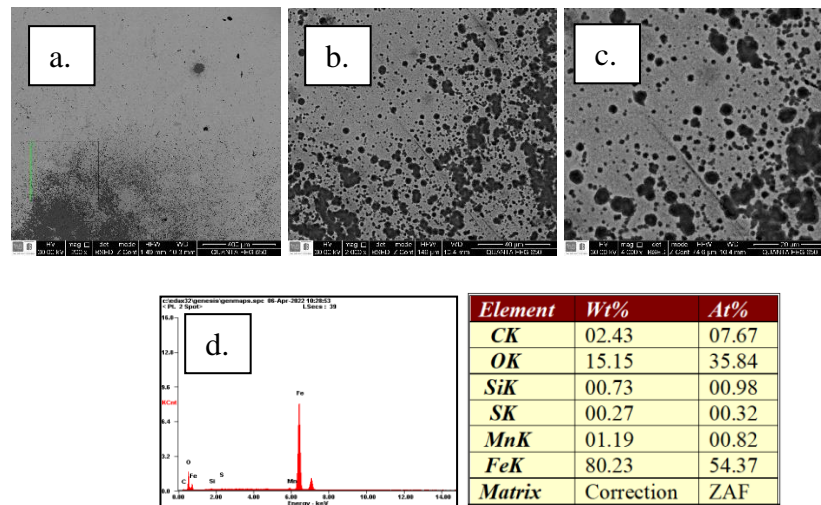


Nota: (a) Aumento de 400X μm , (b) aumento de 100X μm y (c) aumento de 20 μm . (d) Espectroscopía de Energía Dispersa.

En las imágenes obtenidas para el cupón expuesto a condiciones de inyección catalítica para fase gaseosa (Figura 13) se observa una corrosión poco uniforme y se representa en forma de manchas circulares. Conociendo que la composición del crudo reporta tener 1,5% en peso de

azufre, es esperable que este se encuentre sobre la superficie del cupón expuesto a la fase gaseosa a condiciones de inyección catalítica. Sin embargo, la cantidad depositada sobre la superficie es de 0,27%, menor que el porcentaje reportado para la fase líquida bajo las mismas condiciones. Esto se explica porque a las condiciones de operación del experimento la fase gaseosa no alcanza el mismo nivel de contacto con el crudo y sus contaminantes que la fase líquida.

Figura 13. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sección longitudinal de un Acero API P110 expuesto a la fase gaseosa a condiciones de inyección catalítica.



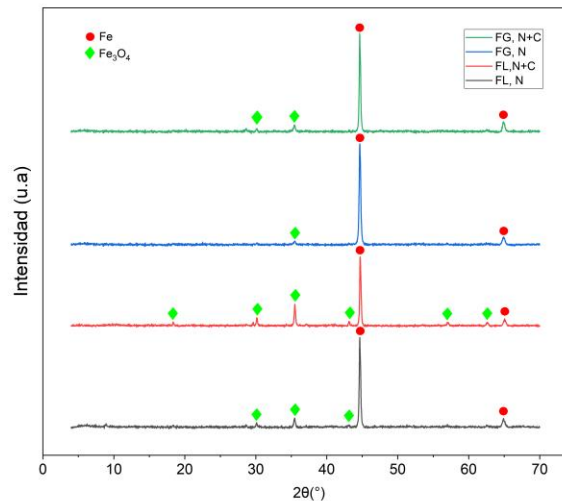
Nota: (a) Aumento de 400X μm , (b) aumento de 100X μm y (c) aumento de 20X μm . (d)

Espectroscopía de Energía Dispersa.

4.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Con el fin de conocer los productos formados sobre las superficies de los cupones estudiados, se realizó la prueba de DRX.

La Figura 14 muestra el difractograma analizado a partir del programa *X'Pert HighScore*.

Figura 14. Difractograma de la capa formada sobre los cupones expuestos a acuatermólisis.

Nota: FG, N+C: Nafta más catalizador en fase gaseosa, FG, N: Nafta en fase gaseosa, FL, N+C: Nafta más catalizador en fase líquida, FL, N: Nafta en fase líquida.

El software *X'Pert HighScore* utilizado para la lectura del difractograma obtenido de las pruebas de DRX calcula las composiciones de las áreas de los cupones analizadas a partir del cálculo del área bajo la curva de los picos reportados en la Figura 14. Dichas composiciones se muestran en la **Tabla 4** y en el Apéndice se muestran las tablas reportadas por el programa.

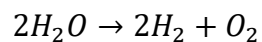
Tabla 4. Composiciones de las áreas de análisis de DRX determinadas por la herramienta *X'Pert HighScore*.

	Fase líquida		Fase gas	
	Nafta	Nafta + cat	Nafta	Nafta + cat
Fe ₃ O ₄	22	60	8	14
Fe	78	40	92	86

Se evidencia formación de óxido ferroso férrico (Fe₃O₄) para todas las pruebas. Sin embargo, se generó una cantidad mayor sobre los cupones expuestos a las fases líquidas de nafta

y de nafta más catalizador, lo que indica una mayor influencia de las condiciones de reacción sobre la fase líquida, es decir, a las condiciones de operación, las mezclas de estudio se vaporizan en cantidades mínimas, generando poca interacción con los cupones expuestos en la fase gaseosa.

Por otro lado, comparando las fases líquidas de las dos mezclas, se observa que cuando hay presencia del catalizador hay una mayor cantidad de Fe_3O_4 formada, esto, debido a que a estas temperaturas el agua puede descomponerse en oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) por efecto de la termólisis (Ecuación 2), causando que estos gases reaccionen con el hierro presente en el acero, formando de esta manera Fe_2O_3 , que luego puede reducirse a Fe_3O_4 bajo una atmósfera reductora, es decir, con la presencia de agentes reductores como el vapor de agua. Sin embargo, también es importante tener en cuenta que la formación de Fe_3O_4 durante la inyección de vapor con nafta puede estar influenciada por la composición química del crudo de estudio.



Ecuación 2

Teniendo en cuenta que durante las pruebas a condiciones de inyección de vapor catalítica también se produjo Fe_3O_4 , se evalúa que su formación se debe a la descomposición química del naftenato de hierro, liberando iones de hierro (Fe^{2+}) que reaccionan con otros componentes químicos presentes durante la reacción. Sin embargo, se observa que su formación para ambas fases fue menor que en la inyección de vapor con nafta, debido a que el naftenato de hierro puede actuar en la formación de óxido ferroso férrico al reaccionar con los iones de hierro liberados durante la descomposición química de este, reduciendo la disponibilidad de iones de hierro para la formación de Fe_3O_4 . También puede generar cambios sobre las condiciones de equilibrio termodinámico, alterando la concentración de iones de hierro y otros componentes químicos del crudo, afectando de esta manera la cinética y la extensión de la formación de Fe_3O_4 .

Es necesario resaltar que no hubo formación de ningún producto sulfurado sobre las superficies del acero, aún teniendo en cuenta que el contenido de este en el crudo es de 1,5%, esto debido a las condiciones termodinámicas de operación, donde en estudios como el de Baena Jaimes, (2022), se reportó formación de FeS sobre la superficie del acero expuesto.

5. Conclusiones

A partir del desarrollo de este trabajo, se encontró que el efecto del proceso de inyección de vapor con naftenato de hierro sobre el acero API P110 generó que la velocidad de corrosión disminuyera en todos los casos excepto en fase líquida a 5 horas. La presencia del catalizador generó que la velocidad de reacción disminuyera; lo que implica que la acción del catalizador se activa en periodos muy superiores a este tiempo. Adicionalmente, la velocidad de corrosión del acero disminuyó para las fases líquidas de 33, 66 y 120 h en función del tiempo, este comportamiento se explica porque el Fe_3O_4 producido se deposita sobre la superficie del acero durante las primeras horas de exposición, disminuyendo el proceso de corrosión con el transcurso del tiempo.

A través de las técnicas de SEM se visualizaron los cambios morfológicos ocasionados por la exposición de los cupones a las condiciones de inyección de vapor con nafta y con catalizador durante 120 h. Sobre los cupones expuestos al naftenato de hierro en fase líquida se evidenció la formación de cristales que se asocian a la formación de Fe_3O_4 , a su vez relacionada con formas regulares y de bordes suaves que permiten una superficie más uniforme y homogénea, evitando deposiciones de otras sustancias sobre el material, y a su vez disminuyendo la velocidad de corrosión. Mientras que sobre los cupones expuestos a la fase líquida de la mezcla sin el catalizador se evidencia formación no uniforme de productos de corrosión, que resulta propenso a la acumulación de contaminantes y agentes corrosivos que estén involucrados dentro de los procesos de inyección de vapor. Por otra parte, el análisis EDS indicó presencia de azufre en los cupones expuestos a las fases líquidas y los expuestos a fase gaseosa de la inyección de vapor catalítica, atribuyéndose al contenido de este en el crudo y no a la formación de productos sulfurados, ya que bajo las condiciones de estudio el azufre no reaccionó con el hierro, tal como lo indica la

caracterización con DRX, pues las condiciones de temperatura y presión no promovieron la formación de estos productos.

El análisis de los resultados de DRX evidenció que los cupones a condiciones de inyección catalítica durante 120 h en fase líquida reportan un contenido mayor de Fe_3O_4 respecto a los cupones expuestos a inyección de vapor con nafta. Además, las velocidades de corrosión en los cupones expuestos al catalizador también fueron menores comparadas con las calculadas para los cupones que no lo estuvieron, lo que indica que el catalizador promovió la producción de Fe_3O_4 sobre las superficies de los cupones, disminuyendo los productos de corrosión, viéndose reflejado en la disminución de la velocidad de corrosión en todas las pruebas de 120 h para la mezcla nafta + catalizador, respecto a las pruebas de la mezcla de nafta.

Referencias bibliográficas

- Al-Janabi, Y. T. (2020). *An Overview of Corrosion in Oil and Gas Industry: Upstream, Midstream, and Downstream Sectors*.
- API. (2018). *Casing and Tubing*.
- Arzaghi, E., Chia, B. H., Abaei, M. M., Abbassi, R., & Garaniya, V. (2020). Pitting corrosion modelling of X80 steel utilized in offshore petroleum pipelines. *Process Safety and Environmental Protection*, 141, 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.024>
- ASTM International. (2018). *Standar Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*.
- Baena Jaimes, I. M. (2022). *Efecto de la Reactividad de Crudos Pesados Colombianos Sobre la Corrosión del Acero al Carbono API P110 en Condiciones de Acuatermolisis Catalítica*. Universidad Industrial de Santander.
- Bai, B., Xiao, G., Deng, L., Zhang, N., Chen, C., Bu, Y., & Che, D. (2021). A study on corrosion behavior of 15CrMo in saturated saline steam with sodium sulfate. *Corrosion Science*, 181. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109240>
- Bian, H., Xu, W., Li, X., & Qian, Y. (2011). A novel process for natural gas liquids recovery from oil field associated gas with liquefied natural gas cryogenic energy utilization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3), 452–461. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60006-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60006-2)
- Brandolt, C. de S., Noronha, L. C., Hidalgo, G. E. N., Takimi, A. S., Schroeder, R. M., & Malfatti, C. de F. (2017). Niobium coating applied by HVOF as protection against hydrogen embrittlement of API 5CT P110 steel. *Surface and Coatings Technology*, 322, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.017>

- Chouparova, E., & Philp, R. P. (1998). Geochemical monitoring of waxes and asphaltenes in oils produced during the transition from primary to secondary water flood recover). In *Org. Geochem* (Vol. 29, Issue 1).
- De Turrís, A., De Romero, M., & Papavinasam, S. (2013). Evaluation of effect of 25 °API crude oil on produced water corrosiveness with sulphate reducing bacteria and CO₂. In *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* (Vol. 36, Issue 2).
- Dehghan, A., Sedae Sola, B., Naderifar, A., & Gholampour, E. (2013). An investigation on the effects of the reservoir variables and operational parameters on steam-propane injection performance. *Petroleum Science and Technology*, 31(17), 1778–1789. <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.551244>
- Dong, X., Liu, H., Chen, Z., Wu, K., Lu, N., & Zhang, Q. (2019). Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection. In *Applied Energy* (Vol. 239, pp. 1190–1211). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.244>
- Dwivedi, D., Lepková, K., & Becker, T. (2017). Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. *RSC Advances*, 7(8), 4580–4610. <https://doi.org/10.1039/C6RA25094G>
- Eke, W. I., Victor-Oji, C., & Akaranta, O. (2020). Oilfield metal naphthenate formation and mitigation measures: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(2), 805–819. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00797-0>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>

- Hanisah, N., Fuat, M., Zahrim, A., 2#, Y., & Pogaku, R. (2018). Co-Injection of Carbon Dioxide and Non-Polar Chemical Modifiers using Micro-model System at Immiscible Conditions for Enhancing Oil Recovery. In *Transactions on Science and Technology* (Vol. 5, Issue 2). <http://transectscience.org/>
- He, G., Zou, Q., Liao, K., Leng, J., & Zhao, S. (2022). Corrosion mechanism of high temperature and O₂ content in steamed CO₂/O₂/SO₂ system and failure behavior of 20G steel on steam-injection pipelines. *Process Safety and Environmental Protection*, 163, 528–542. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.05.058>
- Hongfu, F., Yongjian, L., Liying, Z., & Xiaofei, Z. (n.d.). *The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes q*. <http://www.fuel>
- Kowalewski, I., Fiedler, C., Parra, T., Adam, P., & Albrecht, P. (2008). Preliminary results on the formation of organosulfur compounds in sulfate-rich petroleum reservoirs submitted to steam injection. *Organic Geochemistry*, 39(8), 1130–1136. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.03.005>
- Kowalewski, I., Schaeffer, P., Adam, P., Dessort, D., Fafet, A., & Carpentier, B. (2010). Formation of H₂S and sulfur-rich bitumen from a reservoir heavy oil in the presence of elemental sulfur. *Organic Geochemistry*, 41(9), 951–958. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.05.002>
- Larter, S. R., & Aplin, A. C. (1995). Reservoir geochemistry: Methods, applications and opportunities. *Geological Society Special Publication*, 86, 5–32. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1995.086.01.02>

- Li, J. L., Ma, H. X., Zhu, S. D., Qu, C. T., & Yin, Z. F. (2014). Erosion resistance of CO₂ corrosion scales formed on API P110 carbon steel. *Corrosion Science*, 86, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.051>
- Liu, Z. Y., Wang, X. Z., Liu, R. K., Du, C. W., & Li, X. G. (2014). Electrochemical and sulfide stress corrosion cracking behaviors of tubing steels in a H₂S/CO₂ annular environment. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(4), 1279–1287. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0855-x>
- 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>
- Ovalles, C., Álvarez, C., & Rodríguez, E. (2000). Estado de arte y simulación en el área de inyección de vapor en yacimientos. *Vis Tecnol*, 8, 75–90.
- Palash, Bhowmik., Hossain, E., & Ahmed, Jubair. (2012). *Corrosion and its control in crude oil refining process*.
- Paredes-Dugarte, Solange Y, Guerra, H.-P., & González, A. (2015). Behavior of corrosion of steels grade API J-55, P-110 and N-80 in saline environment with flow CO₂. In *Revista Ingeniería UC* (Vol. 22, Issue 3).
- Peña Y., González D., Quiroga H., & Serna A. (2010). Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. *Revista ION*, 23, 99–110.
- Philippe Marcus. (2012). *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice* (Taylor & Francis Group, Ed.; Third edition, Vol. 26).

- Ramírez, R. (2016). *Efecto y control de la corrosión por H₂S en tuberías de producción*. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
- Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). *CORROSION AND CORROSION CONTROL An Introduction to Corrosion Science and Engineering FOURTH EDITION*.
- Salas-Chía, L. M., & Núñez-Méndez, K. S. (2020). *Efecto de la concentración de catalizador sobre la acuatermólisis catalítica en procesos de inyección continua de vapor*. Universidad Industrial de Santander.
- Salas-Chia, L. M., Núñez-Mendez, K. S., León, P. A., Muñoz, S. F., & León, A. Y. (2022). Metodología para la simulación numérica de la adición de agentes catalíticos en procesos de inyección de vapor. *Revista ION*, 35(1). <https://doi.org/10.18273/revion.v35n1-2022002>
- Tamalmani, K., & Husin, H. (2020). Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 10, Issue 10). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/APP10103389>
- Vakhin, A. V., Khelkhal, M. A., & Maksimov, A. L. (2023). Special Issue “Heavy Oil In Situ Upgrading and Catalysis.” In *Catalysts* (Vol. 13, Issue 1). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal13010099>
- Vasquez-Medrano, R., Uruchurtu, J., & Genesca, J. (2003). *Corrosion and Protection of API-X52 steel in oil media*. <https://www.researchgate.net/publication/269875159>
- Wang, Z. M., & Zhang, J. (2016). Corrosion of multiphase flow pipelines: The impact of crude oil. In *Corrosion Reviews* (Vol. 34, Issues 1–2, pp. 17–40). Walter de Gruyter GmbH. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2015-0053>
- Yangming, Z., Weng, H., Chen, Z., & Chen, Q. (2003). Compositional modification of crude oil during oil recovery. *J Petrol Sci Eng*, 38, 1–11.

Zhu, G., Zhang, S., Huang, H., Liu, Q., Yang, Z., Zhang, J., Wu, T., & Huang, Y. (2010). Induced H₂S formation during steam injection recovery process of heavy oil from the Liaohe Basin, NE China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 71(1–2), 30–36.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2010.01.002>

Apéndices

Apéndice A

Tablas proporcionadas por el software *X'Pert HighScore* relacionadas con la composición de las áreas estudiadas mediante DRX

a

No.	Visi...	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	Display Color	Database ID	Subfiles
1	<input checked="" type="checkbox"/>	ICSD 98-002-2035	Iron	Fe1	72	78	Blue	C:\Program Files ... ICSD Pattern, In...	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	ICSD 98-005-9288	Magnetite	Fe3 O4	35	22	Lime	C:\Program Files ... ICSD Pattern, In...	

b

No.	Visi...	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	Display Color	Database ID	Subfiles
1	<input checked="" type="checkbox"/>	ICSD 98-002-2035	Iron	Fe1	70	92	Blue	C:\Program Files ... ICSD Pattern,	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	ICSD 98-007-7842	Magnetite	Fe3 O4	14	8	Lime	C:\Program Files ... ICSD Pattern,	

c

No.	Visi...	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	Display Color	Database ID	Subfiles
1	<input checked="" type="checkbox"/>	ICSD 98-011-2693	Magnetite	Fe3 O4	69	40	Blue	C:\Program Files ... ICSD Pattern, In...	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	ICSD 98-005-2899	Iron	Fe1	68	60	Lime	C:\Program Files ... ICSD Pattern, In...	

d

No.	Visi...	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	Display Color	Database ID	Subfiles
1	<input checked="" type="checkbox"/>	ICSD 98-005-9288	Magnetite	Fe3 O4	28	14	Blue	C:\Program Files ... ICSD Pattern, In...	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	ICSD 98-006-0826	Iron	Fe1	78	86	Lime	C:\Program Files ... ICSD Pattern, In...	

Nota. En las tablas se presentan la composición en porcentaje de la magnetita formada en los cupones para la (a) inyección de nafta en fase líquida, (b) inyección de nafta en fase gaseosa, para (c) inyección de de nafta + cat en fase líquida e (d) inyección de de nafta + cat en fase gaseosa. Resultados obtenidos a partir del análisis DRX.