

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN POR CRUDO PESADO  
DE ACEROS P110 Y 13Cr, EN CONDICIONES DE ALTA TEMPERATURA Y  
ALTA PRESIÓN ASOCIADAS AL PROCESO DE COMBUSTION IN SITU EN  
FONDO DE POZO**

**JON FREDDY HERNÁNDEZ SÁNCHEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRIA EN INGENIERIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2014**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN POR CRUDO PESADO  
DE ACEROS P110 Y 13Cr, EN CONDICIONES DE ALTA TEMPERATURA Y  
ALTA PRESIÓN ASOCIADAS AL PROCESO DE COMBUSTION IN SITU EN  
FONDO DE POZO**

**JON FREDDY HERNÁNDEZ SÁNCHEZ**

**Tesis de grado, para optar el título de Magister en Ingeniería de Materiales**

**DIRECTOR:**

**Ing. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS, Ph.D**

**CODIRECTORA:**

**Ing. GLORIA ISABEL DUARTE POVEDA, Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRIA EN INGENIERIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2014**

*A Dios por su eterna bondad y sabiduría y por permitirme culminar esta etapa de mi formación profesional.*

*A mis padres Maria Esperanza y Gil Antonio a mis hermanos Mónica y Antony, y Geovanni Vergel, por ser quienes siempre han estado ahí apoyándome y dándome una voz de aliento en cada paso de mi vida, sintiéndose orgullosos al compartir mis logros.*

*Y en general a todos aquellos que nunca entendieron de que se trataba esto, pero que anhelaban ver este momento.*

*”La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica” – Aristóteles.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al profesor Dario Yesid Peña Ballesteros por su constante colaboración y direccionamiento en el proceso de la investigación de este trabajo de grado, al igual que por sus enseñanzas y amistad.

A los ingenieros Gloria Isabel Duarte por la codirección y guía de este proyecto y al ingeniero Ludwing Lopez por la colaboración en la logística de pruebas, insumos y equipos.

Al grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander por permitirme participar como miembro activo.

Al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y su Laboratorio de Ingeniería de Materiales por el financiamiento de las pruebas y el préstamo de los equipos utilizados en la realización de este trabajo de investigación.

A mis compañeros de Maestría: Zaida Torres, Sergio Solano, Diego Hernández y William Vega por todo el tiempo que compartimos el camino de aprendizaje para alcanzar esta meta.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	15
1. PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO	17
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
1.2 JUSTIFICACIÓN	20
1.3 OBJETIVOS	20
1.3.1 Objetivo General	20
1.3.2 Objetivos específicos	21
1.4 ALCANCES	21
2. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO	23
2.1 ESTADO DEL ARTE.	23
2.1.1 Combustion INSITU.	23
2.2 MARCO TEÓRICO	27
2.2.1 Crudo.	27
2.2.1.1 Tipos de crudo y su composición.	27
2.2.1.2 Generalidades	30
2.2.2 Procesos de afectación involucrados en condiciones de temperatura para crudos pesado.	30
2.2.2.1 Corrosión por HCl	31
2.2.2.2 Corrosión Nafténica	32
2.2.2.3 Corrosión Sulfídica (Sulfidación).	38
3. METODOLOGÍA	48

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	54
4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	54
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO	55
4.3 DETERMINACIÓN DE TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE LOS MATERIALES A CRUDO PESADO	56
4.3.1 Ganancia de masa, velocidades de Reacción	58
4.3.2 Determinación de velocidad de corrosión Preliminar	62
4.4 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINACIÓN DE INFLUENCIA DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA EN EL PROCESO CORROSIVO	66
4.5 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA	71
4.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS OBTENIDAS	73
4.6.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	73
4.6.2 Morfología y Espesor de capa formada	81
4.6.3 Difracción de Rayos X (DRX).	82
5. CONCLUSIONES	85
6. RECOMENDACIONES	87
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
BIBLIOGRAFÍA	91

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema ilustrativo del proceso-combustión in-situ,	18
Figura 2. Esquema ilustrativo del proceso de recobro por combustión In-situ.	24
Figura 3. Curvas de McConomy.	40
Figura 4. Mecanismo de formación de la capa de sulfuro sobre el metal.	46
Figura 5. Esquema de la metodología utilizada en el desarrollo del proyecto.	48
Figura 6. Configuración de materiales a estudio (cupones)	50
Figura 7. Autoclave Dinámica	50
Figura 8. Microestructura presentada por los materiales a estudio, Martensita Revenida.	55
Figura 9. Curva de ganancia de peso Vs tiempo de exposición del material P 110 y 13 Cr, temperatura y presión constante.	62
Figura 10. Curva de velocidad de corrosión P110 Vs 13 Cr, temperatura 250°C y presión 1200 psi.	65
Figura 11. Velocidad de corrosión P110 Vs 13 Cr, Presión constante de 800 psig y variaciones de temperatura 190 y 250°C.	69
Figura 12. Velocidad de corrosión P110 Vs 13 Cr, Presión constante de 1200 psig y variaciones de temperatura 190 y 250°C.	70
Figura 13. Interacción de las variables del diseño experimental.	72
Figura 14. Diagrama de Pareto para las variables del diseño experimental.	73
Figura 15. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y1.	74
Figura 16. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y2.	75
Figura 17. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y3.	76
Figura 18. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y4.	77
Figura 19. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y5.	78
Figura 20. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y6.	79

Figura 21. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y7.	80
Figura 22. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y8.	81
Figura 23. Micrografía a 200 horas de exposición material P110.	82
Figura 24. Micrografía a 200 horas de exposición material 13Cr.	82
Figura 25. Difractogramas, blanco de los materiales a estudio, izquierda material P110, a la derecha material 13Cr.	83
Figura 26. Difractogramas corridas de los materiales a estudio, a la izquierda material P110, a la derecha material 13Cr.	83

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composición típica de un crudo pesado colombiano, candidato a recuperación por combustión in-situ. ....	19
Tabla 2. Problemas encontrados en proyectos de combustión In-Situ [5]. ....	25
Tabla 3. Propiedades químicas y mecánicas de los aceros a estudio. ....	54
Tabla 4. Características representativas del crudo a estudio. ....	55
Tabla 5. Matriz experimental para determinación de tiempo de exposición de los materiales a estudio al crudo pesado. ....	56
Tabla 6. Codificación de los cupones utilizados y pesaje promedio al inicio de las pruebas, material P110. ....	57
Tabla 7. Codificación de los cupones utilizados y pesaje promedio al inicio de las pruebas, material 13 Cr. ....	58
Tabla 8. Ganancia de masa en diferentes tiempos de exposición, Presión =1200 psi, Temperatura=250°C, material P110. ....	59
Tabla 9. Ganancia de masa en diferentes tiempos de exposición, Presión =1200 psi, Temperatura=250°C, material 13Cr. ....	59
Tabla 10. Datos estadísticos de las corridas realizadas (pruebas por triplicado) en el material P110. ....	61
Tabla 11. Datos estadísticos para cada una de las corridas realizadas (pruebas por triplicado) en el material 13Cr. ....	61
Tabla 12. Resultados de velocidades de corrosión material P110. ....	63
Tabla 13. Resultados de velocidades de corrosión material 13Cr. ....	64
Tabla 14. Condiciones + y – para el diseño de la matriz experimental. ....	66
Tabla 15. Condiciones + y – para el diseño de la matriz experimental. ....	67
Tabla 16. Resultados de las pruebas de velocidad de corrosión material P110, variación de presión y temperatura. ....	67

Tabla 17. Resultados de las pruebas de velocidad de corrosión material 13Cr, variación de presión y temperatura. ....	68
Tabla 18. Cálculos de los efectos. Material (M), Temperatura (T) y Presión (P) ...	71

## RESUMEN

**TITULO:** ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN POR CRUDO PESADO DE ACEROS P110 Y 13Cr, EN CONDICIONES DE ALTA TEMPERATURA Y ALTA PRESIÓN ASOCIADAS AL PROCESO DE COMBUSTION IN SITU EN FONDO DE POZO

**AUTOR:** JON FREDDY HERNÁNDEZ SÁNCHEZ\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión por crudos pesados, Combustion Insitu, Sulfidación

En la actualidad los pozos productores de crudos pesados en Colombia tienen un bajo índice de recobro, aproximadamente 7 %, debido a la baja gravedad, entre 7 y 12 grados API, es por esto que los métodos de recuperación de hidrocarburos juegan un papel importante para aumentar el recobro de crudo, mejorando la productividad de los campos.

Existen métodos usados para este fin que implican el aumento considerable de temperatura y presión, incrementando la susceptibilidad de los materiales a ser afectados por corrosión debido al alto contenido de azufre de los crudos pesados, en nuestro caso el método de recobro relacionado es Combustión In-Situ (CIS).

En este trabajo se realizó una evaluación del comportamiento a la corrosión, de un acero al carbono convencional P110 y un acero aleado de tipo 13Cr, expuestos a crudo pesado y condiciones de presión y temperatura de fondo de pozo por combustión InSitu.

Se evidenció que el crudo pesado puede llegar a ser corrosivo a temperaturas superiores a 190 °C, induciendo el fenómeno de sulfidación y corrosión nafténica, cuya velocidad de degradación es mayor con respecto al material 13Cr, el cual forma una capa de óxidos de cromo y hierro que lo protegen de la atmosfera corrosiva evaluada, siendo menos inestable que la capa de óxidos de hierro formada sobre el material P110.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Maestría en ingeniería de Materiales, Ph.D Dario Yesid Peña Ballesteros.

## ABSTRACT

**TITLE:** A STUDY OF CORROSION BEHAVIOR BY HEAVY CRUDE IN STEEL P110 AND 13Cr, UNDER HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE ASSOCIATED WITH COMBUSTION PROCESS IN SITU IN BACKGROUND WELL\*

**AUTHOR:** JON FREDDY HERNANDEZ SANCHEZ\*\*

**KEYWORDS:** Corrosion heavy crudes, Insitu Combustion, sulfidation

Currently producing heavy oil wells in Colombia have a low recovery rate , approximately 7 % due to the low gravity , between 7 and 12 degrees API , which is why the oil recovery methods play an important role increase the recovery of oil, improving the productivity of the fields.

There used to this end involving considerable rise in temperature and pressure, increasing the susceptibility of the materials to be affected by corrosion due to high sulfur content of heavy crudes, in our case the method of recovery is related combustion methods In- situ ( CIS).

In this paper an evaluation of the corrosion behavior , a P110 conventional carbon steel and alloy steel 13Cr type , exposed to heavy oil and pressure and temperature conditions downhole insitu combustion was performed.

It was evident that heavy oil can be corrosive at temperatures above 190 ° C , inducing the phenomenon of naphthenic sulfidation corrosion, whose degradation rate is higher than 13Cr material , which forms a layer of chromium oxides and iron to protect it from the corrosive atmosphere evaluated , being less stable than the iron oxide layer formed on the P110 material. corrosive atmosphere evaluated , being less stable than the iron oxide layer formed on the P110 material.

---

\* Research work

\*\* Faculty Engineering Physical Chemical School of Metallurgical Engineering and Materials Science, Master of Engineering Materials, Ph.D Dario Yesid Peña Ballesteros.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad los pozos productores de crudos pesados en Colombia tienen un bajo índice de recobro, aproximadamente 7 % en peso, debido a la baja viscosidad de los crudos, entre 7 y 12 grados API.

Los métodos de recuperación de hidrocarburos juegan un papel importante para aumentar el recobro de crudo, mejorando la productividad de los campos. Existen métodos usados para este fin que no implican el aumento considerable de temperatura como son inyección de agua e inyección de gas, procesos aplicables solo a la recuperación de crudo liviano.

La recuperación óptima de hidrocarburo pesado conlleva al uso de métodos con incremento de temperatura tales como inyección de agua caliente, inyección continua de vapor, inyección alternada de vapor, drenaje por gravedad asistido por vapor, métodos con buen desempeño para crudos pesados con gravedad API hasta de 10, es por esto que la Combustión In-situ es el proceso más indicado cuando se requiere recuperar hidrocarburos con propiedades extrapesadas desde 5 API, donde se quema un 10% del crudo en el yacimiento para que el fluido sea menos viscoso y se pueda optimizar la producción de petróleo.

El desarrollo de metodologías y técnicas para incrementar la producción de crudo en pozos con recobro mejorado por inyección de aire, incluye entre otros factores el aumento de temperatura y presión de operación, la presencia de oxígeno, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, lo cual puede comprometer la integridad de los materiales comúnmente utilizados en los pozos de producción (aceros de tipo P110). En la actualidad no se tienen registros de la respuesta de estos materiales bajo las condiciones operacionales del proceso de combustión in-situ, siendo el fondo de pozo la zona

más agresiva por la presión y temperatura desarrolladas. Por esto, es requerido estudiar el comportamiento de metalurgias especiales, aceros de tipo 13Cr, a los mecanismos de corrosión que puedan presentarse.

En el proceso de combustión in-situ, el incremento en la temperatura y en la presión podrían en combinación con las características del crudo pesado, esto es, presencia de ácidos nafténicos y contenido de azufre, incrementar la susceptibilidad de los materiales expuestos a los fenómenos de corrosión.

En este estudio se evaluará el efecto de la corrosividad del crudo pesado a las condiciones de presión y temperatura en fondo de pozo, sobre los materiales metálicos P110 y 13 Cr.

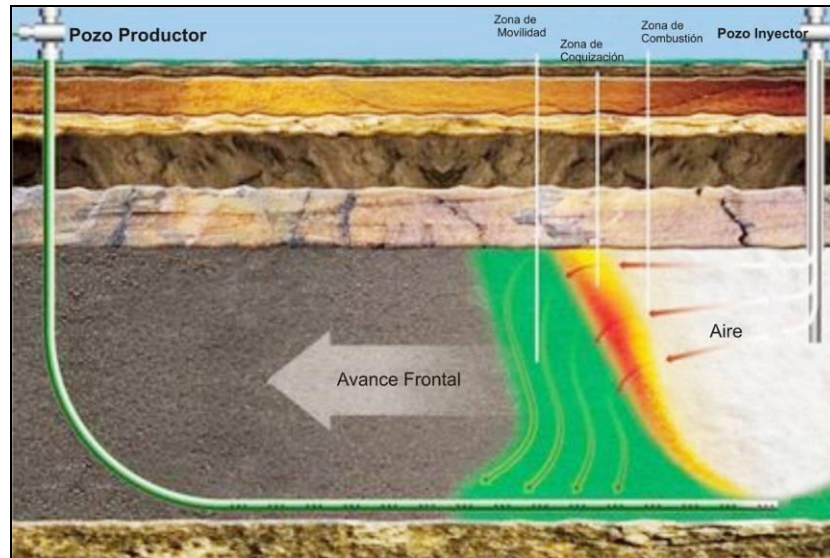
## **1. PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO**

### **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Entre las tecnologías de recobro mejorado para incrementar la producción de crudo pesado se encuentra la Combustión In-Situ (CIS). El proceso de combustión in situ involucra condiciones operacionales de alta presión y temperatura, las cuales en el caso de los pozos productores que actualmente se encuentran en operación con materiales tipo N80 y P110, podrían afectar la integridad del tubing y del casing, siendo estos diseñados e instalados para condiciones máximas de temperaturas de operación de hasta de 80°C.

En la Figura 1, se presenta esquemáticamente el proceso de combustión in-situ, donde se describe como un proceso para extraer hidrocarburos líquidos de una reserva subterránea contemplando un proceso de combustión en la formación para recuperar hidrocarburos a partir de un yacimiento subterráneo donde se genera la combustión y el frente de llama hace que el crudo se desplace, se utiliza una disposición de pozos, en la cual los pozos de producción son generalmente horizontales, situado en el fondo del yacimiento y dispuestos perpendicularmente a un frente de combustión extendido lateralmente. El frente de combustión es propagado por una hilera de pozos verticales de inyección de aire completados en la parte superior del yacimiento [1]

**Figura 1. Esquema ilustrativo del proceso-combustión in-situ,**



Fuente: <http://www.ingenieriadepetroleo.com/2010/11/combustion-in-situ.html>

El cambio de condiciones operacionales en los pozos productores diseñados en materiales para escenarios no tan agresivos como temperaturas bajas (60-80°C) y presiones no tan elevadas (600-800 psi), es una alerta del posible incremento en la susceptibilidad de los materiales a fenómenos de corrosión que no se consideraban relevantes para el sistema. El crudo pesado obtenido del proceso de combustión in-situ puede llegar a temperaturas superiores a 180°C, lo cual puede llevar al deterioro de los aceros presentes dependiendo del contenido de azufre y de ácidos nafténicos en su composición [2].

En la Tabla 1, se presenta la caracterización de un crudo pesado colombiano candidato a recobro mejorado por esta metodología.

**Tabla 1. Composición típica de un crudo pesado colombiano, candidato a recuperación por combustión in-situ.**

<b>PROPIEDADES</b>	<b>VALOR</b>	<b>Unidad</b>
<b>API</b>	7-9	API
<b>VISCOSIDAD @ 86 °F</b>	347651	cp
<b>VISCOSIDAD @ 186 °F</b>	1279	cp
<b>Bo</b>	1.08	RB/STB
<b>ASFALTENO</b>	15	% peso
<b>CARBÓN CONRADSON</b>	18.57	%w
<b>AZUFRE</b>	3.4	%w
<b>NÍQUEL</b>	121.26	ppm
<b>VANADIO</b>	525.95	ppm
<b>SODIO</b>	95	ppm
<b>MAGNESIO</b>	2,16	ppm
<b>NN</b>	0.391	mmKOH/g
<b>CERAS</b>	2.1	%w
<b>PUNTO DE CHISPA</b>	63	°C
<b>BSW AGUA LIBRE</b>	50-70	% vol
<b>BSW AGUA EMULSIONADA</b>	7-20	% vol
<b>GOR @ SC</b>	64.5	SCF/STB

Fuente: ICP-Ecopetrol S.A

Las condiciones operacionales esperadas en el recobro mejorado por la técnica de combustión in-situ son: entre 190-250°C de temperatura, y presión entre 800-1200 psi.

De acuerdo a la caracterización del crudo pesado y de las condiciones operacionales involucradas en el proceso de combustión in-situ, se estima que los materiales del pozo productor podrían ser afectados por procesos corrosivos, razón por la cual se plantea la necesidad de estudiar el comportamiento de estos materiales a las condiciones operativas citadas, debido a la corrosividad del crudo pesado.

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

Debido a los avances que se vienen presentando a nivel mundial en las técnicas de recobro mejorado, y la tendencia al aumento en los precios del petróleo, se ha creado la necesidad de extraer el crudo pesado, siendo un negocio llamativo para las empresas relacionadas con el petróleo.

Es importante tener en cuenta que en el país, el crudo pesado puede ser una alternativa viable para el futuro, ya que las reservas de Castilla, Jazmín, Rubiales y otras zonas del país son potenciales; debido a esto, se requiere la búsqueda de alternativas para su extracción, transporte y refinación; teniendo en cuenta el aseguramiento en la integridad de los materiales involucrados en el proceso, ya que los materiales de los pozos productores pueden fallar por las concentraciones de azufre, asfáltenos, ácidos, cloruros y alta viscosidad.

En la actualidad los datos del comportamiento de los materiales convencionales en los pozos productores por la aplicación de técnicas de recobro mejorado donde se aumenta la temperatura y la presión, son propiedad de cada empresa, y es claro que cada composición de crudo pesado posee su propia corrosividad.

## 1.3 OBJETIVOS

**1.3.1 Objetivo General.** Determinar el comportamiento a la corrosión por crudos pesados en aceros tipo P110 y 13 Cr, en condiciones generadas por el proceso de combustión in-situ para recobro de hidrocarburo en fondo de pozo.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Determinar la velocidad de corrosión por crudo pesado de los materiales P110 y 13Cr, en condiciones de alta temperatura (190-250°C) y presión (800-1200 psig), mediante gravimetría en autoclave dinámico.
- Establecer las velocidades de reacción de ganancia de masa en los materiales P110 y 13Cr, determinar la relación de formación de capas y velocidades de corrosión respecto al tiempo de exposición y la ganancia o pérdida de masa.
- Establecer la influencia de la variación de presión y temperatura generados por el proceso de Combustion In situ con respecto a las velocidades de corrosión y las capas formadas caracterizadas mediante las técnicas de DRX y SEM-EDX.

### **1.4 ALCANCES**

- Establecer el tiempo de mayor ganancia de masa de los materiales de estudio expuestos a crudo pesado, con el fin acotar el diseño experimental para determinación de influencia de la presión y temperatura en el comportamiento a la corrosión.
- Evaluar la influencia de las nuevas condiciones operacionales del fondo de pozo (Presión y Temperatura) debido a la aplicación de combustión In situ en los materiales de construcción de los pozos productores (P110 y 13Cr), mediante gravimetría en autoclave dinámica.

- Determinar las velocidades de corrosión de los materiales P110 y 13 Cr producto de la exposición a crudo pesado en condiciones de presión y temperatura de fondo de pozo por combustión In situ.
- Realizar una comparación del comportamiento a la corrosión por crudos pesados de los materiales convencionales y de aceros al cromo a las condiciones de fondo de pozo.

## 2. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO

### 2.1 ESTADO DEL ARTE.

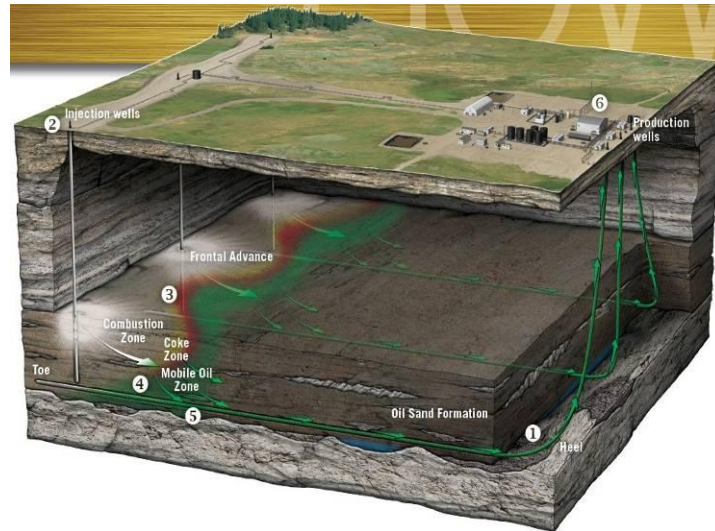
**2.1.1 Combustion INSITU.** Fue un método de recobro patentado en Estados Unidos en 1920 pero se desarrollo su técnica entre 1930 y 1950 en diferentes proyectos en la Unión Soviética y Estados Unidos, su mayor apogeo ocurrió luego de 1950 registrando aproximadamente 162 proyectos piloto. El proceso de combustión Insitu ha sido ampliamente estudiado (metodología de recobro) entre los periodos de 1970 y 1980 registrándose 19 proyectos activos, este disminuyo constantemente a 4 procesos comerciales activos: 1. Suplacu de Barcau, Romania, 2. Balol, India, 3. Santhal, India, 4. Bellevue-Lousiana, USA [3].

Actualmente en Colombia se están desarrollando pilotos para implementar este tipo de recobro, siendo un proceso totalmente nuevo para el país, aunque se ha desarrollado desde hace más de 50 años a nivel mundial. Esto hace necesario generar nuestro propio conocimiento ya que la mayoría de información es de uso privativo para cada una de las empresas que han utilizado esta metodología.

El proceso de Combustión In-situ consiste en tomar un pozo productor y convertirlo en pozo inyector de aire, para que en la formación se genere una combustión debido a la atmosfera carburante y el exceso de oxígeno, el frente de combustión hace que el crudo se desplace hacia los pozos aledaños aumentando el factor de recobro por la temperatura y la presión generadas durante la combustión.

En la Figura 2, se presenta un esquema de inyección y desplazamiento del crudo por la temperatura generada en el fondo de pozo.

**Figura 2. Esquema ilustrativo del proceso de recobro por combustión In-situ.**



Fuente: <http://nextbigfuture.com/2013/09/petrobanks-thai-fireflooding-oilsand.html>

La combustión in situ no es un proceso nuevo para los campos petroleros, ha sido aplicada por décadas con resultados no uniformes. Los métodos anteriores, que usaban pozos verticales, siempre han tenido resultados marginales (30 % de recuperación máxima) y otros problemas. Uno de los principales fue que los operadores no podían controlar el movimiento del frente de combustión. Por ejemplo, el fuego se iniciaba en el yacimiento, pero luego podía propagarse en cualquier dirección, dependiendo de los patrones de fractura de la estructura geológica [4].

Aunque para los campos petroleros colombianos es una tecnología reciente, se consideran los problemas que se han presentado en proyectos anteriores a nivel mundial concernientes a corrosión, por esto se hace referencia al *State of Art Review of fireflood field projects*, publicado en 1982 por el profesor Chieh Chu, siendo el único estudio formal que hace referencia a los problemas de corrosión encontrados en proyectos de recuperación de hidrocarburos mediante la utilización de la metodología de Combustion Insitu. En la Tabla 2, se resumen los

problemas de corrosión y las soluciones dadas en los diferentes proyectos tratados en la publicación.

**Tabla 2. Problemas encontrados en proyectos de combustión In-Situ [5].**

Proy	Lugar	Problema Encontrado	Solución
A3	Midway Sunset, CA. (CWOD)	Corrosión por S, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> en el pozo productor	Tratamiento con Inhibidor de corrosión 1 o 2 veces a la semana
A7	Robinson Fry, IL. (Marathon OIL CO)	Las bombas requieren cambios cada 10 días en sus partes de acero inoxidable debido a las altas temperaturas y acidez del agua de producción	
A8	Bellevue, LA. (Getty Oil Co.)	Cambios frecuentes de equipos por corrosión	Inyección de refrigerante a través del tubing; control de O <sub>2</sub> analizando los gases de salida
A9	Bellevue, LA. (Cities Service, Co)	Vida de los equipos acortada por fenómenos de corrosión	
A11	May-Libby, LA. (Sun Oil Co. )	Equipos de superficie, líneas de flujo y equipo de fondo afectado por corrosión	Controlada a través de un programa de inhibición
A13	Sloss NE. (Amoco Production Co)	La corrosión en los inyectores pasó de ser media a severa, más severa donde se hacia la mezcla aire-agua; corrosión en pozos productores severa sumada a erosión; falla en líneas de flujo por corrosión.	En sistemas de inyección de aire se aplicó inhibidor de corrosión, mezclada con lubricante sintético. En los sistemas de inyección de agua se adicionó hipoclorito de calcio y un biocida, se inyectó inhibidor de corrosión general, lo que resultó costoso.
A18	Fosterton Northwest	La utilización de alto contenido de oxígeno redujo la	Procedimiento de bacheo de tratamiento por semana

Proy	Lugar	Problema Encontrado	Solución
	Sask (Mobil Oil Corp)	concentración de oxígeno en el gas producido; problemas de corrosión general.	
A23	East, Tia Juana, Venezuela. (Shell Oil Co)	La inyección de aire-agua resultó ser sumamente corrosiva; se produjeron múltiples daños por corrosión incluyendo corrosión por ácidos, oxidación y daños por alta temperatura	Inyección de inhibidores al inyectar agua, enfriamiento de compresor de salida y secado de aire de inyección.

Los fenómenos de corrosión evidenciados en artículo del profesor Chieh Chu, nos permiten establecer el hecho de que la recuperación de crudos pesados con aumentos de temperatura ocasionará afectación a los materiales presentes en los pozos productores.

Los gases de combustión, que contienen algunos sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, oxígeno y vapor de agua, combinado con incrementos de temperatura de 38 - 65 ° C (100 - 150 ° F), crean un ambiente muy corrosivo [3].

Robert Zawierucha en sus dos trabajos presentados en 1985 [6] y 1988 [7] presenta los resultados de la compatibilidad de materiales y sus consideraciones principales en ambientes de recobro de hidrocarburos con Combustion Insitu, en cada uno de estos documentos se evidencia el hecho de que los fenómenos de corrosión se incrementan en la aplicación de esta metodología.

## 2.2 MARCO TEÓRICO

**2.2.1 Crudo.** El crudo es una mezcla compleja de compuestos químicos orgánicos llamados hidrocarburos, que puede contener algunas impurezas de azufre combinado (normalmente menos del 5%), oxígeno, nitrógeno y metales pesados. Los hidrocarburos son compuestos constituidos principalmente por carbono e hidrógeno que forman diversas estructuras moleculares. Estas estructuras están clasificadas en series, donde cada una representa un tipo de compuesto específico.

**2.2.1.1 Tipos de crudo y su composición.** La diversidad de las mezclas de hidrocarburos y la variación de los elementos combinados en las trazas determinan la apariencia, consistencia y tipo de crudo. La industria del petróleo emplea el concepto de “base” de un crudo para diferenciar la calidad y los productos potenciales de los crudos estos poseen impurezas que pueden ser solubles o insolubles:

Impurezas solubles: azufre y sus compuestos, ácidos orgánicos, cloruros orgánicos, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, metales pesados (vanadio, níquel, etc.) asfáltenos, resinas y parafinas [8].

Impurezas insolubles: salmuera (agua y sales inorgánicas), sedimentos (arena, arcillas, etc.), sólidos filtrables (sulfuros metálicos y óxidos).

Estas impurezas en su mayoría son agentes corrosivos que ocasionan problemas en los equipos de refinación del crudo.

- **Impurezas solubles**

**Compuestos de azufre:** Los compuestos de azufre típicamente encontrados en un crudo son mercaptanos,  $H_2S$ , azufre elemental, entre otros. Los crudos pueden

tener contenidos de azufre total que varían en el rango de 0 al 6% en peso. Es usual denominar crudos dulces a aquellos cuyo contenido de azufre se encuentra en el rango de 0,5 - 1,0%, crudos con mayor contenido de azufre se describen como agrios o ácidos [8].

Los compuestos de azufre se pueden descomponer térmicamente y formar H<sub>2</sub>S y mercaptanos durante el procesamiento en la unidad de crudos. En suficientes cantidades (mayores al 2%) los compuestos de azufre son corrosivos en el acero al carbono y en los aceros de baja aleación a temperaturas desde 230°C (450°F) hasta 455°C (850°F) y a veces a temperaturas mayores. El crudo también se denomina agrio cuando contiene más de 0,0014m<sup>3</sup> (0,05 ft<sup>3</sup>) de H<sub>2</sub>S disuelto por cada 100 galones de crudo.

**Ácidos orgánicos:** Otros constituyentes corrosivos son los ácidos nafténicos que es un término genérico para una gama de los ácidos mono y polycarboxílicos cíclicos alifáticos encontrados en petróleo crudo, que pueden provocar corrosión severa a temperaturas mayores de 230°C (450°F). Su contenido está representado dentro el número de neutralización o de acidez total, TAN (Total Acid Number). Este número representa la acidez total de un crudo, incluyendo los ácidos orgánicos.

**Cloruros orgánicos:** Algunos crudos contienen pequeñas cantidades de cloruros orgánicos (5-50 ppm) que a elevadas temperaturas pueden formar HCl. El mayor inconveniente que generan estos cloruros es la contaminación de los productos derivados del petróleo. Estas impurezas no pueden ser removidas fácilmente por desalado.

**Oxígeno y agentes oxidantes:** Las fuentes de oxígeno son el agua aireada que se inyecta en el desalado del crudo y contactos prolongados del crudo con el aire que se introduce por las grietas o huecos en las bombas de reflujo.

El oxígeno y otros compuestos como el cloruro férrico y el cloruro cúprico, actúan como agentes oxidantes. El oxígeno libre no es fuente de corrosión en una unidad de crudo, porque reacciona con el H<sub>2</sub>S para formar azufre elemental. La presencia de azufre libre en la cima de la unidad de crudo puede confirmar el ingreso de oxígeno al sistema [9].

**Dióxido de carbono:** El CO<sub>2</sub> proviene de los procesos de recuperación secundaria, a los cuales se les inyecta este gas para la recuperación del crudo. El CO<sub>2</sub> no tiene efectos altamente corrosivos en las unidades de crudo. Es posible que se disuelva en el agua para formar ácido carbónico el cual puede disminuir ligeramente el pH. Este gas puede formarse en pequeñas cantidades por descomposición térmica de algunos ácidos nafténicos.

**Otras impurezas:** El nitrógeno, los metales pesados, los asfáltenos y las resinas afectan la pureza de los productos de refinación. El nitrógeno puede reaccionar para formar cianuro, el cual es ligeramente corrosivo. Algunos tipos de crudo producen pequeñas cantidades de SO<sub>3</sub> cuando son calentados. Este compuesto es muy higroscópico y forma ácido sulfúrico, el cual acelera notablemente la corrosión. Los metales pesados pueden reaccionar con sales fundidas y afectar gravemente los equipos de destilación [10].

- **Impurezas insolubles**

**Salmuera.** Proviene de las formaciones geológicas donde está depositado el crudo como una emulsión.

**Sedimentos.** Provenientes de la formación o del proceso de producción o perforación. Están compuestos generalmente por arena, arcillas, lodos de perforación, etc. Se separan por centrifugación.

**Sólidos filtrables.** Algunas partículas son tan pequeñas que no se separan por centrifugación, sino solamente por filtración. Estas partículas que no son solubles ni en aceite ni en agua, y sus superficies son mojadas por aceite y no por agua, se sitúan en la interfaz de las gotas de salmuera y actúan como un agente estabilizante de la emulsión.

**2.2.1.2 Generalidades.** Los crudos pesados son la fuente de hidrocarburos que está cobrando el papel más importante en el suministro mundial de petróleo, a medida que las reservas de crudo liviano se van extinguiendo.

Las reservas de crudo pesado se encuentran tanto en yacimientos convencionales, similares a los de crudo liviano, como en arenas bituminosas. En Colombia, las reservas probadas de crudo pesado, son del orden de 134 millones de barriles. Estas reservas se encuentran localizadas preferencialmente en las cuencas de Llanos Orientales, Valle Medio del Magdalena y Putumayo. Sin embargo, el aceite "in situ" estimado podría alcanzar la cifra de 5.000 millones de barriles.

El crudo pesado es una mezcla de hidrocarburos con características muy particulares como su alta viscosidad y su baja gravedad API. Su apariencia puede ser líquida o semisólida y presentan alto contenido de Azufre, Vanadio, Níquel y Molibdeno, entre otros. La gravedad API de este tipo de crudos puede variar entre 8° y 20°; en las arenas bituminosas la gravedad API es menor de 10. En cuanto a la viscosidad esta varía entre 100 y 10,000 Cp a temperatura de yacimiento [8].

**2.2.2 Procesos de afectación involucrados en condiciones de temperatura para crudos pesado.** Dentro de la revisión de la bibliografía publicada en los últimos años y los resultados de las investigaciones llevadas a cabo sobre este tema, se puede concluir que los principales procesos que involucran los mecanismos de daño por corrosión acuosa en los procesos de destilación de

crudos, aplicables a nuestro problema a tratar por adaptarse a los niveles de impurezas presentes en el crudo y la temperatura y presión a extraer son:

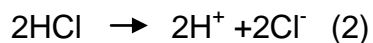
- Corrosión por HCl
- Corrosión por Ácido Nafténico
- Sulfidación

Aunque estos procesos de deterioro son diferentes, pueden ocurrir simultáneamente, claro que dependerá del tipo de aleación, condiciones de temperatura, pH, concentración, y dependiendo de estos factores, puede que uno de los procesos sea más crítico que los otros. Además de los mecanismos anteriores, podrían presentarse daños por corrosión de cloruro de amonio y por erosión [10].

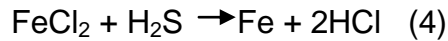
**2.2.2.1 Corrosión por HCl.** El ácido clorhídrico formado de la hidrólisis de los cloruros de calcio y de magnesio, es uno de las principales responsables de la corrosión severa en la tubería del horno y en las torres atmosféricas y de vacío donde las temperaturas del metal exceden 450° F. El ácido se forma en el precalentamiento del crudo y en los hornos atmosféricos, donde el cloruro de magnesio y calcio presentes en el crudo son hidrolizados formando cloruro de hidrógeno como sigue [8].



El mecanismo de corrosión en la cima de la torre, cuando está cerca al punto de rocío, el cual se produce a bajas condiciones de pH es:



A bajas temperaturas, ó a un pH elevado en presencia de H<sub>2</sub>S, el mecanismo de corrosión es:



Después, el cloruro de hidrógeno se disuelve en el agua cerca al punto de condensación inicial, el ácido ataca la superficie del metal, produciendo picado. Los productos de corrosión son sales de cloruros metálicos. Además, cuando el pH del agua en esta región es menor de 5.0, el HCl disuelve los sulfuros metálicos productos de la corrosión que están presentes. Estos productos de corrosión entonces son llevados al sitio donde se produce el ataque por corrosión.

Es importante entender que este es un sistema extremadamente dinámico, además que hay una tendencia a formar pequeñas cavidades en los sitios donde se produce la corrosión. Todas las reacciones de corrosión tienden a ocurrir simultáneamente en este sistema, por tal motivo se hace más agresivo el medio y es mayor la posibilidad de corrosión.

**2.2.2.2 Corrosión Nafténica.** La corrosión del nafténica es otra forma de corrosión a alta temperatura. Los parámetros principales del proceso corrosivo son:

- La acidez del crudo
- Tipo de ácido nafténico
- Tipo de sulfuro
- Temperatura
- Turbulencia y velocidad del flujo
- Grado de vaporización y existencia del flujo bifásico.

La composición química del material en función de los diversos parámetros implicados, y que no toda la corrosión de las unidades de crudo ocurre en los mismos lugares, hace difícil la detección y solución de estos problemas de corrosión.

Los parámetros que afectan la corrosión por ácido nafténico, como la química, el contenido, la distribución del punto de ebullición, y la temperatura de la descomposición de los compuestos del ácido nafténico y de sulfuro tienen un efecto directo en la corrosión a alta temperatura de la unidad de destilación. Las condiciones de proceso tales como velocidad, grado de la vaporización y de la temperatura, y composición de la aleación, son también factores importantes que afectan el proceso de la corrosión, teniendo en cuenta que la corrosión nafténica ocurre únicamente en presencia de la fase líquida [11].

- **Ácidos nafténicos.**

Los ácidos nafténicos son ácidos orgánicos de alto punto de ebullición, que constituyen un alto porcentaje en peso de los componentes ácidos de un crudo, los ácidos nafténicos se componen principalmente de ácidos carboxílicos con anillos cíclicos saturados, en los cuales el grupo carboxilo (-COOH) se encuentra en una ramificación parafínica.

- **Número de Neutralización TAN.**

El número de neutralización o número de acidez total, TAN (Total Acid Number), es un índice o medida de la acidez total de un crudo o sus productos. Este número incluye, pero no necesariamente representa, el nivel de ácidos nafténicos presentes; las especies que están incluidas en la medición del TAN, son los mercaptanos, las sales hidrolizables y otros compuestos ácidos.

El TAN se define como el peso en miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de hidrocarburo. Actualmente existen dos métodos estandarizados para su determinación [8].

a) ASTM D974. Es un procedimiento colorimétrico que determina el punto de neutralización por titulación con KOH hasta el cambio de color de un indicador [API 571].

b) ASTM D664. Es un procedimiento potenciométrico. El número de acidez total se determina por el punto de inflexión en la curva de neutralización [API 571].

### **Variables que afectan la corrosión por ácidos nafténicos:**

**Variables químicas:** La experiencia ha determinado que valores para el TAN, por encima de los cuales ocurre la corrosión por ácidos nafténicos son los siguientes:

- TAN = 0,5 mg KOH/gr hidrocarburo, en los crudos.
- TAN = 1,5 mg KOH/gr hidrocarburo, en los cortes de destilación.

Todavía estos valores no son muy claros porque debajo de estos valores se presenta un descenso abrupto en la velocidad de corrosión.

### **Presión parcial del H<sub>2</sub>S.**

El H<sub>2</sub>S es el principal responsable de la formación de la película protectora de la cual depende la ocurrencia de cada uno de los tres tipos de corrosión nafténica presentes. Las presiones parciales de H<sub>2</sub>S pueden inhibir la corrosión nafténica, incrementando la estabilidad de la película sulfuro. A bajas presiones, la superficie metálica está expuesta al ataque del medio corrosivo.

Si el H<sub>2</sub>S suprime la corrosión por ácidos nafténicos, probablemente debe existir un valor de TAN por encima del cual el H<sub>2</sub>S no afecte la corrosión. Cuando el

porcentaje de azufre en el crudo varia del 2 al 3%, se formará una capa protectora que reduce la corrosión por ácidos nafténicos, si esta película no es removida. Según esto un crudo con alto contenido de ácidos nafténicos y bajo contenido de azufre es más corrosivo a alta temperatura que un crudo con el mismo contenido de ácidos nafténicos y alto porcentaje de azufre.

### **Presión parcial del HCl.**

Un estudio llevado a cabo para establecer las causas de la corrosión producida por los destilados livianos en una refinería de la costa oeste de los Estados Unidos, que presentaba problemas de corrosión a temperaturas del orden de los 177°C (350°F), las cuales son más bajas del rango en el que ocurre la corrosión nafténica, y más altas que la temperatura de condensación del agua, condujo a estimar la posibilidad de un efecto de los vapores de HCl.

- **Variables de proceso:**

**Temperatura.** La temperatura a la cual ocurre la corrosión por ácidos nafténicos es en el rango de 200 a 400°C (450 a 750°F). Los datos obtenidos hace algunos años, sugieren que la velocidad de corrosión aumenta con el aumento de la temperatura, alcanza un máximo a valores cercanos a los 340°C (700°F) y después decae. El descenso en la corrosividad después del máximo se debe a la evaporación de los ácidos nafténicos. Se debe tener un cuidado especial cuando se realizan pruebas de laboratorio con muestras de crudo de los fondos de la torre atmosférica, ya que las velocidades de corrosión a 260°C (500°F) pueden ser bajas, debido a que el crudo ya ha sido calentado por encima de la temperatura de descomposición de algunos compuestos de azufre y ácidos nafténicos. Por encima de 600°F la corrosión predominantemente es sulfidación y a 700°F la sulfidación es agravada por los ácidos nafténicos [8].

**Presión:**

Tiene solo un ligero efecto en la corrosión por ácidos nafténicos. Las variaciones en la presión afectan la vaporización de los ácidos y por lo tanto, indirectamente a la corrosión.

**Velocidad y régimen de flujo:**

La corrosión por ácidos nafténicos es más severa en sitios donde la velocidad lineal del fluido es muy alta, o donde la turbulencia y el choque de la corriente de proceso son más pronunciados, porque esta variable es la responsable del desprendimiento de la película y del arrastre de los productos sólidos de corrosión. La vaporización de los productos livianos en la línea de transferencia, causa un incremento en la velocidad de corrosión, este efecto se agrava cuando la corriente contiene agua que en fase vapor ocupa un volumen considerable. El flujo resultante es bifásico y la fase líquida choca contra la superficie metálica, especialmente en las zonas donde hay cambio de dirección, ocasionando graves daños en los codos, tees, en los componentes de las bombas impulsoras y en general en todas aquellas zonas donde hay turbulencia e impacto.

El choque de las gotas de líquido puede incluso romper la capa pasiva de los aceros inoxidable, ocasionando un severo ataque localizado en este tipo de material. A altas condiciones de velocidad de flujo, mayores a 30 *m/s*, la velocidad de corrosión del acero al carbono puede alcanzar valores extremos (100-10000 mpy); mientras que a bajas velocidades de flujo, menores a 15 *m/s*, las velocidades de corrosión son del orden de 10-100 mpy.

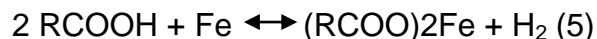
La experiencia en campo muestra que el acero al carbono puede resistir la corrosión por ácidos nafténicos a velocidades del fluido entre 6 y 9 m/s (25-30 ft/s) en ausencia de turbulencia.

De acuerdo con pruebas efectuadas con electrodo de cilindro rotatorio, los resultados obtenidos fueron graficados en función de la raíz de orden 7/10 de la velocidad (funcionalidad analítica para un cilindro rotatorio), mostrando una dependencia lineal. La interpretación, es que la reacción de corrosión ocurre bajo un control por difusión. En este caso, el factor limitante puede ser la difusión del ácido hacia la superficie, o lo contrario difusión del naftenato de hierro (producto de corrosión) desde la superficie [8].

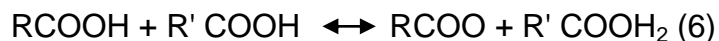
La velocidad del fluido es responsable de la corrosión en los hornos y líneas de transferencia, especialmente en la salida de los hornos. Generalmente la velocidad de corrosión es menor de la esperada debido a la formación de una capa de coque en la superficie metálica, la cual actúa como recubrimiento. Sin embargo, en los sitios donde la turbulencia es muy extrema, esta capa puede ser removida produciéndose corrosión localizada.

- **Mecanismo de corrosión nafténica.**

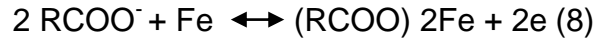
El mecanismo de corrosión nafténico aún no está bien definido. La reacción de corrosión del ácido nafténico con el hierro, se representa a menudo por la reacción neta [9].



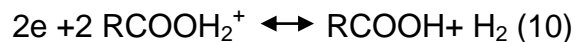
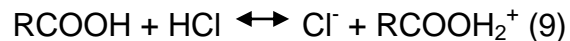
Aunque el medio es aceite es esencialmente aprótico (Un solvente que no es un donante del enlace del hidrógeno), la reacción pasa a través de algunas etapas iónicas. Primero, protonación del ácido:



La reacción de la corrosión tiene una mitad-reacción catódica y anódica:



La mitad-reacción catódica controla la corrosión. Se ha demostrado que cuando los rastros de ácidos fuertes se introducen en el medio ácido, las velocidades de corrosión pueden aumentar dramáticamente. Zetlmeister agregó HCl o una sal del cloruro de una base débil, NH<sub>4</sub>Cl, a las mezclas del ácido nafténico a 243°C y encontró que las velocidades de corrosión aumentan a partir de los 0.3-0.5 mm/y a valores entre 1.5-12 mm/y. En ausencia del ácido nafténico el HCl no causó ninguna corrosión en crudo parafínico [9]. El HCl promueve al parecer la reacción del protonación y por lo tanto la reacción catódica:



**2.2.2.3 Corrosión Sulfídica (Sulfidación).** La corrosión del acero al carbono y de otras aleaciones resultado de su reacción con los compuestos de sulfuro a altas temperaturas, se le denomina corrosión sulfídica o sulfidación. Los factores importantes que afectan la sulfidación son la composición de la aleación, temperatura y concentración de los compuestos de sulfuro corrosivos. La susceptibilidad de una aleación a la sulfidación es determinada por su capacidad de formar capas protectoras del sulfuro. La sulfidación de aleaciones de hierro comienza generalmente a las temperaturas en que el metal alcanza una temperatura de 450oF (220°C) [12].

Generalmente la resistencia de las aleaciones de hierro-carbono es determinada por el contenido del cromo del material y la temperatura, el aumento del contenido

del cromo aumenta perceptiblemente la resistencia a la sulfidación. La velocidad de corrosión en el rango de temperatura de 250 y 500°C aumenta parabólicamente.

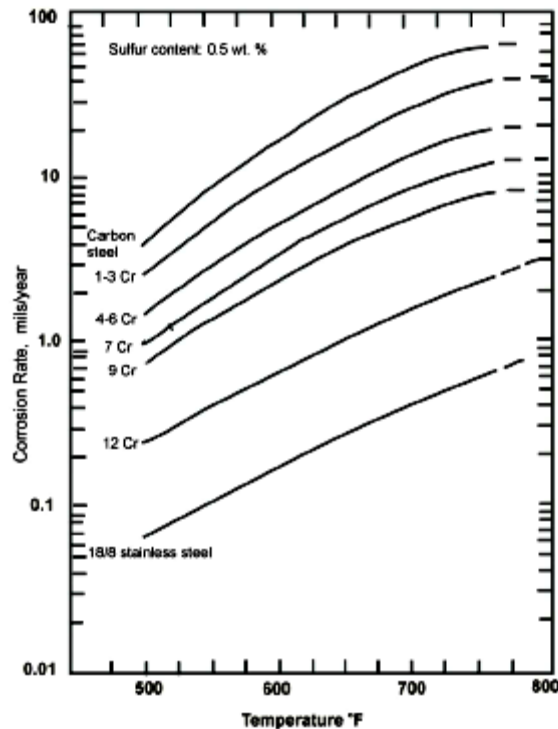
- **Compuestos de azufre**

Con excepción del carbono y del hidrógeno, el azufre es el elemento más abundante del petróleo. Puede estar presente como sulfuro, sulfuro del hidrógeno, mercaptanos, sulfuros, y polisulfuros elementales. El contenido total del sulfuro se analiza generalmente con el método de ASTM D4294 usando radiografía de fluorescencia. Hay que tener en cuenta que los haluros y los metales pesados interfieren con este método [13].

El azufre en un nivel superior a 0,2% puede ser corrosivo para los aceros al carbono y de baja aleación a temperaturas a partir de 230°C (450 °F) y 455°C (850°F). Cuando el sulfuro es el único contaminante, las curvas de McConomy (figura 3), con la ayuda de factores de la corrección, se utilizan para predecir la corrosividad relativa de petróleos crudos y de sus varias fracciones, así como el efecto de cambios operacionales en las velocidades de corrosión experimentadas en campo.

El contenido del sulfuro y un análisis más avanzado de los compuestos de sulfuro como H<sub>2</sub>S, mercaptanos, sulfuros, polisulfuros, cuando se correlacionan los datos de campo, parece ayudar a predecir la corrosividad por crudos mucho mejor [14]. En la figura 3 se observan las curvas de McConomy, las cuales muestran la evolución del sulfuro de hidrógeno; también fueron utilizadas para predecir la corrosividad del crudo.

**Figura 3. Curvas de McConomy.**



Fuente: norma API 571.

También demostró que había una buena correlación de la corrosión con la evolución de  $H_2S$ . No existe un procedimiento estándar para la evolución del sulfuro de hidrógeno con la temperatura actualmente. La sulfidación se presenta generalmente en la parte inferior de las torres de destilación al vacío y atmosférica, donde la temperatura es más alta y se relaciona con la concentración de azufre y no es posible predecir el efecto que tendrán al interior de las tuberías cuando los incrementos de temperatura en los procesos de producción de hidrocarburos.

### **Efectos de la sulfidación**

La mayor severidad del daño por sulfidación se explica porque las capas formadas tienen mayor número de defectos (no estequiométricas), hay mayor relación de volumen (más exfoliación de la capa), se forman compuestos con menores puntos

de fusión (eutécticos de níquel) y se presenta cinética lineal y paralela (mayor velocidad de corrosión) [15].

Los compuestos orgánicos de azufre (por ejemplo azufre elemental, ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros) por si solos no son tan corrosivos como el  $H_2S$ , sin embargo, puede descomponerse térmicamente para formar  $H_2S$ , el cual es el principal compuesto responsable de la sulfidación. La velocidad de corrosión es función del tipo de compuesto, mientras que el grado de evolución del  $H_2S$  es función de la temperatura de operación. En el caso de ataque por sulfidación en la superficie interna de los tubos, con tiempos largos de exposición, se incrementa el espesor de los depósitos de sulfuro de hierro sobre el material, y por su fragilidad, éstos eventualmente se descascaran y la superficie vuelve a estar expuesta al ambiente sulfidante.

Este ciclo de crecimiento y descascaramiento se repite periódicamente y contribuye a un mayor ataque y deterioro de la superficie del tubo. Bajo ciertas condiciones, las capas de sulfuros sobre el material ofrecen alguna protección moderada como sucede con las películas de óxidos, pero en general estas películas son más quebradizas y sujetas a la exfoliación en comparación con los óxidos.

### **Mecanismo de sulfidación.**

El mecanismo de corrosión por sulfidación a alta temperatura aún no está bien definido, tal como lo confirma Bornstein en una publicación del estado del arte en 1996. En laboratorio se utilizan dos métodos para el estudio de la sulfidación: el método de inmersión, para estudios gravimétricos cíclicos ó isotérmicos. En éste las probetas metálicas se sumergen en un baño de sales fundidas o se le aplican películas de compuestos de azufre sobre la superficie; el segundo método es el de la Cámara de combustión “Burner Rig Test”, donde las probetas metálicas están expuestas a los gases de combustión con impurezas de compuestos de azufre.

Con el primer método ocurren reacciones muy rápidas que dificultan el estudio cinético, y con el segundo, solo se consiguen condiciones muy similares al comportamiento en campo, con dificultad para simular y modelar. Entre los mecanismos probables más representativos se pueden mencionar los siguientes:

a) El mecanismo de corrosión por disociación del  $H_2S$  en la superficie metálica, propuesto por Ramanarayanan y Smith en 1990 [5], en este ocurre la reacción del  $H_2S$  con el Fe para formar FeS, después de haber perdido el metal la capa protectora.

### **Ácido sulfhídrico.**

El ácido sulfhídrico proviene de dos fuentes:

- $H_2S$  disuelto en el crudo.
- $H_2S$  formado por descomposición térmica de algunos compuestos presentes en el crudo como mercaptanos (alquisulfuros de la forma R-SH), sulfuros  $R_1-S-R_2$  y sulfuros cíclicos. El  $H_2S$  es un compuesto muy corrosivo bajo una variedad de condiciones de pH y temperatura, y su acción corrosiva toma lugar por diferentes mecanismos:

**Combinación de  $H_2S$  con Fe** o sus aleaciones para formar depósitos de FeS a temperaturas mayores de 204 a 260°C (400 a 500 °F). Esta forma de corrosión es conocida como sulfidación a alta temperatura y se encuentra en las partes bajas de las torres de crudo y en los hidrosulfurizadores entre otros equipos, donde estas condiciones prevalecen. Las variables que afectan la velocidad de corrosión son la composición del gas, temperatura y composición de la aleación.

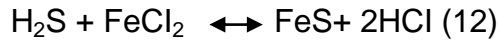
### **Corrosión por $H_2S$**

La solubilidad del  $H_2S$  se incrementa al disminuir la temperatura y aumentar el pH. Las diferentes reacciones presentes por  $H_2S$  en el proceso son:

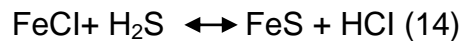
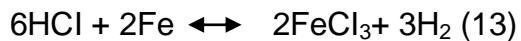
- Reacción con el metal



- Reacción con productos de corrosión



Otro mecanismo propuesto por NP. Lieberman afirma que predominan las siguientes reacciones cuando existe un exceso de ácido sulfhídrico en el sistema de cima de la torre atmosférica.



Observando las reacciones es posible notar que en presencia de H<sub>2</sub>S, el HCl actúa como un catalizador para la formación del sulfuro de hierro, ya que es él, quien actúa con el hierro para la formación de la sal de cloruro de hierro soluble [9].

- **Cinética de sulfidación.**

Existen dos tipos de reacciones cinéticas: lineal y parabólica, las cuales han sido observadas durante la sulfidación de metales bajo condiciones isotérmicas, que conducen a la formación de películas de sulfuros. Entre estos dos tipos de cinética, la relación parabólica entre ganancia de peso y tiempo de exposición es la que principalmente se ha observado. La ley de crecimiento lineal de la película está definida como:

$$A_m = K_L \cdot t \quad (15)$$

Donde:

$K_L$  = constante de la velocidad lineal.

$A_m$  = Incremento en peso por unidad de área de la muestra.

t = tiempo de exposición.

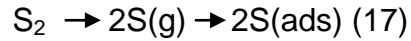
La ley lineal de corrosión en éste caso está asociada con las interacciones de tipo superficial. Si se considera Un incremento en el peso por unidad de área m, debido a la sulfidación, después de un tiempo de exposición t, entonces la relación parabólica se define como:

$$(z\backslash m)^2 = K_p.t \quad (16)$$

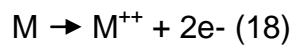
Donde,  $K_p$  es la constante de velocidad de reacción parabólica. Ocasionalmente, la cinética puede ser mixta, parabólica en sus comienzos y luego lineal (cinética paralineal). Esta transición parece estar asociada con la difusión a través de una capa de espesor constante, delimitado por diversas imperfecciones mecánicas, o bien, relacionadas con aparición de una fase líquida. Otros parámetros que pueden ser usados para describir el proceso de sulfidación y la cinética, tienen que ver con el incremento del espesor de la película formada. Es importante que la película formada esté libre de poros y de superficies no-uniformes ya que este parámetro es usado solo para densidades uniformes conocidas. Esto es conveniente en estudios relacionados con la sulfidación, particularmente cuando se forman películas estables, debido a que se puede considerar la disminución en el espesor del metal como una función del tiempo, que puede ser relacionado con el espesor de película de una densidad conocida de metal y sulfuro. Igualmente hay un insuficiente conocimiento de datos de difusión en sulfuros, propiedades eléctricas de sulfuros y del número de transporte iónico.

En el proceso global de corrosión se superponen una serie de etapas, donde la más lenta gobierna la cinética e impone el mecanismo de la reacción. La velocidad de corrosión por sulfidación estará limitada por uno de los procesos parciales esquematizados en la Figura 12, los cuales se describen a continuación:

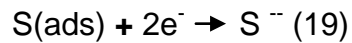
(a). Adsorción y disociación de las moléculas de azufre dentro de los átomos, en la interfaz sulfuro / azufre.



(b). Ionización de los átomos de metal en iones y electrones de la interfase metal/sulfuro.



Seguido por un flujo de electrones en dirección interfaz vapor/sulfuro/azufre, permitiendo la producción de iones de azufre.



(c). Difusión de cationes hacia el exterior, a través de la red sulfuro en dirección de la interfaz sulfuro / azufre; o alternativamente los aniones, hacia el interior, a través de la red en dirección de la interfaz metal /sulfuro.

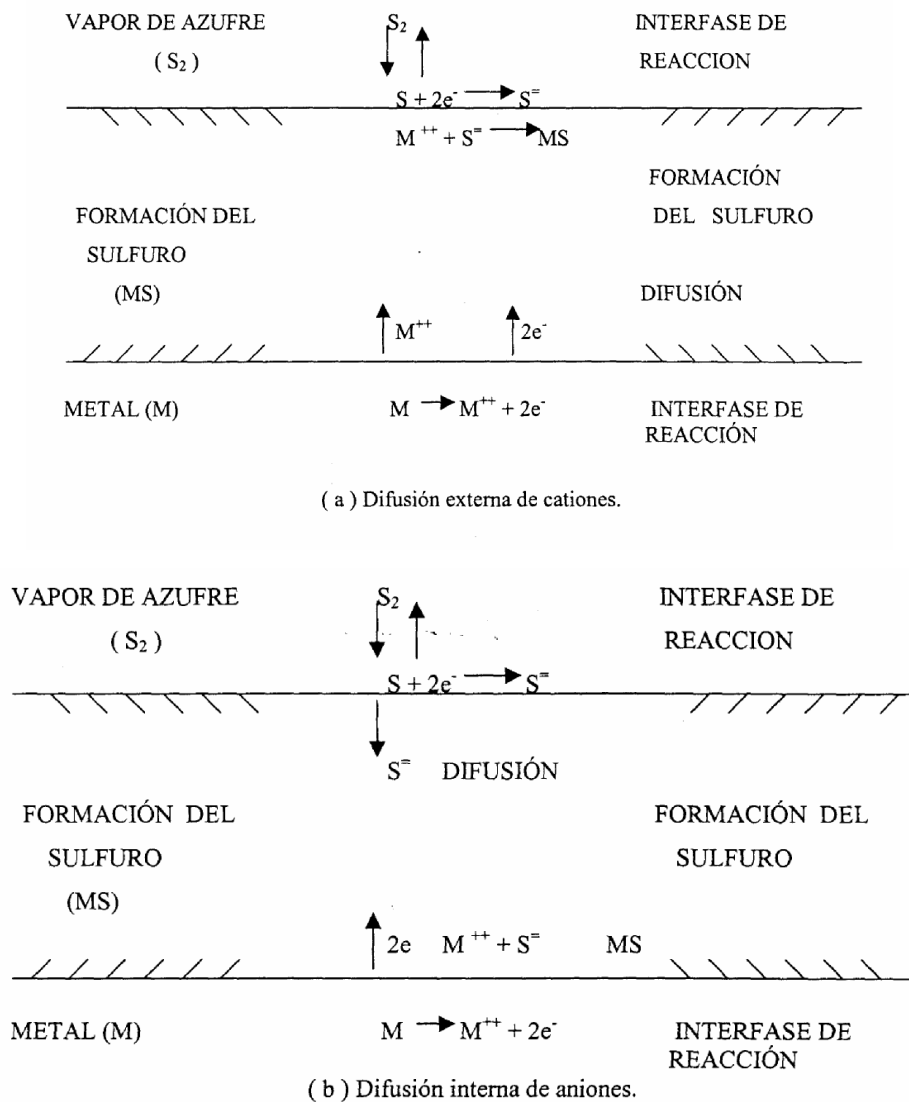
Para ambos procesos se forman productos de corrosión, pero en diferentes interfaces.



Pilling y Bedwort proponen que las capas son protectoras cuando el volumen del sulfuro producido es mayor que el volumen del metal consumido, si el crecimiento de la capa ocurre por una difusión al interior de la capa de aniones (Figura 4, caso b). Sin embargo, las capas formadas por mecanismos alternativos (Figura 4, caso a), también pueden ser protectoras.

Esto puede afirmarse, hasta cuando se alcanza una cierta relación de volumen sulfuro/metal protector con potencial favorable, existe dentro de un sistema de reacción dado, ya que existen mayores esfuerzos que son producidos dentro del sistema por virtud dicha relación de volumen, en donde la capa protectora se rompe mecánicamente, se genera porosidad y por lo tanto conduce a un aumento en la velocidad de reacción [10].

**Figura 4. Mecanismo de formación de la capa de sulfuro sobre el metal.**



Fuente: Laverde, D. Serna, A. carburación, oxidación y sulfidación.

- **Crecimiento de la capa de sulfuro.**

Una posible forma de crecimiento de la capa de sulfuro en aceros ferríticos es la siguiente:

(a) En el comienzo, formación y crecimiento de una película de sulfuro presionada por el gas y libre de poros.

(b) Formación de poros en la interfase metal/capa, particularmente en los límites de grano de la película de sulfuro.

(c) Formación de una película interna porosa, en donde los elementos de aleación forman sulfuros de mayor estabilidad que el FeS, en particular el Cr y Mn.

(d) Desprendimiento de la película externa de la capa con la formación de poros relativamente largos y cavidades entre la película interna y externa.

(e) Formación de una nueva película de FeS en la parte superior de la película interna porosa, en el interior de la cavidad.

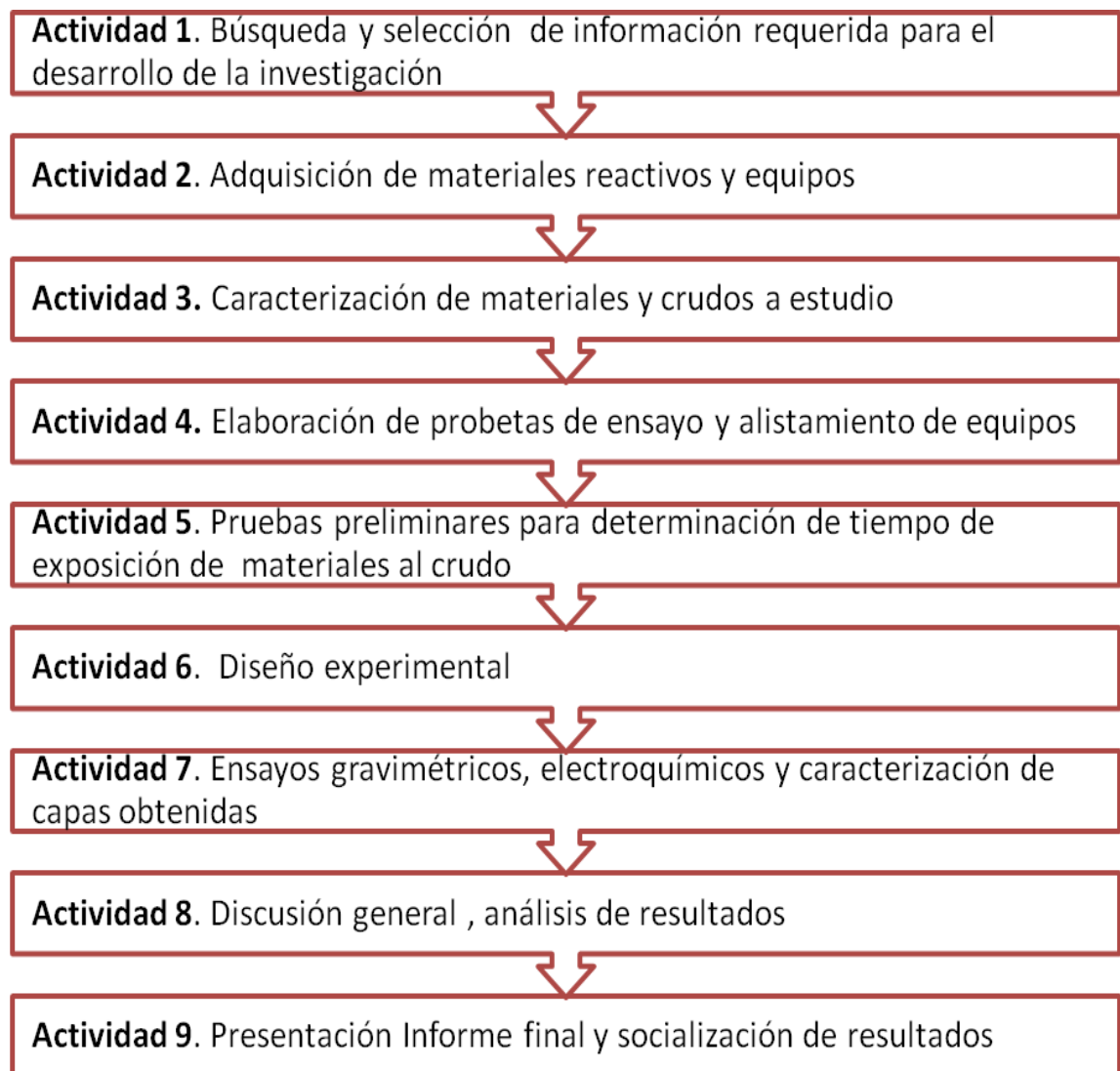
Para considerar la formación de una capa de sulfuros protectora sobre la superficie, es importante que la película formada esté libre de poros y de superficies no uniformes.

Es conveniente en estudios relacionados con la sulfidación, particularmente cuando se forman películas, considerar la disminución en el espesor del metal como una función del tiempo, que puede ser relacionado con el espesor de película de una densidad conocida de metal y sulfuro [16].

### 3. METODOLOGÍA

En la Figura 5 se presenta de manera secuencial la metodología utilizada para el desarrollo de la investigación.

**Figura 5. Esquema de la metodología utilizada en el desarrollo del proyecto.**



**Actividad 1.** Búsqueda, selección de información requerida para el desarrollo de la investigación:

Durante esta actividad se analizó la información disponible relacionada con el tema de interés, se realizó énfasis especialmente en la concierne a la evaluación de la corrosión por crudos pesados.

Estudios de corrosividad realizados en materiales debido a las variaciones de las condiciones de operación por métodos de recobro en producción de hidrocarburos específicamente mediante la técnica de combustión In-Situ son de escasos a nulos, en la mayoría de los documentos revisados la información hace referencia al proceso de la metodología de combustión In-situ, nombra el hecho que se presentan problemas de corrosión pero no hacen reseña a los mecanismos de corrosión encontrados, sus estudios puntuales y/o posibles soluciones.

Con base en la información recolectada a partir de la revisión bibliográfica y los ensayos preliminares se definieron:

- Las variables más influyentes sobre la velocidad de corrosión (contenido de azufre y TAN) y los rangos de trabajo de estas variables (presión y temperatura)

**Actividad 2.** Adquisición de materiales, reactivos y equipos:

**Materiales:** los materiales utilizados fueron cupones fabricados en los aceros a estudio (P110 y 13Cr). En la **Figura 6** se presenta la configuración de cupones para pruebas gravimétricas en autoclave dinámica.

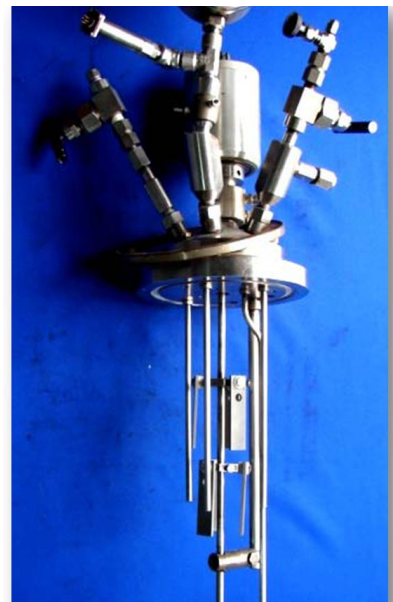
**Figura 6. Configuración de materiales a estudio (cupones)**



**Reactivo:** el reactivo utilizado fue crudo pesado proveniente de un pozo candidato a ser afectado en sus condiciones de presión y temperatura por inyección de aire para recobro por Combustión Insitu.

Equipos: Los equipos utilizados fueron autoclave dinámica

**Figura 7. Autoclave Dinámica**



Fuente: Laboratorio de Ingeniería de Materiales-ICP.

Otros equipos utilizados fueron:

- Microscopio Electrónico de Barrido SEM-EDX
- Equipo de difracción de Rayos X, DRX.
- Balanza Analítica Mettler Toledo XP205

- Microscopio Óptico.

### **Actividad 3.** Caracterización de materiales y crudos a evaluar

- Se determinaron las propiedades mecánicas y metalúrgicas de los materiales evaluados, de igual manera se caracterizaron los crudos de trabajo, con el fin de establecer las especies corrosivas y la pertinencia de estas en el sistema.
- La evaluación de las capas formadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB-EDX)
- Determinación de la composición de la capa mediante Difracción de rayos x, DRX.

### **Actividad 4.** Elaboración de probetas de ensayo y alistamiento de equipos

Las probetas de ensayo fueron fabricadas según la norma ASTM G31-72 R04, y se realizó la adecuación y alistamiento del autoclave dinámico para la realización de los respectivos ensayos, así como determinar los parámetros para evaluación morfológica, respuesta de los experimentos.

**Actividad 5.** Pruebas preliminares para determinación de tiempo de exposición de materiales al crudo:

Teniendo en cuenta la alta viscosidad de los crudos pesados, se selecciona una velocidad adecuada para el autoclave que permita representar las condiciones del proceso (600 rpm).

También se determinó el tiempo de exposición de las probetas al fluido de trabajo, con el objetivo de obtener los defectos representativos que permitan estudiar el

comportamiento de estos a la atmosfera seleccionada (tiempo en el cual se evidenció la formación de capa con la ganancia de peso en los cupones sin decapar).

Todos los ensayos se realizaron por triplicado. La caracterización de las capas obtenidas se realizó mediante microscopia óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de la composición superficial por EDX.

#### **Actividad 6.** Diseño de experimentos

Una vez realizada la revisión bibliográfica y obtenidos los resultados preliminares se seleccionó un tiempo constante de exposición de los cupones y tres variables del proceso (material, presión y temperatura) según un diseño de experimentos factorial  $2^k$ , donde k es el número de variables con que se definió el diseño experimental.

#### **Actividad 7.** Ensayos gravimétricoS y caracterización de capas obtenidas

Se realizaron ensayos gravimétricos en autoclave dinámica con exposición del tiempo determinado en las pruebas preliminares en rangos de temperatura entre 190-250°C, y presión entre 800-1200 psig. Como medio corrosivo se utilizó crudo pesado de gravedad API de 7 y con un contenido de azufre de 3,4 y un TAN de 0,391 mgKOH/g. Todos los ensayos se realizaron por triplicado. A partir de los datos recolectados se procedió a analizar los fenómenos de corrosión presentes, se calculó la velocidad de corrosión, se estableció el mecanismo predominante en el proceso corrosivo y determinó la influencia de la presión y temperatura en los mecanismos de afectación encontrados.

La caracterización de las capas se realizó mediante utilización de microscopia electrónica de barrido de barrido SEM-EDX, esta última técnica también sirvió para

observar y medir la formación de la capa a altos aumentos, superiores a 5000x. Los compuestos formados se analizaron por medio de difracción de rayos x (DRX).

**Actividad 8.** Discusión general y análisis de resultados:

Con los resultados obtenidos se calcularon las velocidades de corrosión de los materiales evaluados, se analizaron las capas obtenidas por la interacción de los mecanismos de afectación, y se analizó la influencia de la temperatura y la presión en los fenómenos de afectación propios del sistema.

**Actividad 9.** Presentación del informe final y socialización de los resultados.

Esta última etapa se desarrolla mediante la sustentación de los resultados ante la comunidad universitaria, informe final y socialización los resultados obtenidos mediante la participación en un evento científico (ponencia en LATINCORR 2012-Lima Perú).

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Los materiales que se utilizaron para las pruebas fueron P110 y 13 Cr, de los cuales los resultados de los ensayos de composición Química y propiedades mecánicas de dureza Rockwell C y tensión a temperatura ambiente se presentan en la **Tabla 3**, estos valores son comparados con los valores necesarios para clasificar dentro de la norma de fabricación para cada uno de ellos.

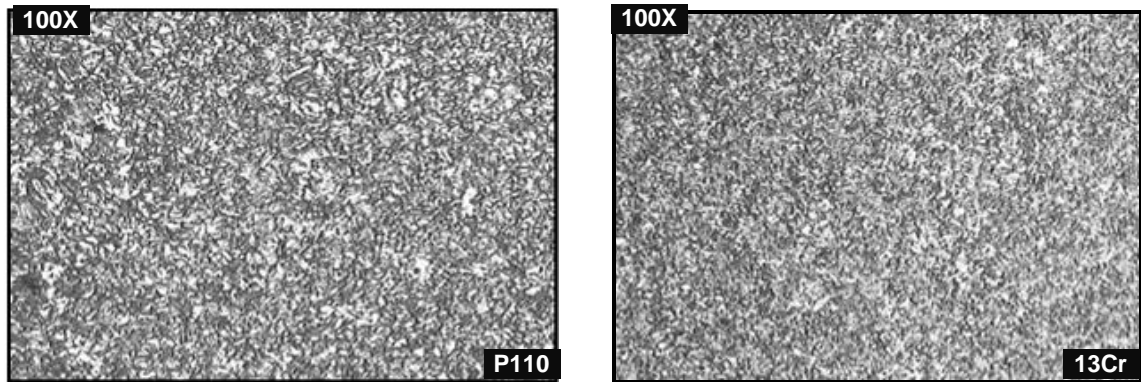
**Tabla 3. Propiedades químicas y mecánicas de los aceros a estudio.**

PRUEBA		P110	API 5CT-P110	13 Cr	API 5CT-L80 (13Cr)
Composición Química (% de masa)	P	0.012	0.030 máx	0.019	0.020 máx
	S	0.006	0.030 máx	0.003	0.010 máx
	C	0.257	---	0.169	0.15 - 0.22
	Mn	1.080	---	0.681	0.25 - 1.00
	Si	0.264	---	0.213	1.00 máx
	Ni	0.019	---	0.000	0.5 máx
	Cr	0.334	---	13.15	12.0 mín
	Cu	---	---	0.049	0.25 máx
Dureza Rockwell C (HRC)		27.32	---	20.88	23 máx
Tensión a Temperatura Ambiente	Ys (ksi)	126.3	110 - 140	90.43	80-95
	UTS (ksi)	134.59	125 mín	113.74	95 mín
	%e (50 mm)	17.72	16 mín	24.44	17 mín

Fuente: El autor.

Las probetas correspondientes a los materiales P110 y 13 Cr presentan microestructura de tipo martensita revenida como se muestra en la Figura 8.

**Figura 8. Microestructura presentada por los materiales a estudio, Martensita Revenida.**



Fuente: El autor.

Se logra evidenciar que las propiedades mecánicas y la microestructura para los dos materiales son similares.

#### 4.2 CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO

En la **Tabla 4**, se presenta los valores de caracterización relevantes para el estudio del crudo pesado Colombiano característico, con el cual se realizaron las pruebas de exposición de los materiales en autoclave dinámica.

**Tabla 4. Características representativas del crudo a estudio.**

PROPIEDADES	VALOR	Unidad	PROPIEDADES	VALOR	Unidad
API	8	° API	Vanadio	525.95	ppm
Asfalteno	15	% en peso	Sodio	95	ppm
Carbón Conradson	18.57	% en peso	Magnesio	2,16	ppm
Azufre	3.4	% en peso	NN	0.391	mmKOH/g
Níquel	121.26	ppm	BSW-agua emulsionada	7	% vol

Fuente: El autor.

### 4.3 DETERMINACIÓN DE TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE LOS MATERIALES A CRUDO PESADO

Para las pruebas de determinación de tiempo de exposición del crudo a los materiales se realizaron corridas variando el tiempo de exposición, para esto se llenó el autoclave hasta 2.2 litros de crudo pesado, luego se sumergieron los cupones dentro del crudo y se presurizó el autoclave a 1200 psi con una temperatura de 250 °C (paramentarios fijos para esta etapa de pruebas). Las pruebas que superaron 200 horas de exposición se realizaron renovando el fluido (crudo) cada 200 horas, La velocidad de rotación en la autoclave dinámica fue de 600 rpm, calculada con los datos hidrodinámicos reales y criterios de caja rotante de las normas ASTM G170 y ASTM G202. En la **Tabla 5** se presentan los tiempos de exposición utilizados.

**Tabla 5. Matriz experimental para determinación de tiempo de exposición de los materiales a estudio al crudo pesado.**

VARIABLES			Tiempo de exposición en horas	CORRIDA
Material	T[°C]	Presión		
P110	250	1200	20	A1
13Cr	250	1200		A2
P110	250	1200	50	B1
13Cr	250	1200		B2
P110	250	1200	70	C1
13Cr	250	1200		C2
P110	250	1200	100	D1
13Cr	250	1200		D2
P110	250	1200	200	E1
13Cr	250	1200		E2
P110	250	1200	400	F1
13Cr	250	1200		F2
P110	250	1200	600	G1
13Cr	250	1200		G2
P110	250	1200	800	H1
13Cr	250	1200		H2

Fuente: El autor.

Los cupones utilizados en las pruebas y las condiciones de masa inicial se presentan en la Tabla 6 para el material P110 y en la Tabla 7 para el material 13Cr. El fluido de ensayo fue Crudo cuyas especies representativas se presentan previamente en la Tabla 4.

**Tabla 6. Codificación de los cupones utilizados y pesaje promedio al inicio de las pruebas, material P110.**

CORRIDA	Cód. Cupón	Masa (gramos) Blanco			
		M1	M2	M3	M Promedio
A1	P5	25,4528	25,4527	25,4526	25,4527
	P5N	25,9216	25,9216	25,9216	25,9216
	P6	26,3904	26,3904	26,3904	26,3904
B1	P10	23,9299	23,9299	23,93	23,9299
	P11	24,0181	24,0182	24,0182	24,0181
	P12	23,8821	23,8822	23,882	23,8821
C1	P1	26,0624	26,0624	26,0624	26,0624
	P1N	26,6574	26,6574	26,6575	26,6574
	P2	27,2525	27,2525	27,2526	27,2525
D1	P3	26,9046	26,9047	26,9047	26,9046
	P3N	26,4112	26,4112	26,4113	26,4112
	P4	25,9179	25,9179	25,9179	25,9179
E1	P7	25,6174	25,6174	25,6174	25,6174
	P8	24,9427	24,9427	24,9427	24,9427
	P9	24,2816	24,2816	24,2817	24,2816
F1	P25	25,2196	25,2197	25,2198	25,2197
	P25A	25,2198	25,2196	25,2197	25,2197
	P25B	25,2198	25,2197	25,2198	25,2197
G1	P26	25,4824	25,4825	25,4826	25,4825
	P26A	25,4823	25,4826	25,4823	25,4824
	P26B	25,4824	25,4827	25,4826	25,4825
H1	P27	24,93	24,9299	24,93	24,9299
	P27A	24,9305	24,93	24,9305	24,9303
	P27B	24,93	24,9301	24,9302	24,9301

Fuente: El autor.

**Tabla 7. Codificación de los cupones utilizados y pesaje promedio al inicio de las pruebas, material 13 Cr.**

CORRIDA	Cód Cupón	Masa (gramos) Blanco			
		M1	M2	M3	M Promedio
A2	W4	22,4945	22,4946	22,4945	22,4945
	W4N	22,5683	22,5683	22,5684	22,5683
	W5	22,6421	22,6422	22,6422	22,6421
B2	W10	22,7876	22,7876	22,7877	22,7876
	W11	23,0519	23,0519	23,0519	23,0519
	W12	22,8871	22,8872	22,8872	22,8871
C2	W1	24,5826	24,5825	24,5825	24,5825
	W1N	23,7778	23,7778	23,7789	23,7781
	W9	22,9731	22,9733	22,9732	22,9732
D2	W2	24,1106	24,1106	24,1105	24,1105
	W2N	23,4806	23,4806	23,4806	23,4806
	W3	22,8507	22,8506	22,8506	22,8506
E2	W6	23,0517	23,0516	23,0516	23,0516
	W7	23,1764	23,1764	23,1764	23,1764
	W8	22,4755	22,4755	22,4754	22,4754
F2	W25	25,6547	25,6548	25,6548	25,6547
	W25A	25,6548	25,6547	25,6547	25,6547
	W25B	25,6547	25,6549	25,6549	25,6548
G2	W26	25,4685	25,4685	25,4687	25,4685
	W26A	25,4684	25,4683	25,4686	25,4684
	W26B	25,4682	25,4683	25,4682	25,4682
H2	W27	25,3984	25,3984	25,3984	25,3984
	W27A	25,3983	25,3984	25,3985	25,3984
	W27B	25,3984	25,3984	25,3985	25,3984

Fuente: El Autor.

**4.3.1 Ganancia de masa, velocidades de Reacción.** Para la obtención de la ganancia de masa se realizaron tres pesajes de los cupones luego de la exposición de cada uno de ellos al crudo pesado en las condiciones de presión y temperatura sin decapar, únicamente se realizó un lavado con agua y jabón, y se secaron con una corriente de aire y etanol (para evitar la formación de óxidos). En la Tabla 8 se presentan los resultados para el material P110 y en la Tabla 9 para el material 13 Cr.

**Tabla 8. Ganancia de masa en diferentes tiempos de exposición, Presión =1200 psi, Temperatura=250°C, material P110.**

CORRIDA	Cód. Cupón	*Mo Promedio	Masa (gr) luego de corrida sin decapado			**Mf Promedio (gr)	GANANCIA: (Mo-Mf)*1000 (mg)
			M1	M2	M3		
20	P5	25,4527	25,4528	25,4529	25,4528	25,4528	0,1333
	P5N	25,9216	25,9217	25,9218	25,9217	25,9217	0,1333
	P6	26,3904	26,3906	26,3906	26,3905	26,3905	0,1666
50	P10	23,9299	23,9304	23,9303	23,9303	23,9303	0,4
	P11	24,0181	24,0184	24,0186	24,0185	24,0185	0,3333
	P12	23,8821	23,8823	23,8823	23,8823	23,8823	0,2
70	P1	26,0624	26,0638	26,0638	26,0638	26,0638	1,4
	P1N	26,6574	26,6589	26,6588	26,659	26,6589	1,4666
	P2	27,2525	27,2541	27,2541	27,2541	27,2541	1,5666
100	P3	26,9046	26,9049	26,9049	26,9049	26,9049	0,2333
	P3N	26,4112	26,4115	26,4116	26,4113	26,4114	0,2333
	P4	25,9179	25,918	25,9181	25,9181	25,9180	0,1666
200	P7	25,6174	25,6174	25,6174	25,6174	25,6174	0,25
	P8	24,9427	24,943	24,943	24,943	24,943	0,3
	P9	24,2816	24,282	24,2819	24,282	24,2819	0,3333
400	P25	25,2197	25,2182	25,2183	25,2185	25,2183	-1,3666
	P25A	25,2197	25,2183	25,2182	25,2183	25,2182	-1,4333
	P25B	25,2197	25,2184	25,2183	25,2183	25,2183	-1,4333
600	P26	25,4825	25,4814	25,4815	25,4815	25,4814	-1,0333
	P26A	25,4824	25,4813	25,4814	25,4816	25,4814	-0,9666
	P26B	25,4825	25,4814	25,4815	25,4816	25,4815	-1,0666
800	P27	24,9299	24,9264	24,9271	24,9271	24,9268	-3,65
	P27A	24,9303	24,9263	24,927	24,9261	24,9264	-3,6666
	P27B	24,9301	24,9264	24,9265	24,9266	24,9265	-3,6

**Mo:** masa inicial del cupón. **Mf:** masa final del cupón luego de corrida.

**Tabla 9. Ganancia de masa en diferentes tiempos de exposición, Presión =1200 psi, Temperatura=250°C, material 13Cr.**

CORRIDA	Cód. Cupón	*Mo Promedio	Masa (gr) luego de corrida sin decapado			**Mf Promedio	GANANCIA (Mo-Mf)*1000 (mgr)
			M1	M2	M3		
20	W4	22,4945	22,49475	22,4947	22,49469	22,4947	0,18
	W4N	22,5683	22,5685	22,5685	22,5686	22,5685	0,2
	W5	22,6421	22,6424	22,6423	22,6424	22,6423	0,2

CORRIDA	Cód. Cupón	*Mo Promedio	Masa (gr) luego de corrida sin decapado			**Mf Promedio	GANANCIA (Mo-Mf)*1000 (mgr)
			M1	M2	M3		
50	W10	22,7876	22,7879	22,788	22,788	22,7879	0,3333
	W11	23,0519	23,0521	23,0522	23,0523	23,0522	0,3
	W12	22,8871	22,8877	22,8876	22,8876	22,8876	0,4666
70	W1	24,5825	24,5831	24,5835	24,58295	24,5831	0,65
	W1N	23,7781	23,7789	23,779	23,7787	23,7788	0,7
	W9	22,9732	22,9737	22,9737	22,9737	22,9737	0,5
100	W2	24,1105	24,1109	24,1109	24,1109	24,1109	0,3333
	W2N	23,4806	23,4809	23,4808	23,4809	23,4808	0,2666
	W3	22,8506	22,8506	22,8506	22,8506	22,8506	0,3333
200	W6	23,05163	23,051	23,0511	23,0511	23,0510	-0,5666
	W7	23,1764	23,1758	23,1758	23,1759	23,1758	-0,5666
	W8	22,4754	22,47472	22,47494	22,47492	22,4748	-0,6066
400	W25	25,6547	25,6536	25,6538	25,6537	25,6537	-1,0666
	W25A	25,6547	25,6536	25,6536	25,6536	25,6536	-1,1333
	W25B	25,6548	25,6538	25,6538	25,6538	25,6538	-1,0333
600	W26	25,4685	25,4676	25,4677	25,4679	25,4677	-0,8333
	W26A	25,4684	25,4675	25,4676	25,4676	25,4675	-0,8666
	W26B	25,4682	25,4673	25,4676	25,4674	25,4674	-0,8
800	W27	25,3984	25,3988	25,3988	25,3988	25,3988	0,4
	W27A	25,3984	25,3989	25,3987	25,3987	25,3987	0,3666
	W27B	25,3984	25,3987	25,3987	25,3989	25,3987	0,3333

**Mo:** masa inicial del cupón. **Mf:** masa final del cupón.

En la **Tabla 10** se presentan los datos estadísticos producto de la experimentación por triplicado para la ganancia de peso a las diferentes horas de exposición a crudo pesado con renovación de fluido cada 200 horas, las condiciones de presión, temperatura y velocidad de rotación fueron constantes en esta etapa de la experimentación para el material P110, en la **Tabla 11** se presentan los resultados para el material 13Cr.

**Tabla 10. Datos estadísticos de las corridas realizadas (pruebas por triplicado) en el material P110.**

CORRIDA	Ganancia de peso (mg)			Promedio	Desviación Estándar	Coef de Variación	Mín	Máx	Rango
	M1	M2	M3						
A1	0,133	0,133	0,167	0,144	0,019	13,60%	0,133	0,167	0,034
B1	0,400	0,333	0,200	0,311	0,1017	32,73%	0,2	0,4	0,2
C1	1,400	1,467	1,567	1,478	0,0840	5,69%	1,4	1,567	0,167
D1	0,233	0,233	0,167	0,211	0,0381	18,06%	0,167	0,233	0,066
E1	0,250	0,300	0,333	0,294	0,0417	14,20%	0,25	0,333	0,083
F1	-1,367	-1,433	-1,433	-1,411	0,0381	-2,70%	-1,433	-1,367	0,066
G1	-1,033	-0,967	-1,067	-1,022	0,0508	-4,97%	-1,067	-0,967	0,1
H1	-3,650	-3,667	-3,600	-3,639	0,3893	-11,05%	-3,867	-3,1	0,767

**Tabla 11. Datos estadísticos para cada una de las corridas realizadas (pruebas por triplicado) en el material 13Cr.**

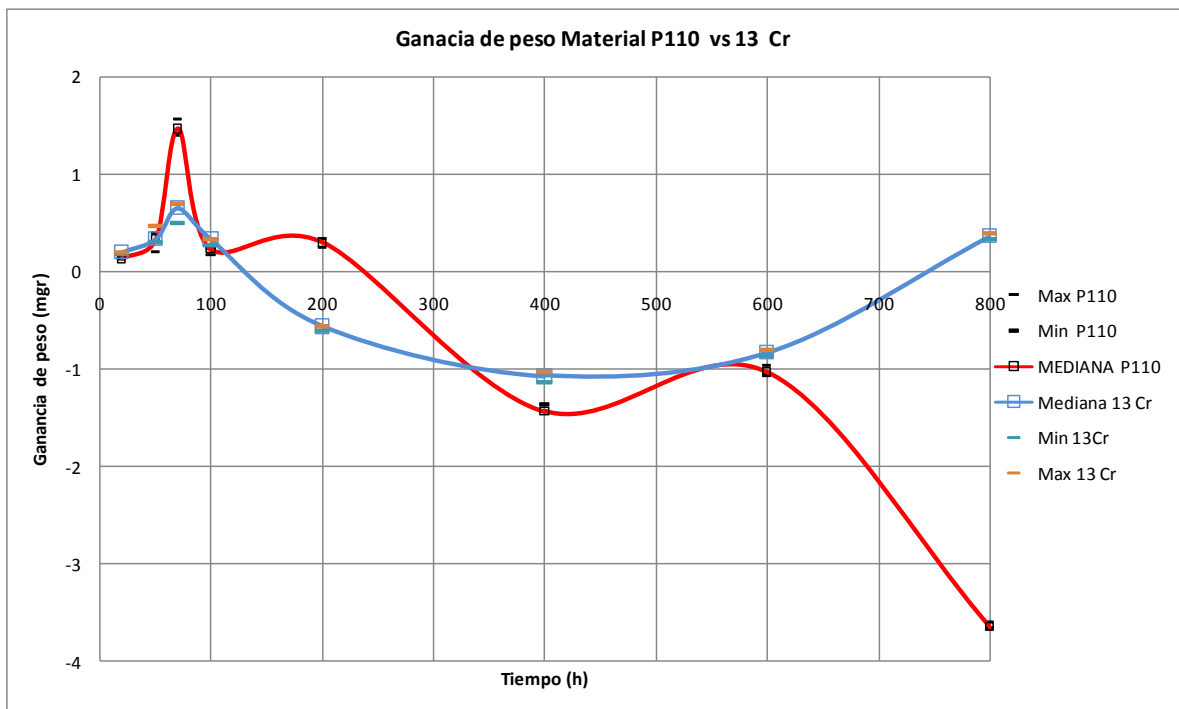
CORRIDA	Ganancia de peso (mg)			Promedio	Desviación Estándar	Coef de Variación	Mín	Máx	Rang
	M1	M1	M1						
A2	0,18	0,2	0,2	0,1933	0,0115	5,97%	0,180	0,200	0,020
B2	0,333	0,3	0,467	0,3668	0,0883	24,10%	0,300	0,467	0,167
C2	0,65	0,7	0,5	0,6167	0,1040	16,88%	0,500	0,700	0,200
D2	0,333	0,266	0,3333	0,3111	0,0384	12,37%	0,267	0,333	0,067
E2	-0,566	-0,566	-0,6066	-0,5800	0,0230	-3,98%	-0,607	-0,567	0,040
F2	-1,066	-1,133	-1,0333	-1,0778	0,0509	-4,72%	-1,133	-1,033	0,100
G2	-0,833	-0,866	-0,8	-0,8333	0,0333	-4,00%	-0,867	-0,800	0,067
H2	0,4	0,366	0,3333	0,3667	0,0333	9,09%	0,333	0,400	0,067

En la **Figura 9** se presenta el grafico de los datos estadísticos de ganancia/pérdida de peso para el material P110 y 13 Cr expuestos a condiciones de presión y temperatura constantes y variación del tiempo de exposición, se puede observar que la mayor cantidad de ganancia de peso se obtuvo entre el rango de tiempo de exposición de las cero a 70 horas para los dos materiales, tiempo en el cual ocurre la formación de capa en la superficie del material, luego se observa una pérdida de peso desde las 70 a las 400 horas, aunque con mayor velocidad de pérdida de capa para el material 13 Cr, luego los dos materiales presentan recuperación de capa hasta 600 horas y finalmente el material P110

pierde la mayor cantidad de peso a las 800 horas, mientras que el material 13 Cr recupera masa por encima de la mayor pérdida a las 400 horas.

El comportamiento evidenciado en los materiales permite afirmar que los dos presentan ganancia de masa hasta las 70 horas, por este motivo se definió como el tiempo de estudio donde se evaluara la capa formada y la influencia de la presión y temperatura para los materiales a estudio.

**Figura 9. Curva de ganancia de peso Vs tiempo de exposición del material P 110 y 13 Cr, temperatura y presión constante.**



Fuente: El autor.

**4.3.2 Determinación de velocidad de corrosión Preliminar.** Para la obtención de velocidades de corrosión, se expusieron los materiales (P110 y 13Cr) por triplicado al crudo pesado en las condiciones de presión y temperatura constantes (P=1200 psi y T=250°C), se realizó decapado de los materiales con ácido nítrico en 8 ciclos de los cuales se seleccionó el valor de inflexión de la curva para cada

cupón. En la Tabla 12 se presentan los resultados para el material P110 y en la Tabla 13 se presentan los resultados para el material 13Cr.

**Tabla 12. Resultados de velocidades de corrosión material P110.**

CORRIDA	Mo cupón (g)	Mf decapado (g)	Pérdida de masa (g)	Área del cupón (cm <sup>2</sup> )	Vel Corr (mm/y)	Mediana (mm/y)	Mínimo (mm/y)	Máximo (mm/y)
A1	25,4527	25,4425	0,0102	22,7037	0,2503	0,2503	0,2332	0,2614
	25,9216	25,9112	0,0104	22,1641	0,2614			
	26,3904	26,3808	0,0096	22,9303	0,2332			
B1	23,9299	23,9179	0,0120	21,4431	0,1250	0,1241	0,1212	0,1250
	24,0181	24,0063	0,0118	21,3138	0,1241			
	23,8821	23,8704	0,0117	21,5006	0,1212			
C1	26,0624	26,0497	0,0127	20,3687	0,0992	0,0992	0,0914	0,1052
	26,6574	26,6443	0,0131	22,8689	0,0914			
	27,2525	27,237	0,0155	23,4990	0,1052			
D1	26,9046	26,8882	0,0164	23,7721	0,0772	0,0772	0,0725	0,0901
	26,4112	26,3947	0,0165	20,4462	0,0901			
	25,9179	25,9026	0,0153	23,4902	0,0725			
E1	25,6174	25,5969	0,0205	22,5857	0,0505	0,0462	0,0454	0,0505
	24,9427	24,9239	0,0188	22,6498	0,0462			
	24,2816	24,2638	0,0178	21,8435	0,0454			
F1	25,2197	25,2	0,0197	22,9775	0,0238	0,0238	0,0238	0,0239
	25,2197	25,2	0,0197	22,9775	0,0238			
	25,2197	25,2	0,0197	22,9775	0,0239			
G1	25,4825	25,4625	0,02	23,0130	0,0161	0,0161	0,0160	0,0161
	25,4824	25,4625	0,0199	23,02401	0,0160			
	25,4825	25,4625	0,0200	23,0303	0,0161			
H1	24,9299	24,9086	0,0213	23,1143	0,0128	0,0129	0,0128	0,0131
	24,9303	24,9086	0,0217	23,0935	0,0131			
	24,9301	24,9086	0,0215	23,1019	0,0129			

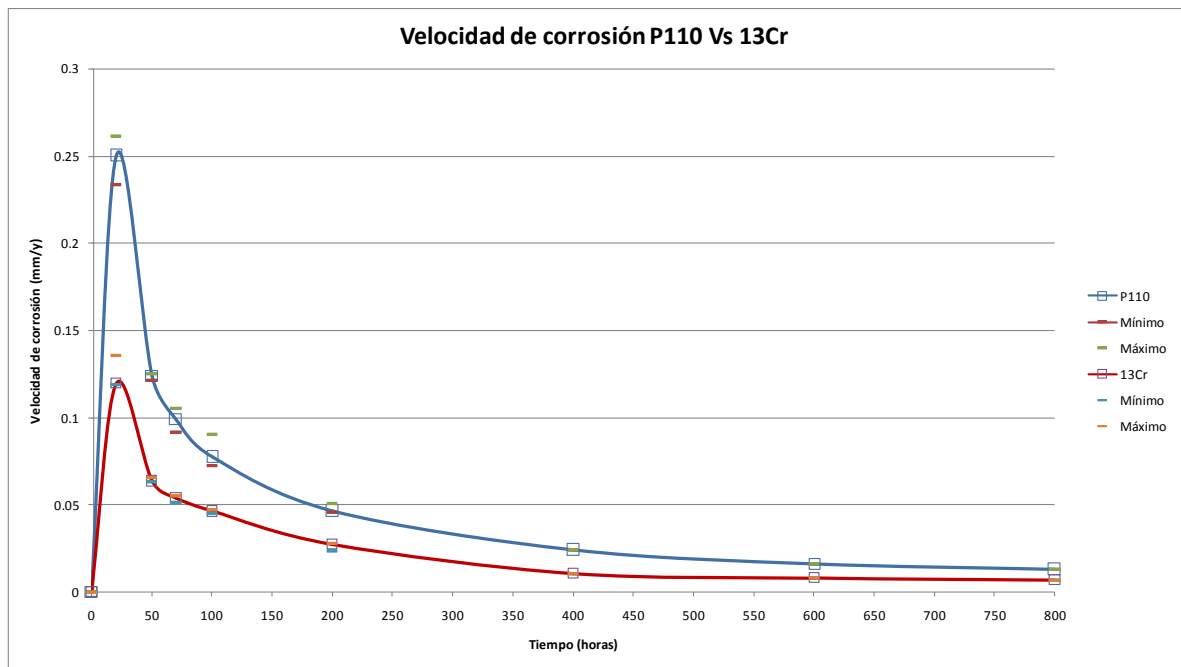
**Tabla 13.** Resultados de velocidades de corrosión material 13Cr.

CORRIDA	Mo cupón (g)	Mf decapado (g)	Pérdida de masa (g)	Área del cupón (cm <sup>2</sup> )	Vel Corr (mm/y)	Mediana (mm/y)	Mínimo (mm/y)	Máximo (mm/y)
A2	22,4945	22,4899	0,0046	22,0520	0,1195	0,1195	0,1187	0,1355
	22,5683	22,5638	0,0045	21,7183	0,1187			
	22,6421	22,6369	0,0052	22,1064	0,1355			
B2	22,7876	22,7814	0,0062	22,4074	0,0632	0,0635	0,0632	0,0655
	23,0519	23,0458	0,0061	21,8469	0,0635			
	22,8871	22,8809	0,0062	21,7690	0,0655			
C2	24,5825	24,5752	0,0073	23,1461	0,0514	0,0539	0,0514	0,0550
	23,7781	23,7706	0,0075	22,7772	0,0539			
	22,9732	22,9655	0,0077	22,7399	0,0550			
D2	24,1105	24,1011	0,0094	23,0528	0,0467	0,0460	0,0451	0,0467
	23,4806	23,4714	0,0092	22,7353	0,0460			
	22,8506	22,8416	0,0090	22,7750	0,0451			
E3	23,0516	23,0425	0,0091	22,2852	0,0233	0,0272	0,0233	0,0275
	23,1764	23,1618	0,0146	22,2790	0,0272			
	22,4754	22,4609	0,0145	22,0593	0,0275			
F2	25,6547	25,6463	0,0084	22,7071	0,0106	0,0106	0,0105	0,0106
	25,6547	25,6463	0,0084	22,7098	0,0105			
	25,6548	25,6463	0,0085	22,7058	0,0106			
G2	25,4685	25,4589	0,0096	22,9712	0,0079	0,0078	0,0077	0,0079
	25,4684	25,4589	0,0095	22,9799	0,0078			
	25,4682	25,4589	0,0093	22,9799	0,0077			
H2	25,3984	25,3873	0,0111	22,9355	0,0068	0,0068	0,0068	0,0069
	25,3984	25,3873	0,0111	22,9312	0,0068			
	25,3984	25,3873	0,0111	22,9376	0,0069			

En la **Figura 10** se observa el comportamiento a la corrosión de los materiales P110 y 13Cr expuestos al crudo pesado con presión y temperatura constantes, la tendencia a lo largo del tiempo es similar para los dos materiales, sin embargo el material P110 presenta mayor valor de corrosión que el material 13 Cr desde el inicio.

La mayor velocidad de corrosión se obtiene a las 20 horas para los dos materiales, esto se explica debido a que en el primer tiempo de exposición el material reacciona con el fluido corrosivo perdiendo su capa protectora característica y la relación de pérdida de masa/tiempo es mayor debido al corto tiempo de exposición, a medida que el tiempo de exposición transcurre, la velocidad decrece, debido a la formación y estabilización de una superficie protectora la cual se pierde con menos facilidad que en los primeros tiempos de exposición.

**Figura 10. Curva de velocidad de corrosión P110 Vs 13 Cr, temperatura 250°C y presión 1200 psi.**



El material P110 presenta mayor velocidad de corrosión con respecto al material 13 Cr, este hecho indica que la capa formada en el material P110 es menos estable que la capa formada en el material 13 Cr, esto también se evidencia en la grafica de ganancia de masa, donde luego de 400 horas la capa en el material 13Cr se reforma y estabiliza hasta las 800 horas.

Aunque el material P110 presenta una baja velocidad de corrosión a las 800 horas comparada con la grafica de ganancia de masa a este nivel los cupones no ganan masa pero la pérdida es considerablemente baja con respecto al tiempo de exposición.

#### 4.4 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINACIÓN DE INFLUENCIA DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA EN EL PROCESO CORROSIVO

De las pruebas preliminares se estableció el tiempo de exposición de los materiales al crudo a estudio como 70 horas, debido a que en este tiempo se presenta la mayor cantidad de ganancia de masa por ende la posible formación de capas.

Las pruebas se determinaron según diseño experimental factorial  $2^k$ , donde k es el número de variables en las pruebas, para nuestro caso k=3: presión, temperatura y tipo de material, en la **Tabla 14** se presentan las condiciones + y -, en la **Tabla 15** se presenta el diseño realizada basada en las condiciones + y - para los experimentos.

**Tabla 14. Condiciones + y - para el diseño de la matriz experimental.**

Variable (K=3)	-	+
Material	P110	13 Cr
Temperatura [°C]	190	250
Presión [psig]	800	1200

La Tabla 15 muestra el plan de experimentación que se obtiene al reemplazar los valores - y + por los valores de las variables reales. También muestra los rendimientos obtenidos al realizar los experimentos en orden aleatorio. Las ocho respuestas se pueden combinar para obtener ocho informaciones (tantas como

experimentos): el valor medio, tres efectos principales, tres efectos de interacción de dos factores y un efecto de interacción de tres factores. Las Tablas 16 y 17 muestran los resultados de estas ocho combinaciones.

**Tabla 15. Condiciones + y – para el diseño de la matriz experimental.**

CORRIDA	VARIABLES			VARIABLES			Tiempo de exposición (h)
	Material	T[°C]	Presión	Material	T[°C]	Presión	
Y1	-	-	-	P110	190	800	70
Y2	+	-	-	13Cr	190	800	
Y3	-	+	-	P110	250	800	
Y4	+	+	-	13Cr	250	800	
Y5	-	-	+	P110	190	1200	
Y6	+	-	+	13Cr	190	1200	
Y7	-	+	+	P110	250	1200	
Y8	+	+	+	13Cr	250	1200	

**Tabla 16. Resultados de las pruebas de velocidad de corrosión material P110, variación de presión y temperatura.**

CORRIDA	Cód.	M <sub>0</sub> Blanco (g)	M <sub>f</sub> Decapad (g)	Perdida peso (g)	Área (cm <sup>2</sup> )	Vel Corr mm/y	Med mm/y	mín mm/y	máx mm/y
Y1	P13	27,2952	27,2829	0,0123	23,4740	0,0838	0,0835	0,0829	0,0838
	P14	26,6573	26,645	0,0123	23,5763	0,0835			
	P15	26,1169	26,1047	0,0122	23,5411	0,0829			
Y3	P16	26,4306	26,4165	0,0141	23,8753	0,0942	0,0955	0,0942	0,0960
	P17	27,6611	27,6468	0,0142	23,8303	0,0955			
	P18	26,8709	26,8564	0,0145	24,0783	0,0960			
Y5	P19	26,9284	26,9163	0,0121	23,8707	0,0807	0,0846	0,0807	0,0878
	P20	27,881	27,8685	0,0125	23,4990	0,0846			
	P21	27,0493	27,0364	0,0129	23,5084	0,0878			
Y7	P1	26,0624	26,0484	0,0127	20,3687	0,0992	0,0992	0,0914	0,1052
	P1N	26,6574	26,6443	0,0131	22,8689	0,0914			
	P2	27,2525	27,237	0,0155	23,4990	0,1052			

**Tabla 17. Resultados de las pruebas de velocidad de corrosión material 13Cr, variación de presión y temperatura.**

CORRIDA	Cód.	M <sub>0</sub> Blanco (g)	M <sub>f</sub> Decapado (g)	Perdida peso (g)	Área (cm <sup>2</sup> )	Vel Corr mm/y	Med mm/y	mín. mm/y	Máx. mm/y
Y2	W13	25,0360	25,0290	0,0070	22,6929	0,0502	0,0506	0,0502	0,0509
	W14	23,6247	23,6177	0,0070	22,5239	0,0509			
	W15	25,8379	25,8308	0,0071	23,0004	0,0506			
Y4	W16	26,4852	26,4778	0,0074	23,8020	0,0507	0,0514	0,0507	0,0519
	W17	26,9578	26,9502	0,0076	23,8707	0,0519			
	W18	27,2984	27,2908	0,0076	24,1335	0,0514			
Y6	W19	24,0073	24,0013	0,0060	21,3138	0,0462	0,0478	0,0462	0,0498
	W20	26,562	26,555	0,007	23,7844	0,0478			
	W21	26,3556	26,3486	0,0070	22,9303	0,0498			
Y8	W1	24,5825	24,5752	0,0073	23,1846	0,051	0,0533	0,0514	0,0548
	W1N	23,7781	23,7706	0,0075	23,0380	0,0533			
	W9	22,9732	22,9655	0,0077	22,8300	0,0548			

A continuación en la **Figura 11** se presenta el comportamiento de los materiales a una presión constante de 800 psig y variaciones de temperatura entre 190 y 250°C, se puede observar que el comportamiento entre ambos materiales fue muy similar con un valor de corrosión inferior en la temperatura de 190 °C y se incremento en una temperatura de 250° C y la velocidad de corrosión fue de aproximadamente el doble en el material P110.

En la **Figura 12** se presenta el comportamiento de los materiales a una presión constante de 1200 psig y variaciones de temperatura entre 190 y 250°C, se puede observar que el comportamiento entre ambos materiales fue muy similar con un valor de corrosión inferior en la temperatura de 190 °C y se incremento en una temperatura de 250° C y la velocidad de corrosión fue de aproximadamente el doble en el material P110, no se evidencio incremento o disminución en la velocidad de corrosión debido al incremento de presión.

Figura 11. Velocidad de corrosión P110 Vs 13 Cr, Presión constante de 800 psig y variaciones de temperatura 190 y 250°C.

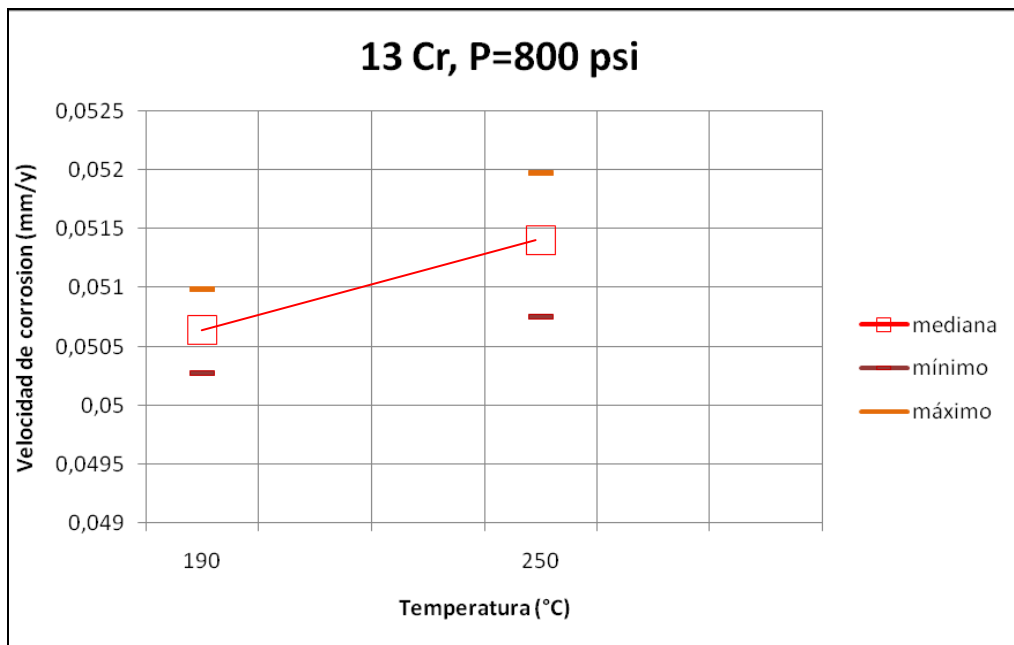
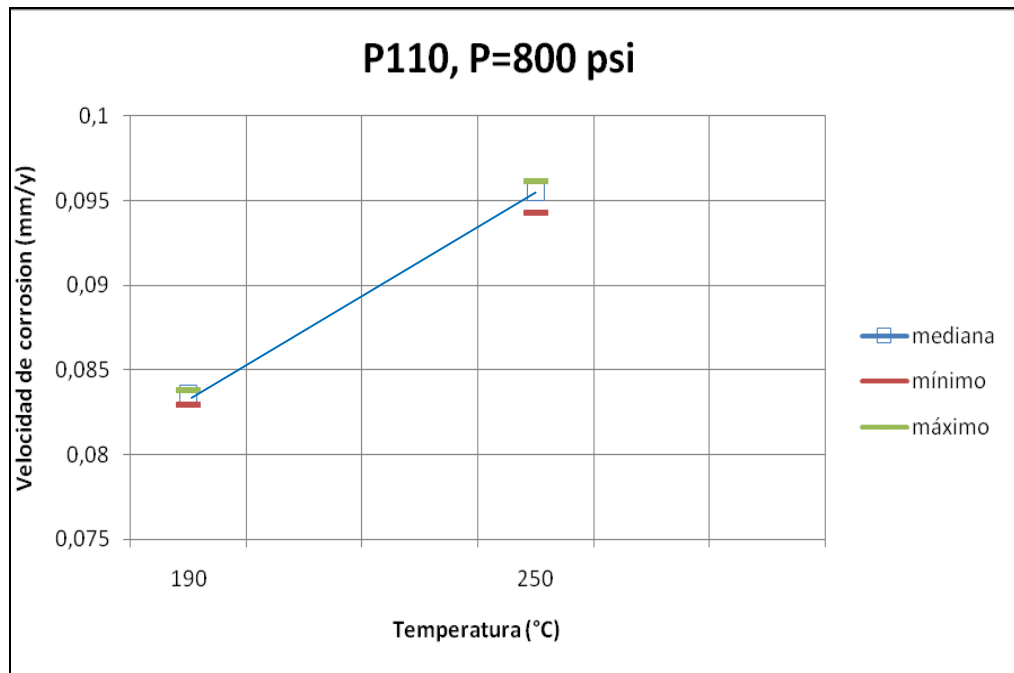
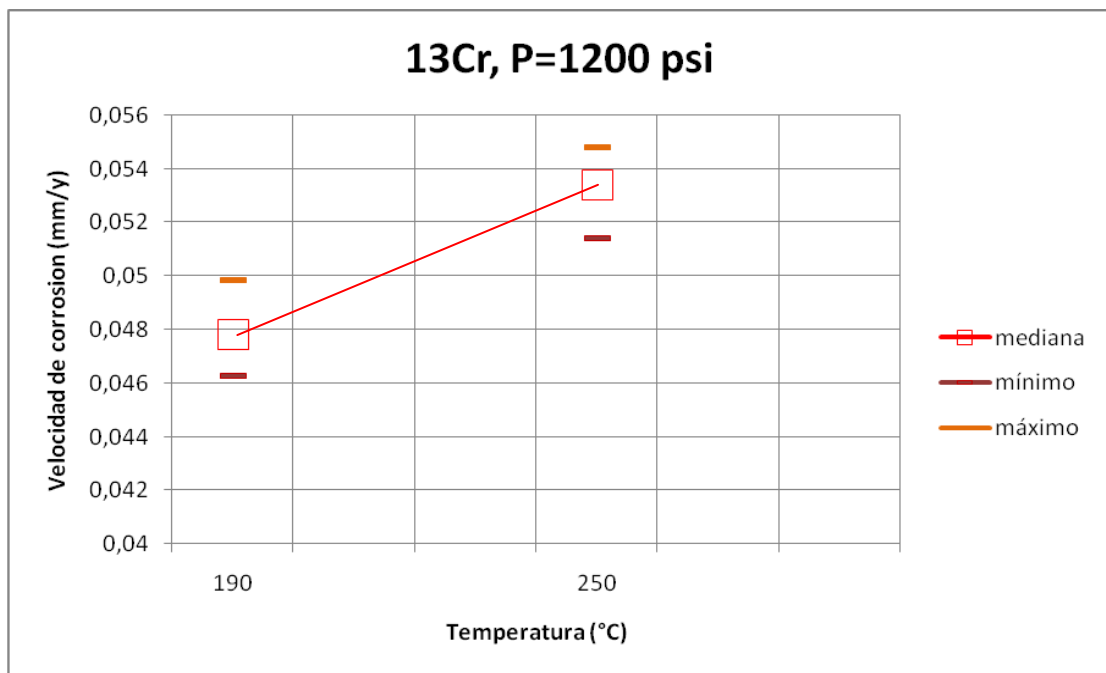
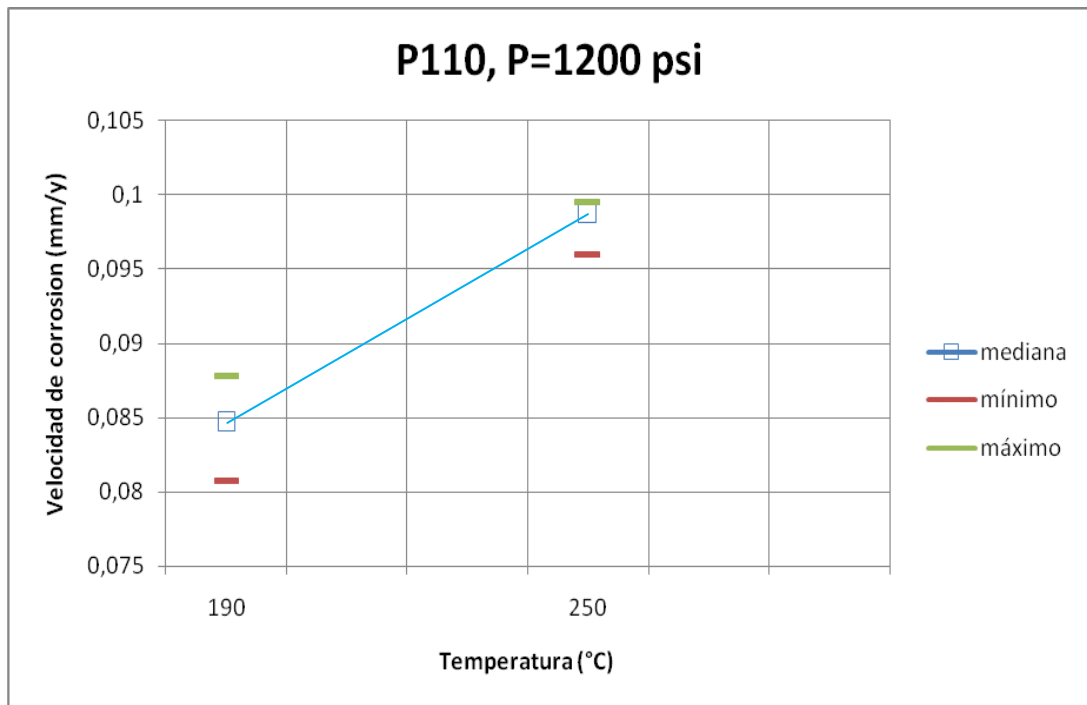


Figura 12. Velocidad de corrosión P110 Vs 13 Cr, Presión constante de 1200 psig y variaciones de temperatura 190 y 250°C.



#### 4.5 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA

El orden en el que se suman y restan las respuestas viene dado por la matriz de los efectos (también llamada matriz del modelo) ver Tabla 18. Esta matriz codificada tiene tantas filas como experimentos, y tantas columnas como efectos se estiman. Cada efecto se calcula sumando o restando las respuestas de acuerdo con el orden de signos de su columna.

**Tabla 18. Cálculos de los efectos. Material (M), Temperatura (T) y Presión (P)**

EFECTO		COMBINACION DE RESULTADOS	VALOR
promedio	$b_0$	$(+ Y1 + Y2 + Y3 + Y4 + Y5 + Y6 + Y7 + Y8) / 8$	0,070548
M	$b_M$	$(- Y1 + Y2 - Y3 + Y4 - Y5 + Y6 - Y7 + Y8) / 4$	-0,039500
T	$b_T$	$(-Y1 - Y2 + Y3 + Y4 - Y5 - Y6 + Y7 + Y8) / 4$	0,007867
P	$b_p$	$(-Y1 - Y2 - Y3 - Y4 + Y5 + Y6 + Y7 + Y8) / 4$	0,002894
MxT	$b_{MxT}$	$(+ Y1 - Y2 - Y3 + Y4 + Y5 - Y6 - Y7 + Y8) / 4$	-0,004886
MxP	$b_{MxP}$	$(+ Y1 - Y2 + Y3 - Y4 - Y5 + Y6 - Y7 + Y8) / 4$	-0,001139
TxP	$b_{TxP}$	$(+ Y1 + Y2 - Y3 - Y4 - Y5 - Y6 + Y7 + Y8) / 4$	0,001567
MxTxP	$b_{MxTxP}$	$(- Y1 + Y2 + Y3 - Y4 + Y5 - Y6 - Y7 + Y8) / 4$	0,000671

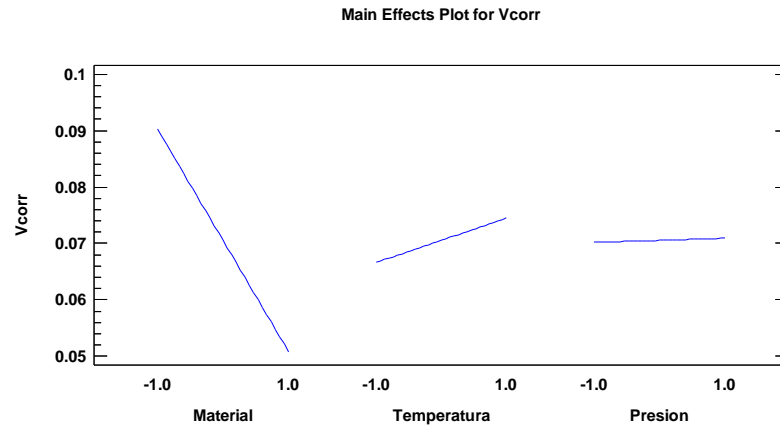
- **Valor medio:**

De los resultados del diseño experimental se pudo observar en el valor medio en el cual los valores de velocidad de corrosión varían es entre  $b_0=0.0705$ , pero para nuestro análisis no es un valor representativo debido a que promediar el comportamiento conjunto de los materiales no tiene un significado sustancial debido a la diferencia en composiciones de los dos materiales.

Se realizó análisis estadístico mediante el programa StatGraphics X64 de las variables involucradas en el diseño experimental, como se puede observar en la Figura 13, la variable más influyente en el proceso corrosivo es el material indicado por las pendiente pronunciada de la gráfica, de igual manera la temperatura influye en el proceso, por último la presión no es una variable

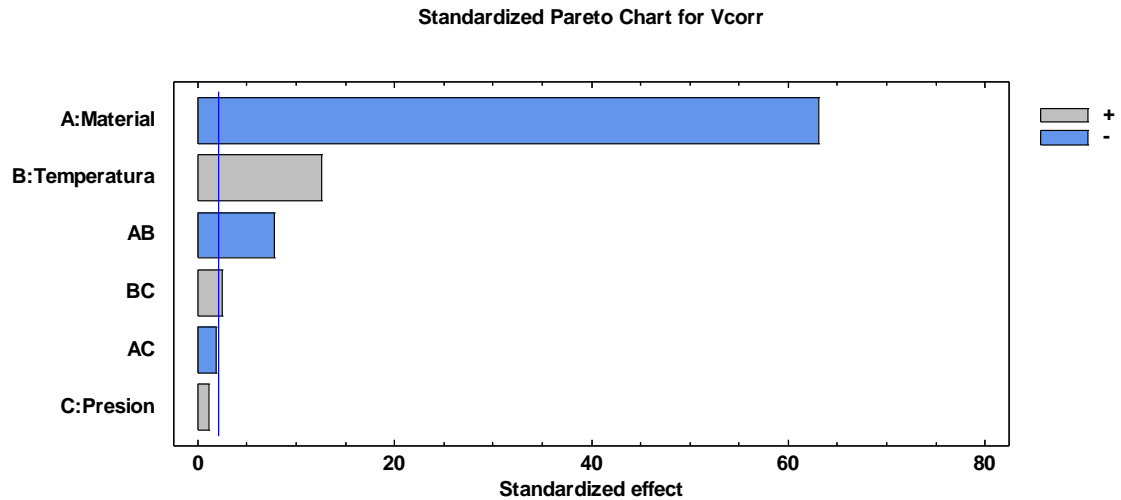
influyente en el proceso, evidenciado por las características de horizontalidad en la gráfica.

**Figura 13. Interacción de las variables del diseño experimental.**



En la Figura 14 se observa el diagrama de Pareto para las variables utilizadas en el diseño experimental, de igual manera se comprueba que la variable más influyente en el proceso corrosivo es el material, la temperatura también influye el proceso corrosivo y de las interacciones de las variables la más importante es la interacción entre el material y la temperatura, como hecho importante también se puede evidenciar que la presión no es una variable influyente en el proceso corrosivo.

**Figura 14. Diagrama de Pareto para las variables del diseño experimental.**



#### **4.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS OBTENIDAS**

Las capas formadas en las superficies de los dos materiales fueron caracterizadas bajo dos técnicas de estudio Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX). A continuación se presentan los resultados.

**4.6.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).** Las capas obtenidas fueron caracterizadas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), este estudio se realizó con el microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA, operado en el modo alto vacío.

Para las muestras se presenta una imagen de baja ampliación con el fin de mostrar la morfología general, se presentan también imágenes más ampliadas de zonas de interés, junto con el análisis de composición elemental en la zona analizada y se reportan adicionalmente los gráficos de distribución por área de los elementos analizados con el procedimiento de mapeo. En la parte inferior de las micrografías, junto con la identificación de la muestra y algunos parámetros de

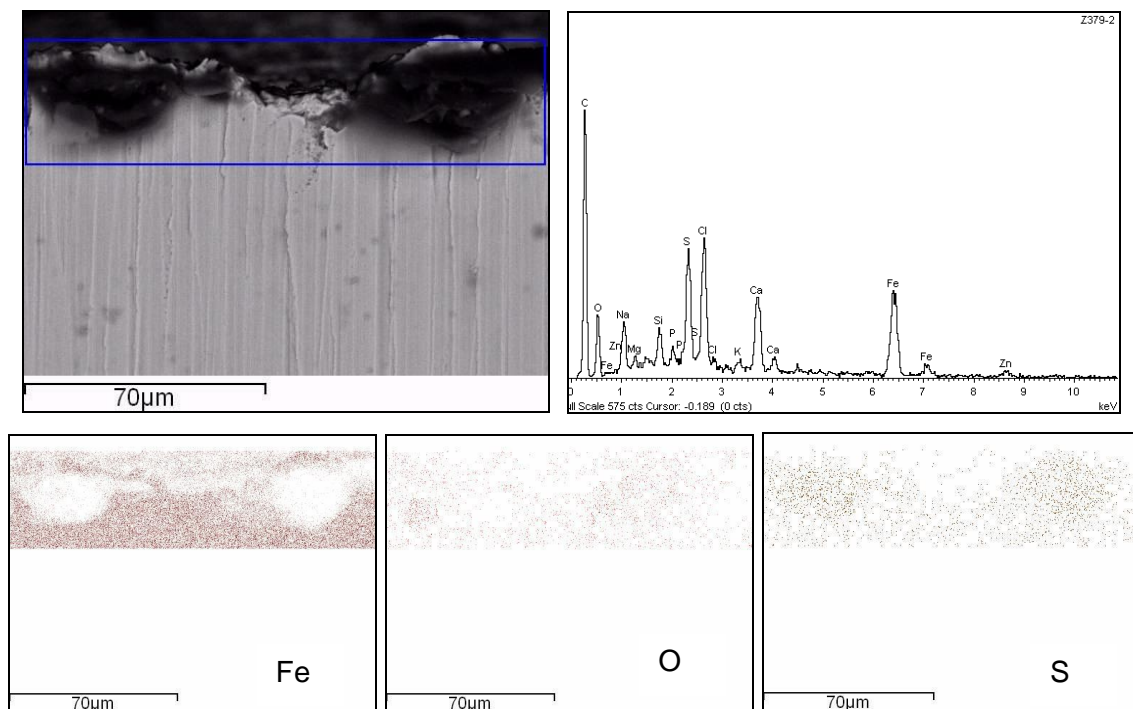
operación del microscopio, aparece la línea de escala con la cual puede estimarse el tamaño de las zonas de interés.

Se trabajó sobre la muestra en sección metálica sin recubrimiento. Las imágenes observadas se obtuvieron usando detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersos (BSE), los contrastes de intensidad que se observan en el modo SE dependen principalmente de la morfología de la muestra, su interpretación es similar a la del objeto visto por encima con iluminación lateral. A continuación se presentan los resultados en las gráficas:

- Prueba Y1 (Material P110, P=800 psi, T=190°C):

En la micrografía observada a 2800 aumentos se detalla una capa quebradiza compuesta principalmente por hierro, oxígeno y azufre, en el espectro se pueden detallar otros elementos como Calcio, sodio y cloro, provenientes posiblemente del crudo utilizado.

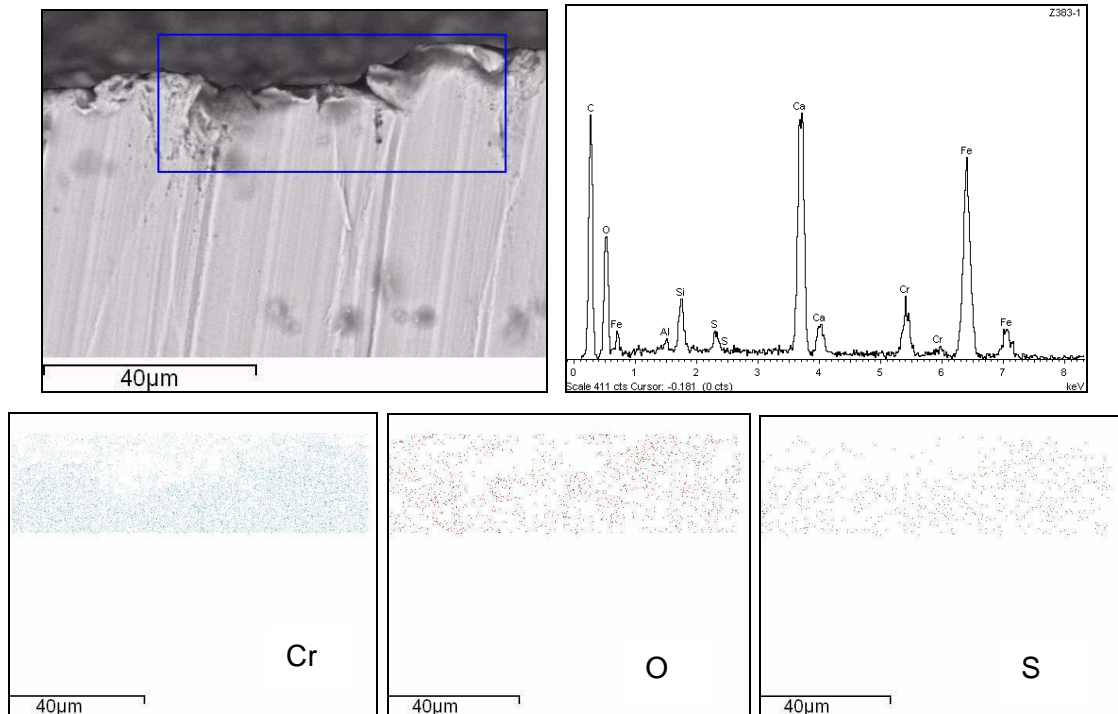
**Figura 15. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y1.**



- Prueba Y2 (Material 13 Cr, P=800 psi, T=190°C):

En la micrografía observada a 5200 aumentos se detalla una capa muy delgada compuesta principalmente por cromo, oxígeno y azufre, en el espectro se pueden detallar otros elementos como Calcio, sodio y cloro, provenientes posiblemente del crudo utilizado.

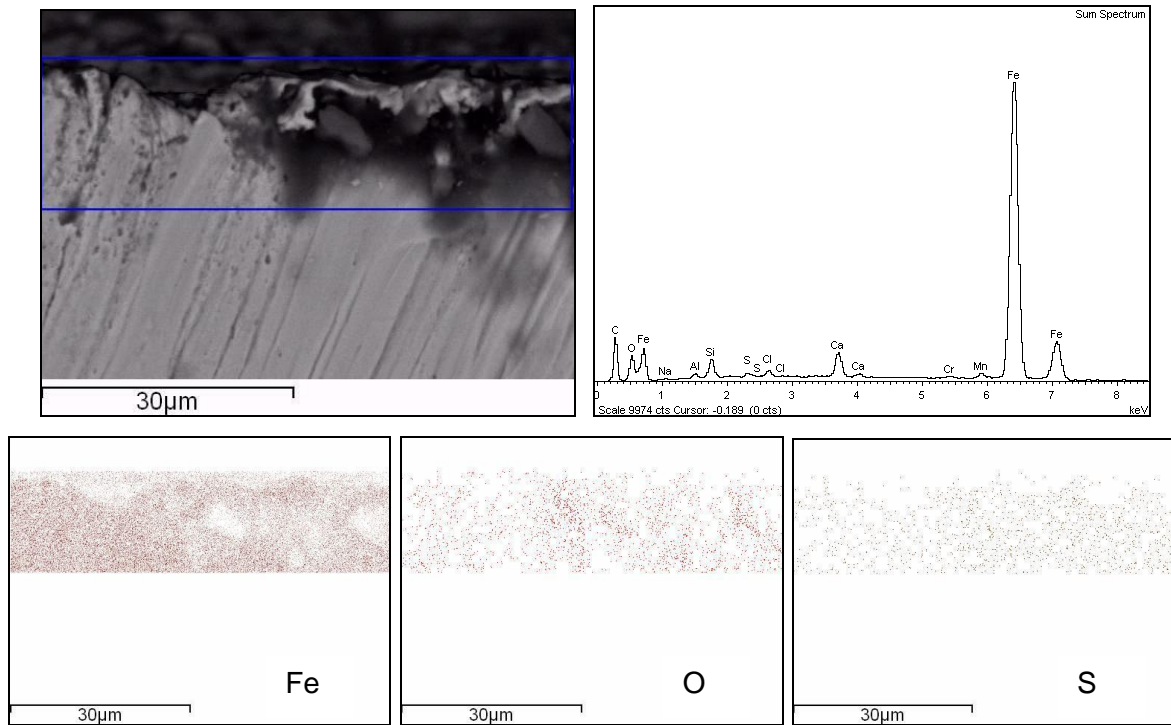
**Figura 16. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y2.**



- Prueba Y3 (Material P110, P=800 psi, T=250°C):

En la micrografía observada a 5800 aumentos se detalla una capa quebradiza compuesta principalmente por hierro, oxígeno y azufre, en el espectro se pueden detallar otros elementos como Calcio, sodio y cloro, provenientes posiblemente del crudo utilizado.

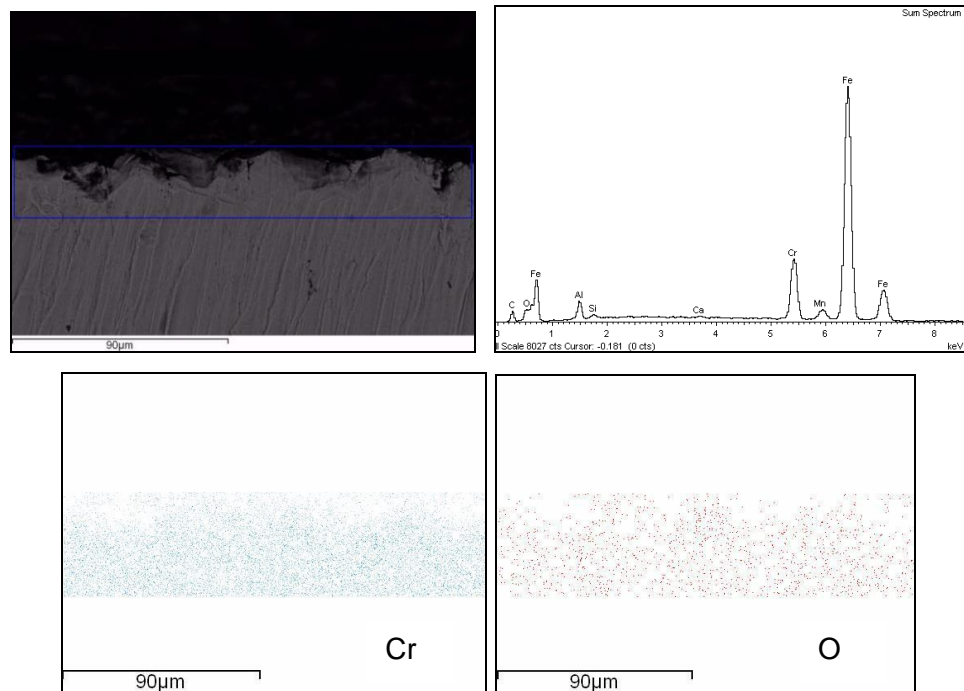
Figura 17. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y3.



- Prueba Y4 (Material 13 Cr, P=800 psi, T=250°C):

En la micrografía observada a 5200 aumentos se detalla una capa muy delgada compuesta principalmente por cromo, oxígeno, no se evidencia presencia de azufre, en el espectro se pueden detallar otros elementos como Calcio, manganeso y aluminio, provenientes posiblemente del crudo utilizado.

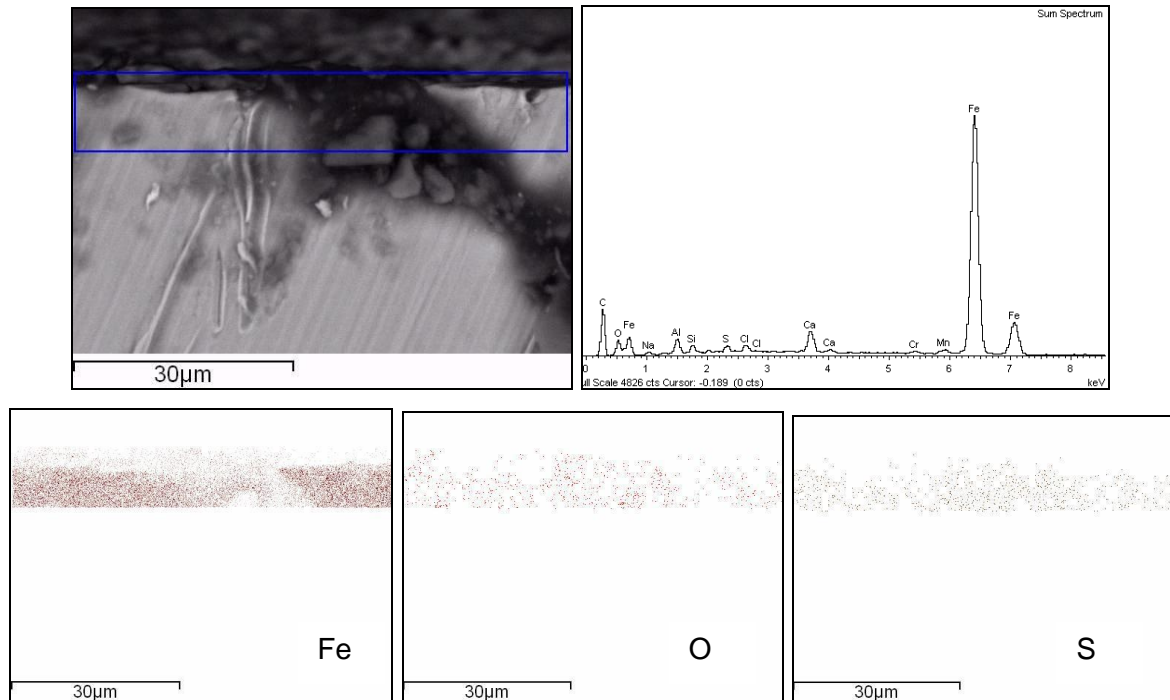
**Figura 18. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y4.**



- Prueba Y5 (Material P110, P=1200 psi, T=190°C):

En la micrografía observada a 5600 aumentos se detalla una capa quebradiza compuesta principalmente por hierro, oxígeno y azufre, en el espectro se pueden detallar otros elementos como Calcio, sodio y cloro, provenientes posiblemente del crudo utilizado.

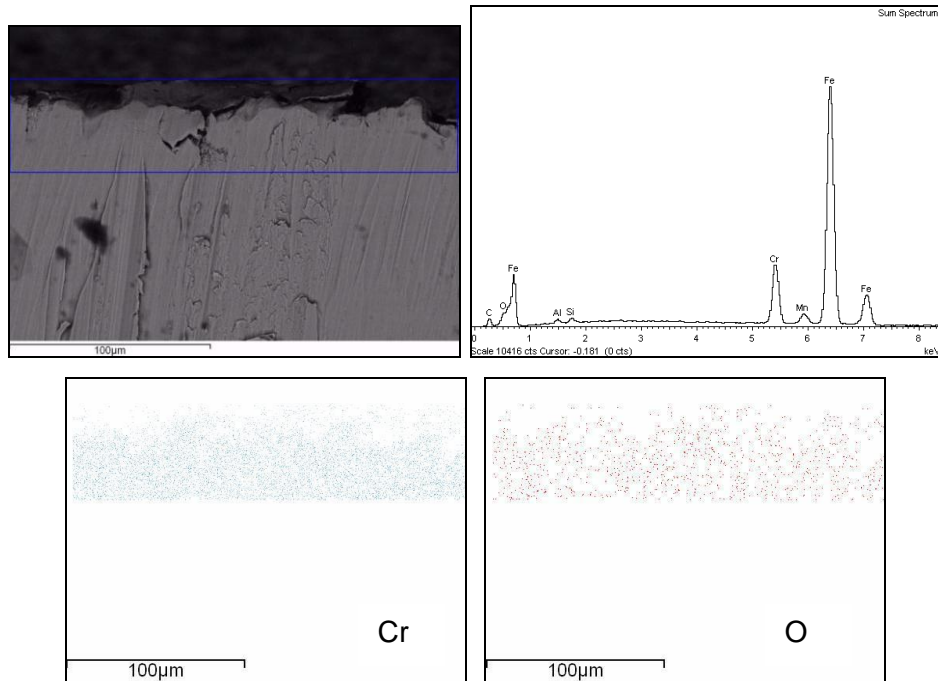
Figura 19. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y5.



- Prueba Y6 (Material 13 Cr, P=1200 psi, T=190°C):

En la micrografía observada a 5200 aumentos se detalla una capa muy delgada compuesta principalmente por cromo, oxígeno, no se evidencia presencia de azufre, en el espectro se pueden detallar otros elementos como silicio y aluminio, provenientes posiblemente del crudo utilizado.

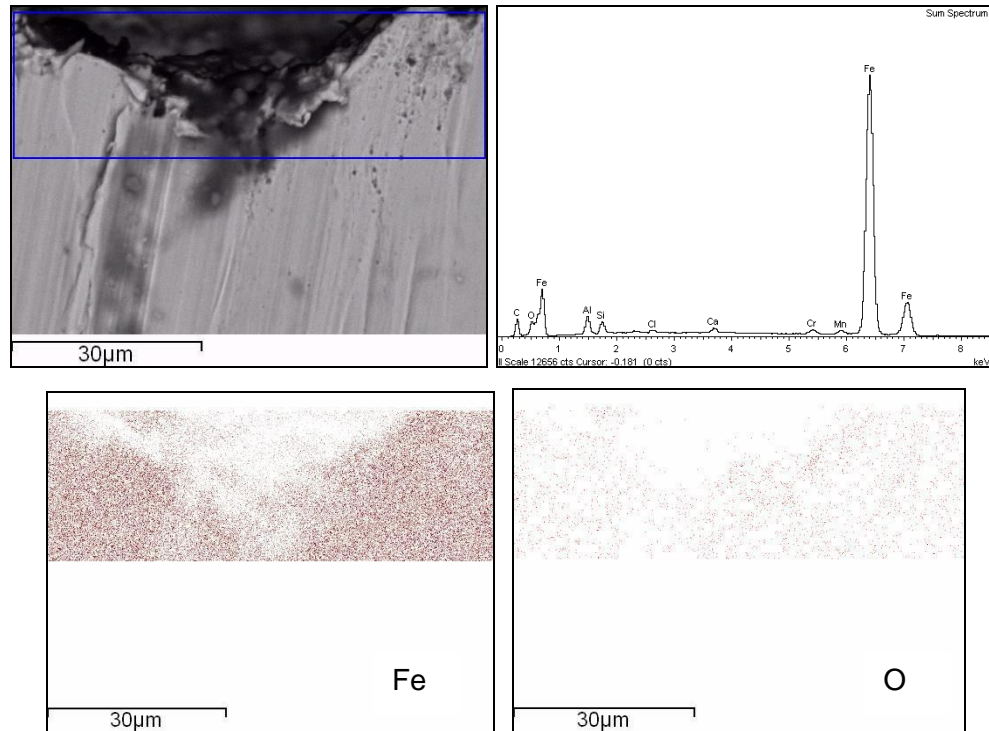
**Figura 20. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y6.**



- Prueba Y7 (Material P110, P=1200 psi, T=250°C):

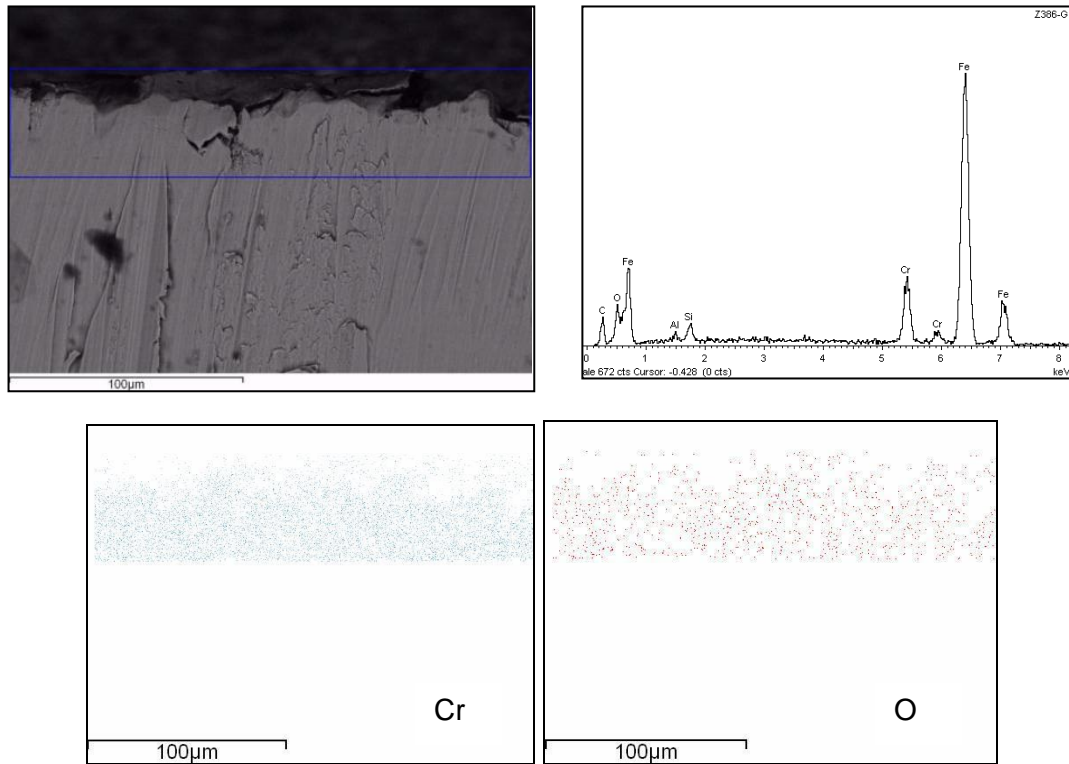
En la micrografía observada a 5400 aumentos se detalla una capa quebradiza compuesta principalmente por hierro y oxígeno no se evidencio presencia de azufre, en el espectro se pueden detallar otros elementos como Calcio, cromo y manganeso, provenientes posiblemente del crudo utilizado.

Figura 21. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y7.



- Prueba Y8 (Material 13 Cr, P=1200 psi, T=250°C):  
En la micrografía observada a 5200 aumentos se detalla una capa muy delgada compuesta principalmente por cromo, oxígeno, no se evidencia presencia de azufre, en el espectro se pueden detallar otros elementos como silicio y aluminio, provenientes posiblemente del crudo utilizado.

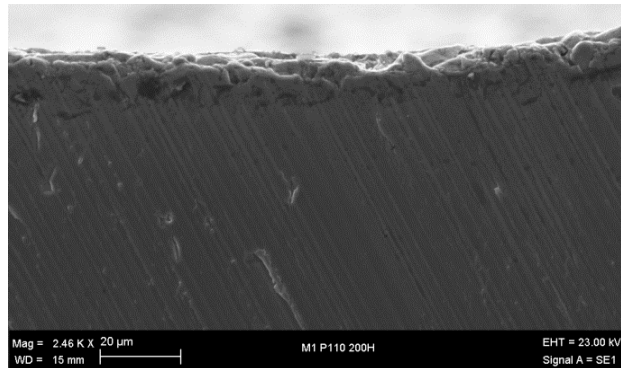
**Figura 22. Micrografía, espectro y mapeo de capa formada en la prueba Y8.**



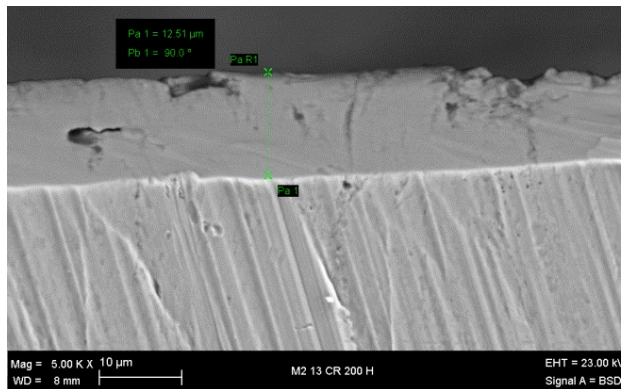
**4.6.2 Morfología y Espesor de capa formada.** Se observan en las micrografías 23 y 24 las superficies de los materiales a un tiempo de exposición de 200 horas, en este punto se pudo observar que el material P110 no posee formación de capa, se evidencia una superficie porosa, mientras que en el material 13Cr se evidencia una capa homogénea de aproximadamente 12 micras.

Estos hechos permiten ser una muestra de los procesos activos en los dos materiales, el P110 no presenta la formación de una capa homogénea que lo proteja o simplemente la capa que se forma en él se pierde fácilmente por efectos del movimiento del fluido, mientras que el material 13 Cr evidencia una capa estable de espesor homogéneo.

**Figura 23. Micrografía a 200 horas de exposición material P110.**



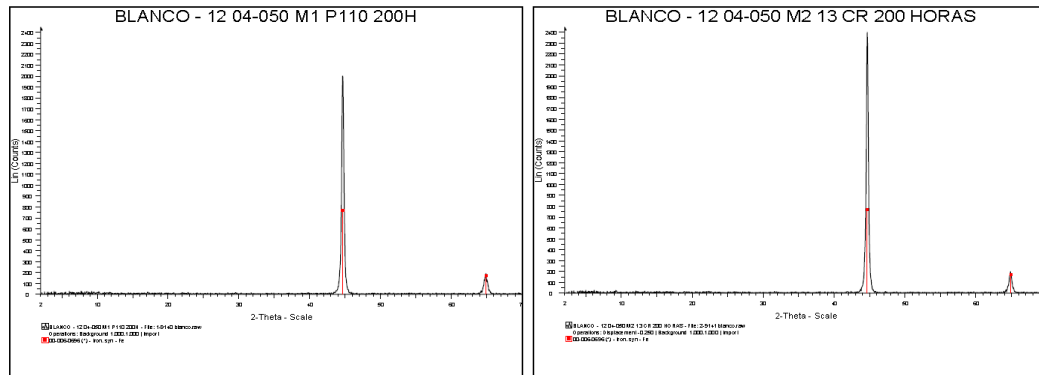
**Figura 24. Micrografía a 200 horas de exposición material 13Cr.**



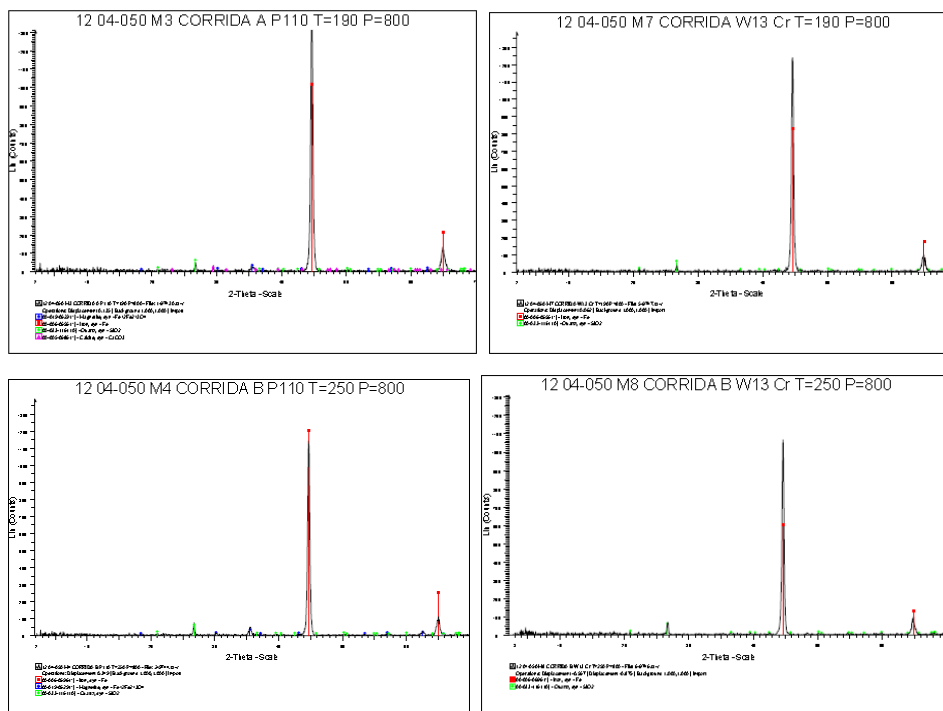
**4.6.3 Difracción de Rayos X (DRX).** Los difractogramas obtenidos para las pruebas realizadas presentan principalmente las dos reflexiones características del Hierro, las cuales corresponden al material base. Adicionalmente a estas reflexiones se observan reflexiones de baja intensidad que coinciden con estructuras cristalinas tipo Magnetita, Cuarzo y Calcita. La Magnetita se observa básicamente en las pruebas Y1, Y3, Y5 y Y7 corridas correspondientes a materiales P110, esto se puede estar presentando posiblemente debido a que los materiales se estudiaron directamente con una técnica directa a 90°, por esto se no se asegura si la medición se esta realizando en la posible capa formada o en el material base.

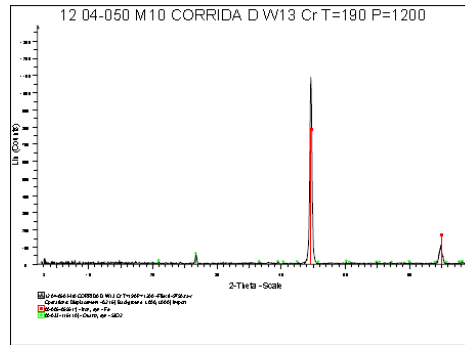
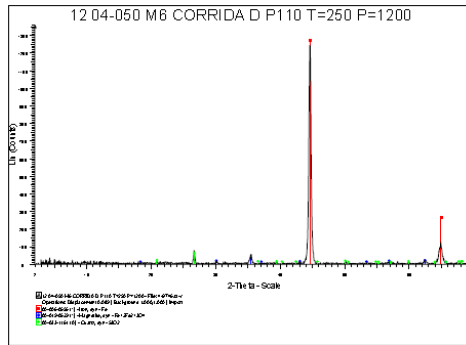
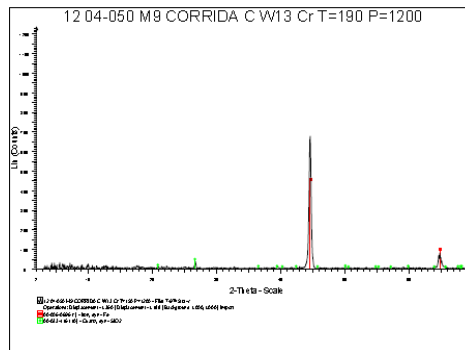
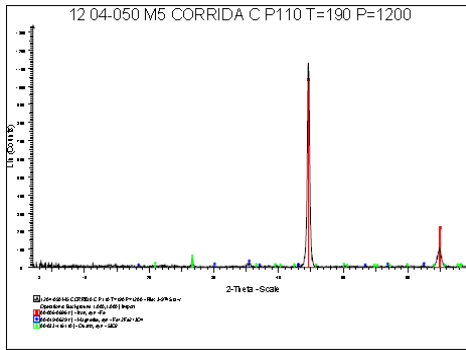
Las pruebas realizadas en el material 13Cr no presentan fases cristalinas. En la Figura 25 se presentan los difractogramas para los dos materiales en blanco y en la Figura 26 se presentan los difractogramas para las corridas realizadas.

**Figura 25. Difractogramas, blanco de los materiales a estudio, izquierda material P110, a la derecha material 13Cr.**



**Figura 26. Difractogramas corridas de los materiales a estudio, a la izquierda material P110, a la derecha material 13Cr.**





## 5. CONCLUSIONES

Los materiales P110 y 13Cr presentan un comportamiento similar de ganancia de masa hasta un tiempo de exposición de 70 horas, tiempo en el cual ocurre la mayor formación de capa de óxidos de hierro tipo magnetita para el caso del material P110 y óxidos de cromo y hierro para el material 13Cr.

La tendencia a perder masa es mayor en el material P110 al igual que la velocidad de corrosión (aproximadamente el doble) comparando los valores obtenidos para el material 13Cr. Con esta evidencia se puede inferir la presencia del fenómeno de sulfidación por productos de corrosión en los materiales P110 y en menor proporción en el material 13Cr, donde una vez formadas las capas de óxido de cromo y hierro, a un tiempo de 70 se pierden con menor facilidad que la capa de óxido de hierro formada el material P110, esto debido a que la capa de óxidos de cromo y hierro del material 13 Cr es menos inestable que la capa de óxidos de hierro del material P110.

La tendencia de pérdida de material por velocidad de corrosión es mayor en el material P110 desde los primeros tiempos de exposición comparados con el material 13Cr, aún cuando el comportamiento de los dos materiales es similar en su velocidad de reacción. Se observa que en un tiempo prolongado de exposición (800 horas), los materiales P110 y 13Cr presentan velocidades de corrosión similares en un rango bajo según NACE RP 0775-2005 de 0.0131 y 0.0069 mm/año, respectivamente.

Con los resultados obtenidos se comprobó la hipótesis planteada debido a que el crudo pesado utilizado en la pruebas demostró ser corrosivo a temperaturas superiores a 190 °C y presiones superiores a 800 psig, debido al fenómeno de

corrosión nafténica sobre la capa de sulfuros formada en los aceros a estudio. En el material P110 la velocidad de degradación es mayor con respecto al material 13Cr, el cual forma una capa de óxidos de cromo y hierro que lo protegen de la atmosfera corrosiva evaluada, siendo más estable que la capa de óxidos de hierro formada sobre el material P110.

En la temperatura evaluada a 250°C las velocidades de corrosión fueron mayores para el material P110, debido a que la capa de sulfuros formada sobre la superficie es inestable comparada con la capa de óxidos formada sobre el material 13Cr.

La variación de presión no fue una condición influyente en el proceso corrosivo evaluado en este trabajo de investigación, debido a que los incrementos de presión no demostró incrementos en las velocidades de corrosión, este hecho se evidencio en el análisis estadístico realizado a los resultados obtenidos de la matriz experimental.

Este trabajo de investigación permitió evaluar una condición propia de fenómenos corrosivos presentes en la industria del petróleo para refinación, trasladada en condiciones de producción de hidrocarburos mediante recobro por combustion Insitu. Probablemente estos materiales tendrán un buen comportamiento en campo debido a los resultados obtenidos.

## **6. RECOMENDACIONES**

Para trabajos posteriores sobre este tema se recomienda incluir materiales de menor resistencia mecánica con el fin de evidenciar el efecto de las propiedades mecánicas sobre el comportamiento a la corrosión en las condiciones a estudio.

Realizar estudios de generación de grietas por sulfuros enfocados en estudios de Stress Corrosión Cracking por la naturaleza de resistencia mecánica del material y las condiciones del entorno.

Profundizar en el estudio de la formación de capas en los materiales a estudio mediante técnicas electroquímicas aplicables.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pharta S. Sarathi. In-Situ Combustion HandBook-Principles and Practices. *National Petroleum Technology Office. US. Departament of Energy, Oklahoma, 1999.*
- [2] REYES, Yorleth, MENDEZ, Gilberto. “Metodología integrada para el monitoreo y seguimiento de yacimientos sometidos a procesos de Combustion Insitu”. Tesis Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2009.
- [3] TURTA, A.T, CHATTOPADHYAY, S.K. “Current status of comercial Insitu Combustion Projects Worldwide”. *Journal of Canadian Petroleum Technology, Volume 46, No 11. Alberta, 2007.*
- [4] VENECONOMIA HEMEROTECA, Vol. 20 No10, Julio 2003 <http://www.veneconomy.com>.
- [5] Cheih Chu, State-of-the-Art Review of Fireflood Field Projects, Getty Oil Co. Society of Petroleum Engineers. 1982
- [6] Zawierucha Robert, Henningson C.J. Materials Performance in Thermal Enhanced Oil Recovery Environments. *The Journal of Canadian Petroleum, Montreal, Mayo 1985.*
- [7] Zawierucha Robert, Drnevich R.F. Material Compatibility an Systems considerations in Thermal EOR Environments Containing High-Pressure Oxigen. *Journal of Petroleum, Noviembre, 1988.*

[8] RAMÍREZ, José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen I, ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

[9] HELLE. H.P.E. "CORROSION CONTROL IN CRUDE UNITS". Netherlands. May. 2005.

[10] SERNA, J. A, LAVERDE, D. "Aceros ferríticos" ICP, Piedecuesta, agosto de 1999.

[11] CRAIG, H.L "Naphthenic Acid Corrosion in The Refinery", CORROSION/95, Paper #333, NACE, 1995.

[12] JOHN, R.C "New Understanding on Corrosion of Alloy in High Temperature Sulfidizing Gases". Shell Global Solutions (us) Houston, Texas A.L. Yung HumberSide Solutions Ltd. Toronto, Ontario Canada.

[13] KUNG, S. C. Babcock y Wilcox "Prediction of Corrosion Rate for Alloys Exposed to Reducing/Sulfidizing Combustion Gases" Alliance Research Center 1562 Beeson Street Alliance, OH 4460, paper N°136, Corrosion, 1997.

[14] KANE, R.D. Predicting crude Oil Corrosivity. Effects of Velocity, Interactions of Crude Oil composition, Temperature and Alloying. Intercorr, Houston Texas, October 6, 1998.

[15] D.R. Qu, Y.G. Zheng, H.M. Jing, Z.M. Yao, W. Ke. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. China; 22 August 2005.

[16] YEPEZ O; "Influence of Different Sulfur compounds on Corrosion due to Naphthenic acid", department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland, Prince Philip Drive, St John's, Nfld, Canada A1B 3X7, October 2003.

## BIBLIOGRAFÍA

Cheih Chu, State-of-the-Art Review of Fireflood Field Projects, Getty Oil Co. Society of Petroleum Engineers. 1982

CRAIG, H.L "Naphthenic Acid Corrosion in The Refinery", CORROSION/95, Paper #333, NACE, 1995.

D.R. Qu, Y.G. Zheng, H.M. Jing, Z.M. Yao, W. Ke. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. China; 22 August 2005.

HELLE. H.P.E. "CORROSION CONTROL IN CRUDE UNITS". Netherlands. May. 2005.

JOHN, R.C "New Understanding on Corrosion of Alloy in High Temperature Sulfidizing Gases". Shell Global Solutions (us) Houston, Texas A.L. Yung Humberside Solutions Ltd. Toronto, Ontario Canada.

KANE, R.D. Predicting crude Oil Corrosivity. Effects of Velocity, Interactions of Crude Oil composition, Temperature and Alloying. Intercorr, Houston Texas, October 6, 1998.

KUNG, S. C. Babcock y Wilcox "Prediction of Corrosion Rate for Alloys Exposed to Reducing/Sulfidizing Combustion Gases" Alliance Research Center 1562 Beeson Street Alliance, OH 4460, paper N°136, Corrosion, 1997.

Pharta S. Sarathi. In-Situ Combustion HandBook-Principles and Practices. *National Petroleum Technology Office. US. Department of Energy, Oklahoma, 1999.*

RAMÍREZ, José. "Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo", volumen I, ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, Diciembre de 1997.

REYES, Yorleth, MENDEZ, Gilberto. "Metodología integrada para el monitoreo y seguimiento de yacimientos sometidos a procesos de Combustion Insitu". Tesis Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2009.

SERNA, J. A, LAVERDE, D. "Aceros ferríticos" ICP, Piedecuesta, agosto de 1999.

TURTA, A.T, CHATTOPADHYAY, S.K. "Current status of comercial Insitu Combustion Projects Worldwide". *Journal of Canadian Petroleum Technology*, Volume 46, No 11. Alberta, 2007.

VENECONOMIA HEMEROTECA, Vol. 20 No10, Julio 2003  
<http://www.veneconomy.com>.

YEPEZ O; "Influence of Different Sulfur compounds on Corrosion due to Naphthenic acid", department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland, Prince Philip Drive, St John's, Nfld, Canada A1B 3X7, October 2003.

Zawierucha Robert, Drnevich R.F. Material Compatibility an Systems considerations in Thermal EOR Environments Containing High-Pressure Oxigen. *Journal of Petroleum*, Noviembre, 1988.

Zawierucha Robert, Henningson C.J. Materials Performance in Thermal Enhanced Oil Recovery Environments. *The Journal of Canadian Petroleum, Montreal, Mayo 1985.*