

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE FONDO DE  
POZO EN EL DETERIORO DE UN ACERO API P110, EN AMBIENTES  
SIMULADOS DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU, POR MEDIO DE  
TÉCNICAS DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICAS**

**ING. JHON EDISSON TORRES RAMÍREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN - GIC  
BUCARAMANGA**

**2015**

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE FONDO DE  
POZO EN EL DETERIORO DE UN ACERO API P110, EN AMBIENTES  
SIMULADOS DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU, POR MEDIO DE  
TÉCNICAS DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICAS**

**ING. JHON EDISSON TORRES RAMÍREZ**

*Trabajo de investigación para optar al título de  
Magíster en ingeniería de materiales*

**Director:**

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

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN - GIC  
BUCARAMANGA**

**2015**

## DEDICATORIA

*Para mi Familia, especialmente a mis abuelitos, mi madre, mi padre y mi hermano,  
esto es por y para ustedes LOS AMO!*

*Y para Daisy Johana Pérez, que durante todo este tiempo fuiste mi apoyo  
incondicional, confiaste en mí en todo momento, te amo infinitamente.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecimientos a los integrantes del grupo de investigación en corrosión (GIC-UIS) y muy especialmente al Ph.D Darío Y. Peña, por todo su apoyo y confianza incondicional, paciencia, amistad y brindarme la posibilidad de aprender mucho durante estos años de trabajo.

Al M. Ing. Custodio Vázquez por esa dedicación, consejos e ideas que le dieron impulso al desarrollo de la tesis.

A mis compañeros y amigos Anderson Sandoval, Carlos Mejía, Javier Sanabria, Diego Muñoz, Sofía Días y demás personas que con un granito de arena aportaron enormemente a mi desarrollo profesional y personal.

## ESPECIFICACIONES DEL PROYECTO

<b>TÍTULO:</b>	EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE FONDO DE POZO EN EL DETERIORO DE UN ACERO API P110, EN AMBIENTES SIMULADOS DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU, POR MEDIO DE TÉCNICAS DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICAS
<b>DIRECTOR:</b>	DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS, PH.D
<b>FACULTAD:</b>	INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
<b>ESCUELA</b>	INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
<b>AUTOR:</b>	ING. JHON EDISSON TORRES RAMÍREZ
<b>GRUPO DE INVESTIGACIÓN:</b>	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER - UIS GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN – GIC. INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO – ECOPETROL - ICP
<b>MODALIDAD</b>	INVESTIGACIÓN MAESTRÍA
<b>ÁREA:</b>	ELECTROQUÍMICA - CORROSIÓN

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	16
1. OBJETIVOS DEL PROYECTO .....	18
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	18
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2. ESTADO DEL ARTE .....	19
3. MARCO TEÓRICO.....	27
3.1. COMBUSTIÓN IN SITU.....	27
3.2. CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS .....	32
3.3. EFECTO DE CORROSIÓN POR H <sub>2</sub> S .....	32
3.4. SINERGIA ENTRE LA CORROSIÓN POR H <sub>2</sub> S Y NA.....	34
3.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	35
3.6. EFECTO DE LA PRESIÓN.....	35
3.7. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO .....	35
4. METODOLOGÍA.....	37
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	47
5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API P110.....	47
5.2. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE ACERO API P110 EN EL CRUDO.....	49
5.3. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	50
5.4. ANÁLISIS DE LAS VARIABLES POR MEDIO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR GRAVIMETRÍA.....	53

5.5. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	56
5.6. ANÁLISIS DE EIS POR CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	72
5.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS).....	76
5.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	79
5.9. DISCUSIÓN.....	80
CONCLUSIONES.....	83
RECOMENDACIONES.....	85
BIBLIOGRAFÍA.....	86
ANEXOS.....	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. La formación de H <sub>2</sub> S a partir de algunos compuestos sulfurados. ....	20
Figura 2. Compuestos orgánicos de ácidos nafténicos usados. ....	25
Figura 3. Esquema del proceso de extracción de crudo por combustión in situ. ...	27
Figura 4. Esquema de combustión in situ frontal seca.....	29
Figura 5. Zonas de temperatura resultante del proceso .....	29
Figura 6. Relación de aire-agua en proceso de combustión húmeda. ....	31
Figura 7. Esquema de combustión in situ en reversa. ....	31
Figura 8. Mecanismos de corrosión por H <sub>2</sub> S.....	33
Figura 9. Efecto de la velocidad de flujo en la corrosión .....	36
Figura 10. Metodología .....	37
Figura 11. Cupón de trabajo para las pruebas gravimétricas. ....	38
Figura 12. Autoclave PASS 4572.....	40
Figura 13. Modelo estadístico del diseño de experimentos. ....	41
Figura 14. Montaje en vidrio para las pruebas electroquímicas .....	45
Figura 15. Metalografía del acero API P110. ....	47
Figura 16. Tratamiento térmico para tuberías de grado P110. ....	48
Figura 17. Variación de la velocidad de corrosión del acero P110 a través del tiempo. ....	49
Figura 18. Calculo de áreas de las probetas usadas.....	51
Figura 19. Valores de las velocidades de corrosión.....	52
Figura 20. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión.....	54
Figura 21. Interacción de las variables del diseño de experimentos.....	56
Figura 22. Curva de Nyquist: Pruebas P1, P3, P4 y P6.....	57
Figura 23. Curvas de Bode: Pruebas P1, P3, P4 y P6.....	59
Figura 24. Micrografía 10X de las pruebas: a) P1, b) P3, c) P4 y d) P6. ....	60
Figura 25. Curva Nyquist: Prueba P2 y P8. ....	61
Figura 26. Curvas de Bode: Pruebas P2 y P8. ....	62
Figura 27. Micrografía 10X de las pruebas: a) P2 y b) P8. ....	62

Figura 28. Curva de Nyquist: Pruebas P5 y P7 .....	63
Figura 29. Curvas de Bode: Pruebas P5 y P7. ....	64
Figura 30. Micrografía 10X de las pruebas: a) P5 y b) P7. ....	64
Figura 31. Curva de Nyquist: Pruebas P11, P12 y P17 .....	65
Figura 32. Curvas de Bode: Pruebas P11, P12 y P17.....	66
Figura 33. Micrografía 10X de la prueba: P12. ....	66
Figura 34. Curva de Nyquist: Pruebas P10.....	67
Figura 35. Curvas de Bode: Pruebas P10 y P13. ....	68
Figura 36. Micrografía 10X de la prueba: P13. ....	68
Figura 37. Curva de Nyquist: Pruebas P14.....	69
Figura 38. Curvas de Bode: Pruebas P14. ....	70
Figura 39. Micrografía 10X de la prueba: P14. ....	70
Figura 40. Curva de Nyquist: Pruebas P15 y P16.....	71
Figura 41 Curvas de Bode: Pruebas P15 y P16. ....	72
Figura 42. Circuito Equivalente I, usado para simular las pruebas P1, P4, P6, P13, P14, P15 y P16. ....	73
Figura 43. Circuito Equivalente II, usado para simular las pruebas P2, P5, P7, P8, P9, P10 y P17.....	74
Figura 44. Circuito Equivalente III, usado para simular las pruebas P3 y P12.....	74
Figura 45. SEM Prueba P4. ....	76
Figura 46. EDS Prueba P4. ....	77
Figura 47. SEM Prueba P14. ....	78
Figura 48. EDS Prueba P14.....	78
Figura 49. SEM de la probeta P14. a) A 50 $\mu\text{m}$ y b) a 5 $\mu\text{m}$ de aumento. ....	79
Figura 50. Espectro de DRX para la prueba P14.....	80
Figura 51. Posible mecanismo de corrosión a las condiciones trabajadas. ....	81

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Velocidad de corrosión para dos diferentes aceros a diferentes contenidos de sulfuros. ....	21
Tabla 2. Velocidad de corrosión para aceros Q235 y 316 al 1% peso de sulfuros a diferentes valores de acidez. ....	22
Tabla 3. Características del crudo usado.....	39
Tabla 4. Parámetros del proyecto .....	40
Tabla 5. Pruebas del diseño de experimentos .....	42
Tabla 6. Soluciones de trabajo.....	43
Tabla 7. Composición elemental del acero API P110. ....	47
Tabla 8. Valores de la constante (K).....	50
Tabla 9. Velocidades de corrosión obtenidas en cada una de las pruebas realizadas. ....	51
Tabla 10. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión del acero P110. ....	55
Tabla 11. Resultados de la simulación de los circuitos equivalentes para cada prueba.....	75
Tabla 12. Compuestos formados durante la prueba P14.....	79

## TABLA DE ANEXOS

Anexo 1. Diagrama de las curvas de Nyquist de todas las pruebas realizadas: Experimentales y Simuladas.....	92
--	----

## RESUMEN

**TITULO: EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE FONDO DE POZO EN EL DETERIORO DE UN ACERO API P110, EN AMBIENTES SIMULADOS DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU, POR MEDIO DE TÉCNICAS DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICAS\*.**

**AUTOR:** TORRES RAMÍREZ, Jhon Edison\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión, Crudo pesado, Espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*), crudo pesado.

Dada la gran cantidad de consumo del petróleo como recurso energético, tiene por consecuencia una disminución en el crudo existente a nivel mundial, la explotación del crudo pesado y extra pesado surge como nueva alternativa de extracción que se deja a un lado debido a las dificultades asociadas a su procesamiento. Por lo tanto el proceso de combustión in situ, es un método de extracción que facilita la producción de este tipo de crudo, pues generan un aumento en la producción a expensas de un aumento de los costos asociados a mantenimiento, pues a las condiciones operacionales se favorecen fenómenos como la corrosión de los diferentes materiales involucrados en el proceso, pues están expuestos a atmosferas de sulfuro de hierro ( $H_2S$ ), entre otros gases; a temperaturas y presiones elevadas, lo cual promueve la corrosión y los fenómenos de *Sulfide stress cracking*. Adicionalmente, los materiales se ven afectados por la acidez y la cantidad de impurezas presentes en el crudo.

Por lo anterior se evaluó el comportamiento del acero API P110 expuesto a crudo pesado con diferentes contenidos de azufre (0.5 – 1.5 % en peso), TAN (2.28 – 6.84 g KOH/g crudo) a elevadas temperaturas (190 – 250 °C) y presiones (1300 – 1700 Psi), ya que se pueden presentar estas condiciones en el proceso de extracción por combustión in situ en fondos de pozo. Se encontró que el principal mecanismo de corrosión en estas condiciones es la corrosión por sulfidación cuyos principales productos de corrosión son el FeS y óxido de hierro ( $Fe_3O_4$ ).

---

\* Proyecto de grado.

\*\* Facultad de ingeniería fisicoquímica. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales. Posgrado en ingeniería de los materiales.

## SUMMARY

**TITLE: EVALUATION OF THE INFLUENCE OF TERMS OF DOWNHOLE DETERIORATION OF AN API P110 STEEL IN SIMULATED MAIN COMBUSTION PROCESS IN SITU, BY TECHNIQUES GRAVIMETRIC AND ELECTROCHEMICAL\* .**

**AUTHOR:** TORRES RAMIREZ, Jhon Edison\*\*

**KEYWORDS:** Corrosion, Heavy Oil, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), heavy oil.

Given the large amount of consumption of oil as an energy source, is resulting in a diminution in the existing world oil, the exploitation of heavy oil emerges as new alternative extraction is left aside because of the difficulties associated to processing. Therefore the in situ combustion process is an extraction method that facilitates production of such oil therefore lead to increased production at the expense of an increase in costs associated with maintenance, as operational conditions promote corrosion phenomena as the different materials involved in the process, since they are exposed to atmospheres of iron Sulfide ( $H_2S$ ), among other gases; at elevated temperatures and pressures, which promotes corrosion phenomena Sulfide stress cracking. Additionally, the materials affected by the acidity and the amount of impurities present in the crude.

Therefore the behaviour of API P110 steel exposed to heavy oil was evaluated with different sulphur contents (0.5 - 1.5 wt%), TAN (2.28 - 6.84 g KOH / g oil) at elevated temperatures (190-250 ° C) and pressures (1300 to 1700 psi), since these conditions may occur in the extraction process by in situ combustion downhole. It was found that the main mechanism of corrosion in these conditions is sulfidation corrosion whose main products are the FeS and iron oxide ( $Fe_3O_4$ ).

---

\* Research Work.

\*\* Faculty of physical chemistry Engineering. School metallurgical Engineering and materials science. Graduate in materials engineering.

## INTRODUCCIÓN

Debido a la gran cantidad de consumo del petróleo como recurso energético, tiene por consecuencia una disminución del crudo existente en los pozos no solo en Colombia sino en el mundo. Además se han visto disminuidos los hallazgos de nuevas reservas, lo cual ha generado la necesidad de explotar un tipo de crudo diferente al crudo convencional, siendo el crudo pesado y el extra pesado una nueva alternativa de extracción de petróleo que generalmente se ha dejado a un lado como recurso, dada la dificultad y costos asociados a la extracción y producción. Hoy por hoy existen más de 6 trillones de barriles de crudo pesado en reservas en el mundo, por lo tanto, la industria busca mejorar los procesos de producción de crudo pesado haciéndolos más rentable, teniendo la necesidad de adquirir nueva tecnología y la implementación de nuevos métodos de extracción de crudo pesado [1].

El método de recobro mejorado de combustión in situ, es uno de los procesos que más se está usando a nivel mundial para explotar este tipo de materia prima, pero que a nivel nacional se está incursionando e implementando, aunque con algunas limitaciones, pues este tipo de procesos varía según las necesidades y las condiciones del yacimiento. Estos nuevos métodos de extracción del crudo generan un aumento en la producción pero a su vez podrían presentar algunas consecuencias, por ejemplo los costos de mantenimiento, ya que pueden presentarse fenómenos como la corrosión en los diferentes materiales que intervienen en el proceso, pues éstos se encuentran en atmosferas que contienen gases como el vapor de agua ( $H_2O$ ), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y monóxido de carbono ( $CO$ ); a temperaturas y presiones elevadas, lo cual promueve la corrosión y los fenómenos de *Sulfide stress Cracking*. Adicionalmente, los materiales también se ven afectados por la acidez y la cantidad de impurezas presentes en el crudo [2].

Con base en esto, se pretende estudiar la importancia del acero API P110, siendo uno de los materiales más usado en los procesos de perforación y extracción de crudo actualmente, debido a las propiedades físicas y químicas que estos poseen, pues las tuberías de revestimiento o “*Casing*” tienen un proceso de fabricación especial, los cuales deben cumplir con los requerimientos técnicos y operacionales necesarios que le permitan cumplir su función al estar expuestos tanto a las condiciones operacionales de perforación, como las condiciones ambientales de producción [3]. Por lo anterior, es de gran interés establecer el comportamiento frente a la corrosión del acero API P110, en presencia de diferentes compuestos orgánicos de ácido nafténico y de azufre; a elevadas temperaturas y presiones, ya que estas condiciones que simulan fondos de pozo, pueden modificar las propiedades físicas del crudo las cuales podrían influir tanto en la formación de la capa pasiva de sulfuro de hierro, como en sus propiedades físicas y estructurales.

## **1. OBJETIVOS DEL PROYECTO**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

- Evaluar la influencia de las condiciones de fondo de pozo en el deterioro de un acero API P110, en ambientes que simulen el método de recobro mejorado de crudo pesado por combustión in situ, por medio de técnicas de gravimetría y electroquímicas.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar la velocidad de corrosión del acero API P110 en ambiente simulado en condiciones de fondo de pozo, por medio de la técnica gravimétrica o pérdida de masa.
- Analizar la morfología de daño en la superficie del material por medio de análisis por FESEM y DRX.
- Identificar un posible mecanismo de corrosión para un acero API P110 en condiciones de fondo del yacimiento por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y diseño de los circuitos equivalentes.

## 2. ESTADO DEL ARTE

En los últimos años, investigadores han estudiado los diferentes fenómenos que se dan por efecto de la corrosión por ácidos nafténicos y H<sub>2</sub>S a diferentes condiciones de temperatura, presión, tipo de ácido nafténico y compuestos sulfurados.

*S. Freitas, M. M. Malacarne, et al. En el 2013*, analizaron el mecanismo de corrosión en un acero AISI 1020 en algunas muestras de crudos obtenidas a diferentes temperaturas en el proceso de destilación, por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y microscopia electrónica de barrido. Este proyecto utilizó un crudo de grado API 19.5°, un valor TAN (número total de acidez) de 1.832 mg KOH/g y un contenido de azufre total de 0.467% W.

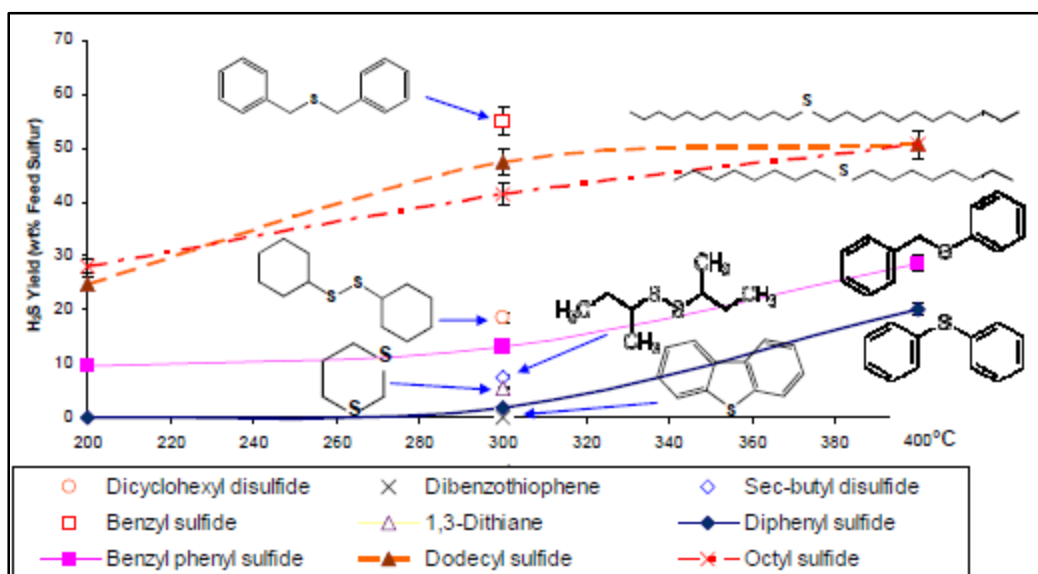
Se observaron dos zonas importantes al estudiar los resultados obtenidos por EIS y por la simulación con circuitos equivalentes, una de ellas a altas y medianas frecuencias (10 kHz a 10 MHz) donde se puede profundizar en las características de las soluciones de trabajo, y otra donde relaciona la disminución de la resistencia eléctrica de la solución con el aumento de la temperatura y los altos puntos de ebullición de las muestras, asociando este comportamiento al incremento de la movilidad de las moléculas de los compuestos orgánicos presentes.

Se analizaron a bajas frecuencias (10 mHz a 1 mHz) procesos como difusión, adsorción, desorción de compuestos orgánicos y también reacciones de transferencia de carga entre el metal y el crudo. Los valores obtenidos de resistencia eléctrica en la interface de la solución-metal, incrementan con el aumento de la temperatura como consecuencia de la formación de una capa pasiva sobre la superficie del metal, formada por la adsorción de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno [4].

La relación existente entre la estructura molecular de los compuestos de azufre y la corrosividad en aceros al carbono, en condiciones de destilación al vacío, fueron

estudiadas en el 2012 por Heather D. Dettman et al., llevando a cabo experimentos para analizar la formación de H<sub>2</sub>S a partir de la descomposición de algunos compuestos orgánicos de azufre a medida que aumenta la temperatura, trabajando temperaturas desde 200 °C hasta 400°C (Figura 1).

Figura 1. La formación de H<sub>2</sub>S a partir de algunos compuestos sulfurados.



**Fuente:** The influence of Naphthenic acid and sulfur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. 2012

Dependiendo de los compuestos de azufre presentes en el crudo, se tiene la capacidad de producir H<sub>2</sub>S a partir de la descomposición térmica de los sulfuros. Se hicieron algunos experimentos donde se relaciona la velocidad de corrosión con la estructura molecular y los puntos de ebullición de los sulfuros, y se encontró que los compuestos como sulfuro benzylphenil y diphenyl tienen una baja capacidad de formar H<sub>2</sub>S en comparación con compuestos como el sulfuro dodecyl y octyl a medida que aumenta la temperatura, es decir, que los sulfuros benzylphenil y diphenyl no generan el suficiente H<sub>2</sub>S para que ocurran las reacciones de sulfidación sobre el material, evitando la formación de la capa de sulfuro de hierro que bajo ciertas condiciones sirve de capa pasiva protectora, permitiendo que haya una disminución en la velocidad de corrosión [5].

B. S. Huang, et al. En el 2012, estudiaron la sinergia del efecto de la corrosión por ácido nafténico y la corrosión por H<sub>2</sub>S, usando un acero Q235 y un acero inoxidable 316 a temperatura de 280°C. El acero Q235 presentó un incremento de la velocidad de corrosión con el aumento del porcentaje en peso del azufre de la solución, mostrando el pico de mayor velocidad de corrosión en 3% en peso. Este tipo de comportamiento también se presenta en el acero inoxidable, pero con la diferencia que la mayor velocidad de corrosión fue para un 4% en peso de azufre (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Velocidad de corrosión para dos diferentes aceros a diferentes contenidos de sulfuros.

Contenido de azufre (%peso)	Velocidad de corrosión [mpy]	
	316	Q235
1	0.0602	3.2917
2	1.1492	3.5463
3	0.1835	5.8597
4	0.3296	5.4468
5	0.0309	1.6837

**Fuente:** Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit 2012.

La disminución en la velocidad de corrosión para cada una de las muestras fue asociada a la formación de una capa de sulfuro de hierro más uniforme, la cual se hizo más densa con el aumento en el porcentaje de azufre y por lo tanto más protectora.

Para el caso de la corrosión por ácidos nafténicos, se encontró que para un contenido constante de sulfuros a una temperatura de 280°C, variando el número de acidez total (TAN) del sistema de 3 mg KOH a 15 mg de KOH, la corrosión aumentó (ver tabla 2).

Tabla 2. Velocidad de corrosión para aceros Q235 y 316 al 1% peso de sulfuros a diferentes valores de acidez.

TAN [mg KOH]	Velocidad de corrosión [mmpy]	
	316	Q235
3	0.0346	3.6883
6	0.0926	3.7975
9	0.5485	4.0200
12	0.4309	4.8527
15	0.8462	5.5794

**Fuente:** Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit 2012.

Se concluyó que la velocidad de corrosión del acero 316, para el valor de TAN de 12, fue un valor crítico debido a que a esas condiciones la corrosión por ácido nafténico es inhibida o disminuida por el efecto de la corrosión por H<sub>2</sub>S y la formación de la capa protectora [6].

Lei Zhang et al. *En el 2011*, investigaron la corrosión por H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> en una acero X60 usado en tuberías para transporte de gas, a presiones parciales entre 0.15 y 2.5 MPa y a temperaturas entre 30 y 120°C. En los ensayos realizados a temperatura de 60°C, observaron que la velocidad de corrosión aumentó con el incremento de la presión parcial de H<sub>2</sub>S, pero una vez que alcanzó un punto máximo de 1.5 MPa, la velocidad de corrosión disminuyó. A presiones parciales menores a 1.5 MPa de H<sub>2</sub>S, la corrosión aumentó debido a la formación de los primeros cristales de sulfuro de hierro, presentando principalmente corrosión generalizada. Cuando la presión parcial de H<sub>2</sub>S excede los 2.0 MPa, esos cristales de sulfuro de hierro formaron escamas que impedían la difusión de iones Fe<sup>+2</sup> y a estas condiciones se presentó corrosión localizada, dada la presencia de zonas activas anódicas en la capa de sulfuro de hierro, además que éste compuesto actuaba como cátodo acelerando la corrosión [7].

La importancia del sulfuro de hierro formado en un acero al carbono y un acero 5Cr en diferentes fracciones de crudos (variaciones de TAN entre 3.5 y 6.5), fue investigado por Gheorghe M. Bota et al. En el 2010, en sistemas con altas velocidades de flujo (2000 rpm) y alta temperatura (370°C). Se observó que los dos materiales evaluados en condiciones de bajo TAN (TAN de 3.5), presentaron igual comportamiento frente a la corrosión por ácido nafténico, pero a valores de TAN altos (TAN de 6.5), la corrosión de los dos materiales cambió considerablemente, para el acero al carbono se encontraron valores de velocidad de corrosión de 4 mpy y para el 5Cr valores de 2 mpy, aproximadamente. Por lo tanto, el sulfuro de hidrógeno formado en el acero 5Cr presenta mejores propiedades protectoras en comparación con el acero al carbono, debido a sus elementos aleantes que favorecen la adhesión y estabilidad de la capa protectora [8].

En 2009, Vijaya Kanukuntla et al., analizaron el efecto de la combinación de la corrosión por ácido nafténico y H<sub>2</sub>S en aceros al carbono y aceros al 5Cr en alta temperatura (343°C). El estudio demostró que las velocidades de corrosión en estas condiciones presentaron una variación considerable transcurridas 24 horas, posterior a eso, las velocidades de corrosión se estabilizaron debido al crecimiento de la capa protectora producto de la corrosión por H<sub>2</sub>S. Adicionalmente observaron que dejando constante el TAN y la concentración de H<sub>2</sub>S en la solución durante 24 horas, la corrosión aumentaba con el incremento de la temperatura, pues las capas se volvían más porosas dando paso a la posibilidad de agrietamiento en los productos de corrosión.

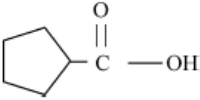
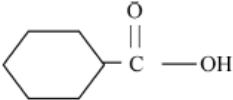
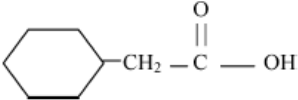
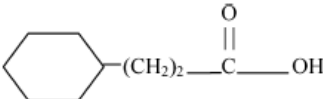
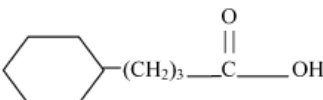
Las velocidades de corrosión para los aceros al carbono y 5 Cr no presentaron cambios significativos a valores de TAN entre 1 y 2, pero si aumentaron considerablemente a valores de TAN entre 2 y 5, indicando que el mecanismo de corrosión pasó de ser dominado por la corrosión por H<sub>2</sub>S a la corrosión por ácido nafténico, dado el exceso de acidez. Además, encontraron una discrepancia entre la adherencia del producto de corrosión (sulfuro de hierro) y la velocidad de deterioro, lo cual indica que la adherencia no es un factor determinante en las propiedades pasivas del producto de óxido formado, en comparación con otros

factores morfológicos que si intervienen en la capacidad de protección del sulfuro de hierro [9].

Weisun y SrdjanNesic en el 2007 investigaron la influencia que tienen diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>S en la formación de sulfuro de hierro (*mackinawita*) a temperatura de 80°C. Observaron que transcurrida 1 hora, la velocidad de corrosión de las muestras aumentaba proporcionalmente con la concentración de H<sub>2</sub>S, pero estos valores decaían al cabo de 24 horas manteniendo su tendencia respecto a la concentración del H<sub>2</sub>S por la formación de una capa de óxido más estable y que generaba la pasivación del material [10].

Un estudio del comportamiento electroquímico y la corrosión de un acero al carbono en diferentes tipos de soluciones de ácido nafténico, fue llevada a cabo por M.A. Deyab et al en el 2007. Con ayuda de la técnica electroquímica de voltametría cíclica, además de algunas alternativas de inhibición de la corrosión con la adición de ácidos grasos etoxilados, usados en la inhibición de la corrosión del zinc y el aluminio. Realizaron algunos aportes como el efecto de la concentración de ácido nafténico frente a la corrosión de un acero al carbono y comprobaron que el sistema medido por voltametría cíclica presentaba un incremento en los picos anódicos con el aumento de la concentración de ácido nafténico, es decir, un aumento en la velocidad de corrosión. Además, estudiaron la relación de la estructura molecular del tipo de compuesto orgánico presente en el ácido nafténico respecto a la velocidad de corrosión y encontraron que compuestos con mayor contenido de carbonos en su estructura molecular (asociada al peso molecular de cada una de las especies) influye considerablemente en el deterioro del material. Los ácidos orgánicos usados en esta investigación se muestran en la figura 2.

Figura 2. Compuestos orgánicos de ácidos nafténicos usados.

Chemical name	Chemical structure	Carbon number	MW	Abbreviation
Cyclopentane carboxylic acid		6	114	CPCA
Cyclohexane caboxylic acid		7	128	CHCA
Cyclohexane acetic acid		8	142	CHAA
Cyclohexane propionic acid		9	156	CHPA
Cyclohexane butyric acid		10	170	CHBA

**Fuente:** Investigaciones electroquímicas de la corrosión por ácido nafténico de un acero al carbono y el efecto de la inhibición de algunos ácidos grasos etoxilados.

A medida que aumentaba el peso molecular (cantidad de carbonos en la estructura molecular) el material presentaba mayor velocidad de corrosión, con un máximo valor en presencia de “cyclohexane propionic acid” con 9 carbonos en su estructura molecular [11].

Xinqiang Wu et al en el 2004., investigaron el fenómeno de corrosión-erosión por ácido nafténico y la resistencia a la corrosión de un acero al carbono y un acero inoxidable. Definieron la relación de la velocidad de corrosión-erosión por ácidos nafténicos, a velocidad del fluido de aproximadamente 49 m/s, incrementando la temperatura (220°C a 320°C), y establecieron que el deterioro superficial del material estaba dado por un proceso de transferencia de moléculas de ácido nafténico hacia zonas activas del material que había sido expuesto por efecto de la erosión generada por el fluido y que aumentaba el área superficial, generando microturbulencia en las zonas distorsionadas acelerando el proceso de transferencia. Por otra parte, este aumento en la velocidad del flujo o un incremento en la tensión de cizallamiento sobre la pared, genera esfuerzos mecánicos que pueden afectar

las propiedades de los productos de corrosión depositados en la superficie, induciendo a que más material activo (muestra de acero) quede en contacto directo con la solución. Analizaron el acero inoxidable frente a la corrosión-erosión, el cual presentó un aumento en la resistencia a la corrosión debido a que este material tiene elementos de aleación como el Cr y Mo que generan un incremento en la microdureza del material y un aumento del volumen de la ferrita presente en la microestructura del acero, mejorando la resistencia a la erosión [12].

El efecto de los compuestos de azufre en la corrosión de un acero al carbono en condiciones de fondo de pozo fue investigado por GerdtWilken en 1996. Los experimentos de corrosión por pérdida de peso fueron realizados en una autoclave a 10 bares (atm) de presión de H<sub>2</sub>S gaseoso y a temperaturas entre 135 °C y 160 °C. Se encontró que la corrosión por H<sub>2</sub>S en fase líquida presentaba un aumento de la velocidad de corrosión en comparación con el H<sub>2</sub>S en fase gaseosa, generando poros en la superficie de un acero al carbono. Además, se observó corrosión localizada en la superficie del material y el deterioro del depósito formado sobre el metal [13].

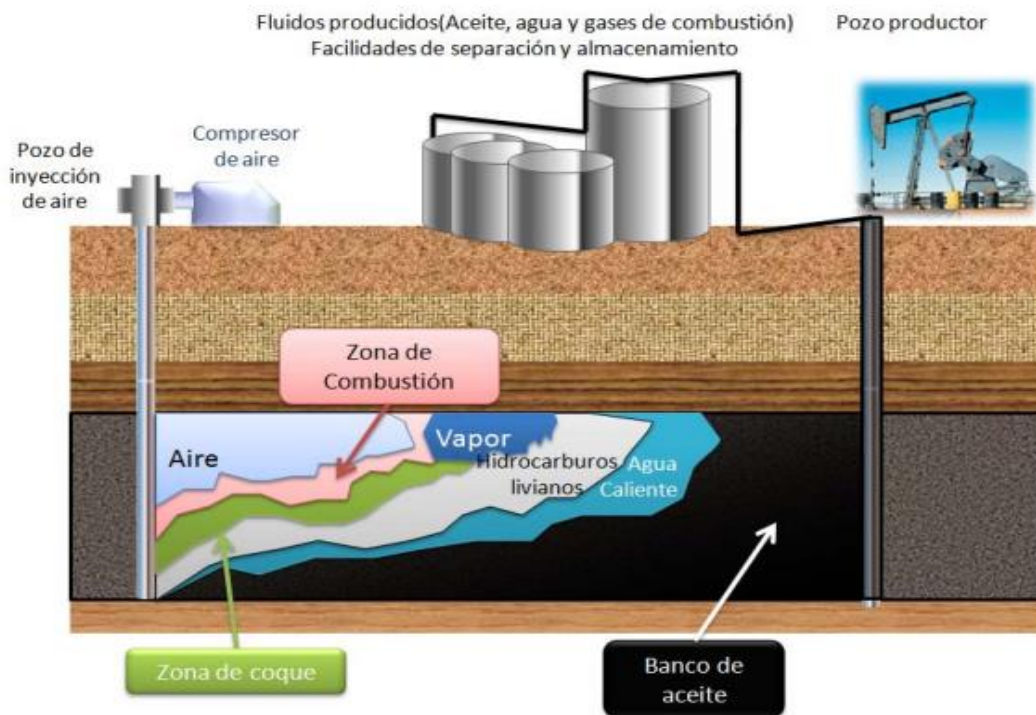
Con base en el estado del arte anterior, se tiene una idea de los principales mecanismos de corrosión que pueden condicionar el deterioro del acero API P110, así como la influencia de las principales variables que podrían alterar el buen funcionamiento del material y la posible formación de productos de corrosión estables sobre la superficie del metal, la cual puede ayudar a mitigar la corrosión sirviendo como una posible capa pasiva.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1. COMBUSTIÓN IN SITU

La *combustión in situ* es un proceso térmico para la extracción de crudo y consta básicamente en la inyección de gas (generalmente aire) directamente en el reservorio (in situ) por medio de un pozo inyector (ver Figura 3), generando un aumento en la temperatura por las reacciones de oxidación y pirólisis<sup>1</sup> del crudo presente en el yacimiento. Estas reacciones de oxidación en presencia del coque procedente de los hidrocarburos, forman un frente de combustión que avanza hacia el pozo productor disminuyendo la viscosidad del aceite, haciendo más fácil su extracción [14] [15] [16].

Figura 3. Esquema del proceso de extracción de crudo por combustión in situ.



**Fuente:** Evaluación de yacimientos prospectos para la implementación de procesos de combustión in situ mediante analogías [14].

<sup>1</sup>La pirólisis es la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales excepto metales y vidrios causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno.

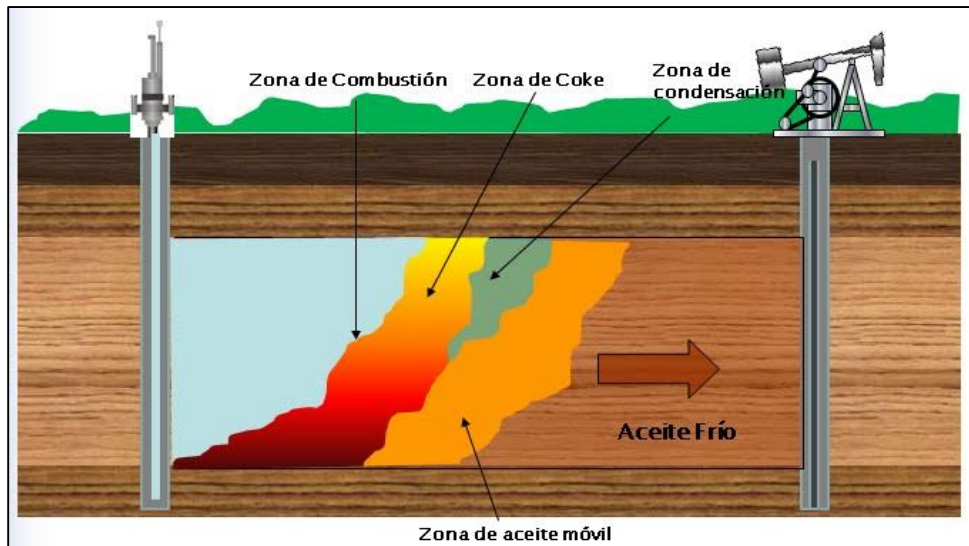
El proceso de combustión in situ consta de tres etapas principalmente:

- i. Inyección de un material oxidante: en esta etapa del proceso se inyecta un gas oxidante por el pozo inyector, generando un aumento de la temperatura debido a las reacciones exotérmicas que se forman por la reacción del oxígeno con el crudo. La velocidad de la reacción que se da en esta etapa del proceso está sujeta a la temperatura inicial del reservorio.
- ii. Ignición: para iniciar la combustión del crudo la temperatura del yacimiento debe alcanzar una temperatura determinada de ignición, la cual se puede dar de dos formas: *ignición espontánea*, que se da cuando el crudo contiene diferentes compuestos fácilmente oxidantes y la *ignición inducida o artificial*, donde se usan dispositivos electrónicos, inyección de fluidos calientes, entre otros, para favorecer la combustión del crudo.
- iii. Continuación de la inyección de aire: esta etapa se lleva a cabo con el fin de mantener el frente de combustión en el yacimiento [15] [17].

#### **Tipos de combustión in situ.**

- a) combustión frontal seca, es el tipo de recobro más usado debido a que es un proceso muy eficiente y es llamado combustión seca porque solo se inyecta aire. La ignición en este proceso es frontal, pues inicia en el pozo inyector y el frente de combustión se mueve desde este pozo hasta el pozo productor como se observa en la Figura 4.

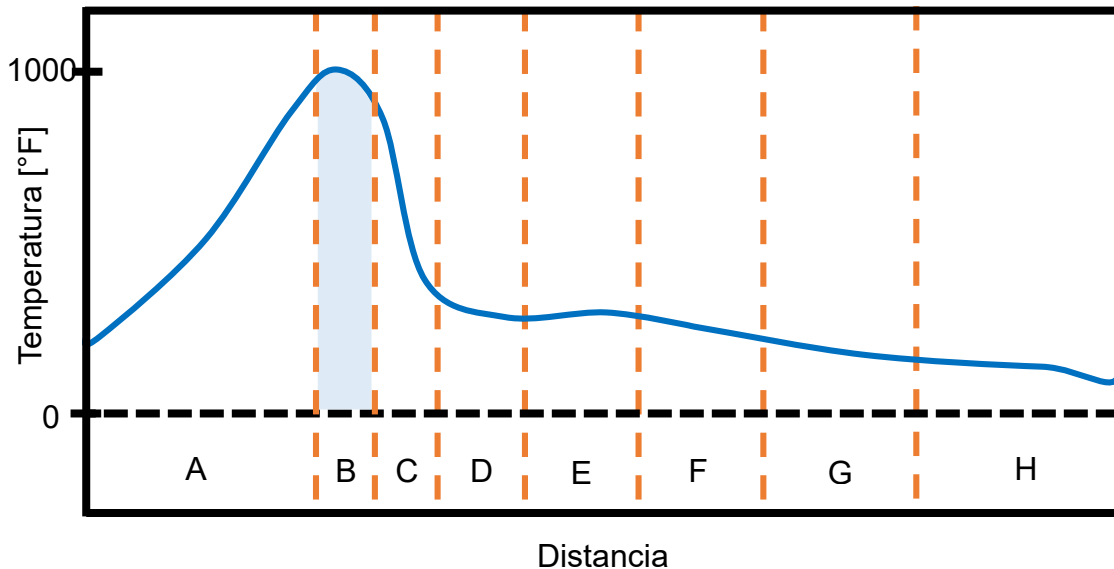
Figura 4. Esquema de combustión in situ frontal seca



Fuente: <http://combustioninsitu.blogspot.com/2010/07/los-procesos-de-combustion-in-situ-han.html>.

En este tiempo de combustión se pueden evidenciar algunas zonas donde varían las temperaturas del pozo durante todo el proceso (ver Figura 5):

Figura 5. Zonas de temperatura resultante del proceso



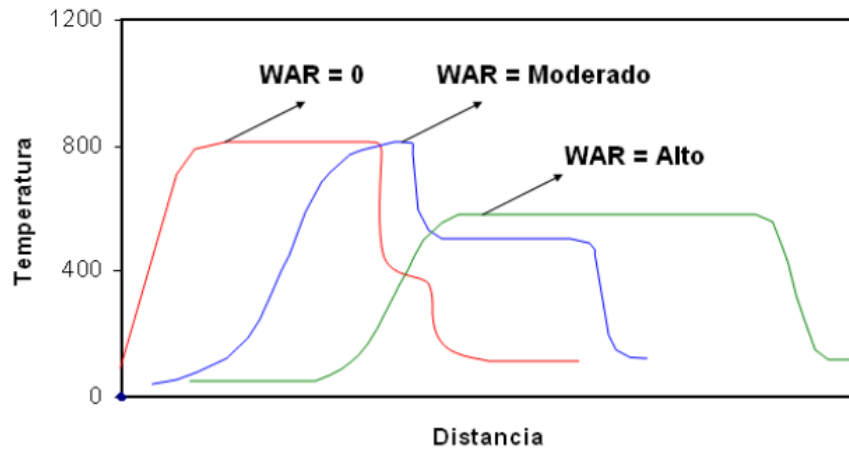
Fuente: Modificado de Chapter 16 (Reservoir Engineering Section) In situ Combustion.

La zona “A”, es la zona del crudo ya quemado y la temperatura aumenta gradualmente desde la temperatura del aire inyectado a la temperatura del frente de combustión. La zona “B” es la zona de mayor temperatura, en algunos casos puede alcanzar temperaturas hasta de 650°C debido a las reacciones de oxidación del combustible, produciendo dióxido de carbono y vapor de agua. Las zonas “C” y “D” son las zonas de craqueo y vaporización respectivamente, es decir, donde el crudo modifica sus propiedades debido a las altas temperaturas. En la zona “E” la temperatura disminuye debido a la condensación del vapor de agua. Las zonas “F”, “G” y “H” corresponden a las zonas donde el agua presente en el pozo no ha presentado ningún cambio de estado, por lo tanto, no se modifica la capacidad calorífica del crudo y la temperatura del pozo decae hasta su temperatura inicial [2] [14][ [15] [18] [19].

b) Combustión húmeda: este tipo de proceso es conocido como CORFAW (*combination of forward combustion and waterflooding*), donde en el pozo inyector se adiciona agua o vapor de agua, dado que el agua tiene alta capacidad calorífica, permitiendo un aumento en la transferencia de calor al crudo y extendiendo la zona caliente del crudo delante del frente de combustión, lo cual permite alcanzar las condiciones de operación a menores presiones.

La Figura 6 muestra los diferentes perfiles de temperatura dentro del yacimiento, teniendo en cuenta la relación agua-aire (WAR), donde  $WAR=0$  corresponde a una combustión frontal seca. Con un WAR moderado, al iniciar, la temperatura de la zona de combustión permanece alta pero posteriormente disminuye debido al calor transferido de forma efectiva al crudo. Con un WAR alto, la zona de transferencia de calor aumenta, pero el proceso de combustión puede ser sofocado por la gran cantidad de agua [14] [15] [20] [21].

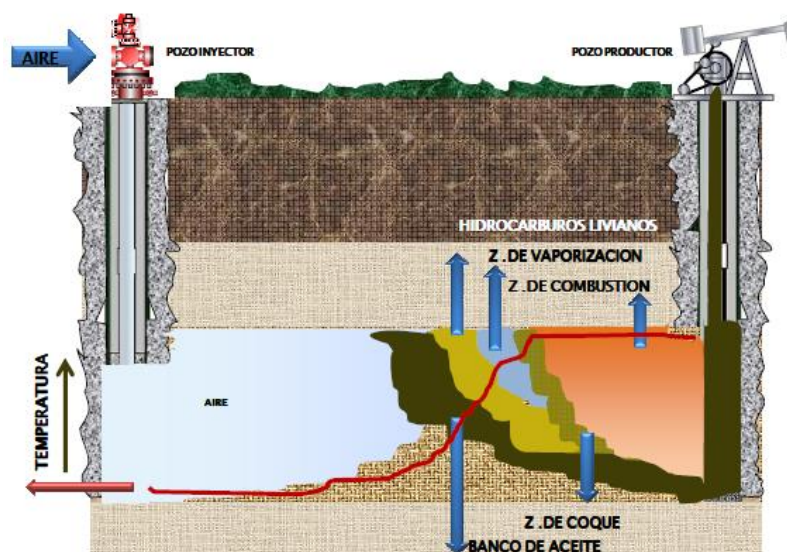
Figura 6. Relación de aire-agua en proceso de combustión húmeda.



Fuente: combustión in situ CIS

c) Combustión en reversa: en este proceso la zona de ignición del crudo se da en el pozo productor y la transferencia de calor en el crudo se mueve desde el pozo productor hacia el pozo inyector, en flujo en contra corriente. En la Figura 7 se puede observar el esquema del proceso de combustión in situ en reversa, donde el aire se mueve de izquierda a derecha pero el frente de combustión se mueve de derecha a izquierda [14] [15] [17] [18] [19] [20].

Figura 7. Esquema de combustión in situ en reversa.

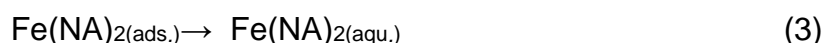
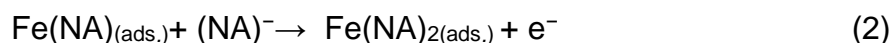
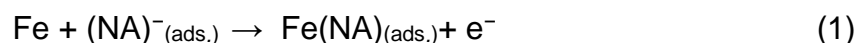


Fuente: combustión in situ CIS

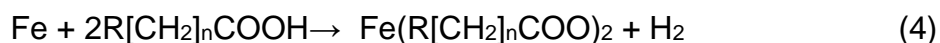
### 3.2. CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Los *ácidos nafténicos* son ácidos orgánicos presentes en los crudos, cuya fórmula química está compuesta por anillos ciclopentano o ciclohexano, acompañado de una cadena alifática que tiene un grupo carboxilo terminal. Este tipo de compuestos presenta una estructura de la forma:  $R(CH_2)_nCOOH$ , donde  $n$  es mayor a 12.

La disolución de un acero por efecto del ácido nafténico, presenta una serie de reacciones de absorción de iones nafténico (NA) en sitios activos de una determinada superficie, seguida por una desorción de la superficie, es decir, una desorción de las especies solubles formadas por las siguientes reacciones [11]:



En términos de la fórmula química de los ácidos nafténicos, las anteriores reacciones se describe de forma global como:



Donde  $R$  representa al radical nafténico (uno o más anillos saturados de ciclopentano y ciclohexano) unido con grupos carboxilos y  $CH_2$ , los cuales forman productos de corrosión solubles en el crudo.

El efecto de los ácidos nafténicos en la corrosión de los aceros, se presenta a temperaturas entre  $220^\circ C$  y  $350^\circ C$ . Además, Gheorghe M. Bota, et al., evidenció que la corrosión por ácidos nafténicos incrementa el triple con el aumento de  $55^\circ C$  en la temperatura [8].

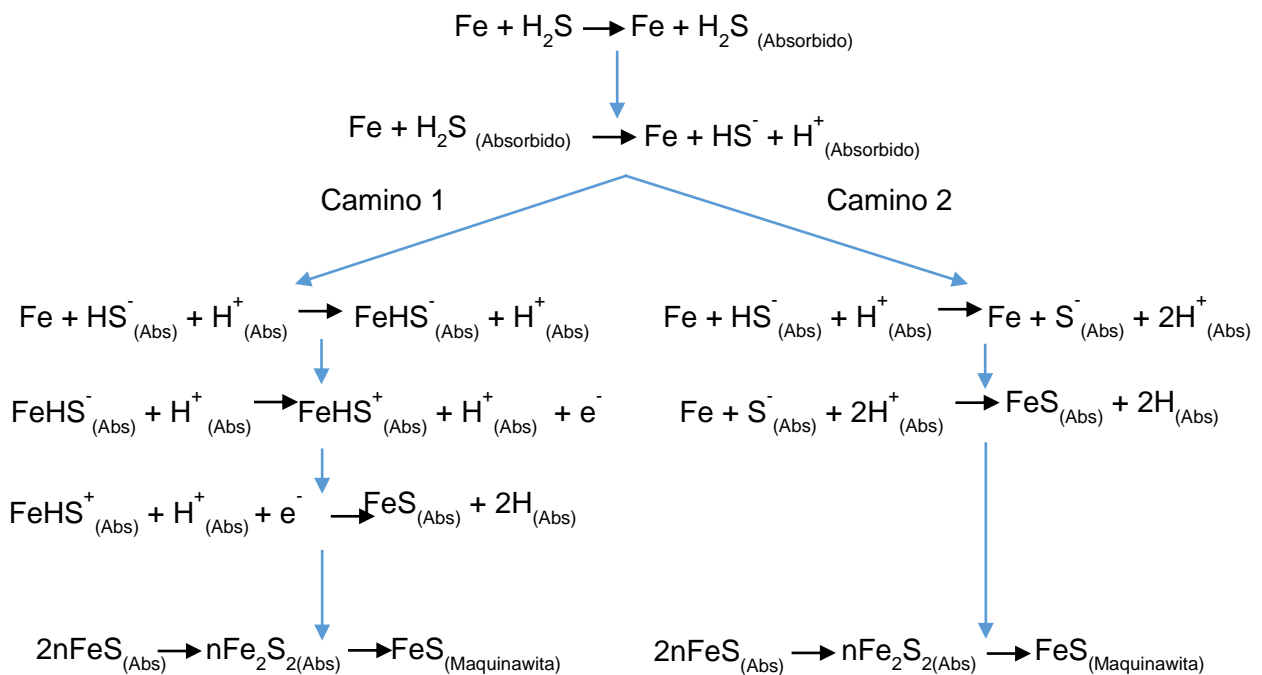
### 3.3. EFECTO DE CORROSIÓN POR $H_2S$

La influencia del  $H_2S$  en las reacciones catódicas incluyendo la reducción de protones, son las siguientes:



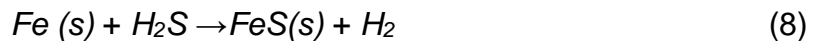
El mecanismo de corrosión por H<sub>2</sub>S en aceros al carbono, está determinado por la formación de productos de corrosión, obtenidos de las reacciones entre los iones de hierro y el H<sub>2</sub>S (Ver Figura 8), produciendo películas de sulfuro de hierro (mackinawita).

Figura 8. Mecanismos de corrosión por H<sub>2</sub>S



Fuente: Theoretical Investigation of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel

La reacción global de la corrosión por H<sub>2</sub>S es:

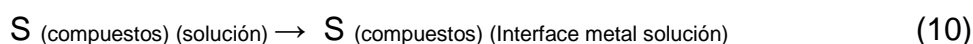
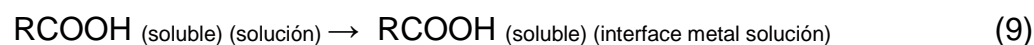


Esta reacción de corrosión da como resultado la formación de sulfuro de hierro sobre la superficie del material y bajo determinadas condiciones, el sulfuro de hierro sirve como material protector disminuyendo la velocidad de corrosión del acero [10] [22] [23].

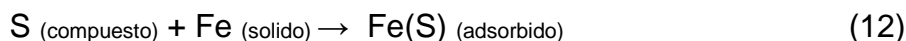
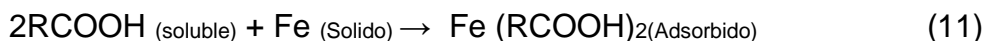
### 3.4. SINERGIA ENTRE LA CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S Y NA

La corrosión por ácido nafténico y azufre a temperaturas entre 220°C y 400°C puede ser descrito en cuatro pasos: (i) la difusión de ácido nafténico y moléculas de azufre de la solución hacia la superficie del material, (ii) la absorción de las moléculas de ácido nafténico y azufre en puntos activos en la superficie del material, (iii) la reacción de transferencia de carga en sitios activos de la superficie del material y (iv) la dispersión o disolución de los productos de corrosión. Las reacciones del proceso de corrosión por ácido nafténico y azufre se muestran a continuación:

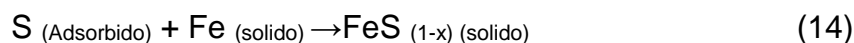
**Paso 1.:** Difusión de ácido nafténico y compuestos de azufre.



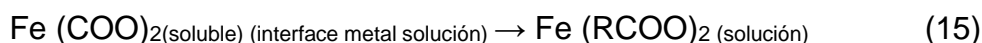
**Paso 2.:** Proceso de adsorción.



**Paso 3.:** Reacción de transferencia de carga.



**Paso 4.:** Disolución de los productos de corrosión.



Este mecanismo describe la interacción entre el hierro y los compuestos orgánicos del ácido nafténico, formando un complejo Fe-ácido ( $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$ ) que es soluble en el crudo. Además se describe la integración entre el H<sub>2</sub>S con el hierro produciendo sulfuro de hierro (FeS), estos compuestos tienden a ser insolubles en el crudo y pueden formar una película sobre el metal generando una disminución de la velocidad de corrosión. Finalmente se describe la interacción entre el sulfuro de

hidrógeno con el complejo Fe-Acido, produciendo la regeneración del ácido y formando más FeS [4] [5] [24] [25] [26] [27].

### **3.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA**

La temperatura no ejerce un control predominante en el proceso de corrosión en ambientes de H<sub>2</sub>S, entre 60°C y 80°C, debido a que en estas condiciones se favorece la formación de una capa de óxido que pasiva el material [10].

A temperaturas por encima de aproximadamente 200 °C, el H<sub>2</sub>S reacciona con el hierro para formar escamas de sulfuro de hierro. La velocidad a la que se produce esta reacción es dependiente de la concentración de H<sub>2</sub>S, la temperatura, la velocidad de flujo y la composición del material. Generalmente, al elevar la concentración de sulfuro, la temperatura o la velocidad de flujo incrementa la tasa de pérdida de metal [25] [28].

La corrosión por ácidos nafténico se favorece con el aumento de la temperatura, generalmente, este proceso se da a temperaturas entre 330°C y 350°C y en mayor proporción en presencia de compuestos en fase vapor [27].

### **3.6. EFECTO DE LA PRESIÓN**

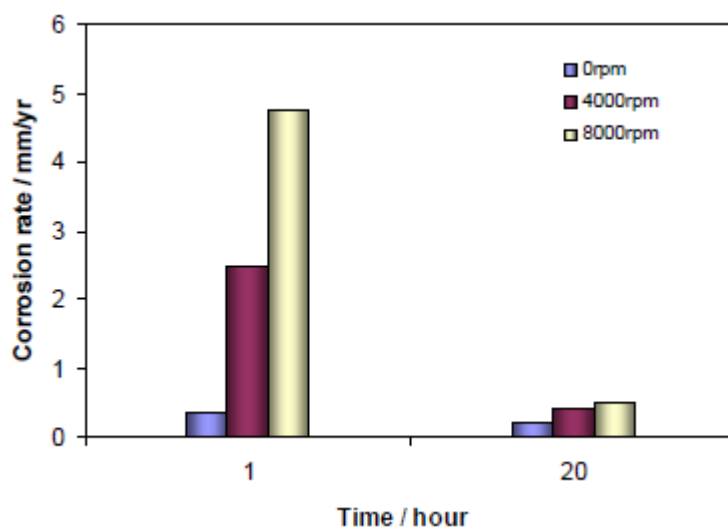
La presión en la autoclave favorece la adhesión de la capa de sulfuro formada en el proceso de corrosión por H<sub>2</sub>S, además, el efecto de la presión sobre el sistema afectará los puntos de ebullición de las soluciones de ácido nafténico y compuestos de azufre y a su vez sus propiedades corrosivas [8] [9].

### **3.7. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO**

La velocidad de corrosión es función del tiempo de reacción y de las velocidades de flujo. En sistemas con velocidades de flujo variables, la velocidad de corrosión

aumenta con el incremento de la velocidad de flujo del crudo, debido a que se aumenta la transferencia de masa de las moléculas de los compuestos de azufre sobre la superficie del material en cortos periodos de tiempo. En la Figura 9, se observa como es afectada la velocidad de corrosión al variar la velocidad de flujo de 0 rpm a 8000 rpm [10].

Figura 9. Efecto de la velocidad de flujo en la corrosión



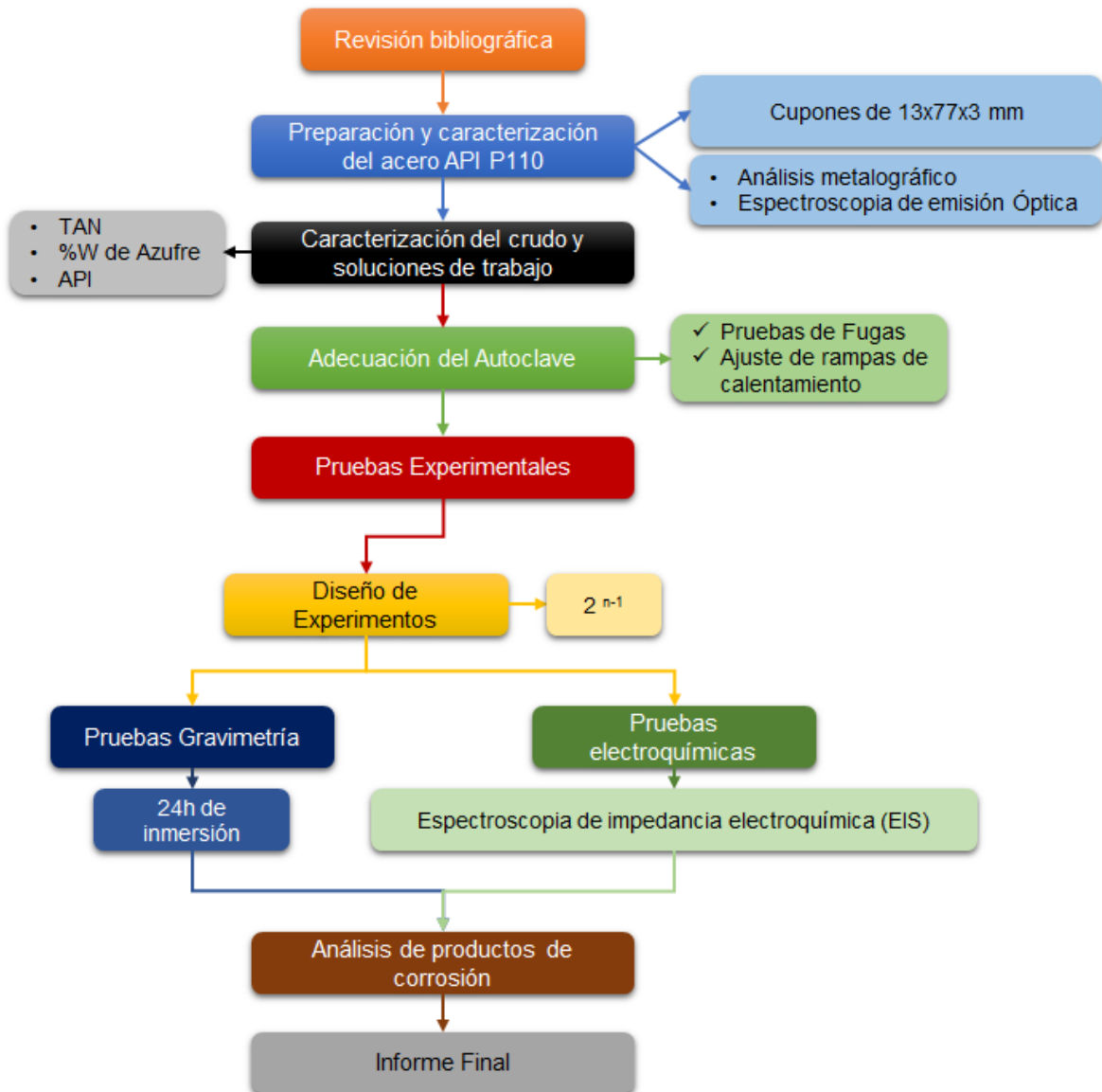
**Fuente:** A Mechanistic Model of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel. NACE 2007

Adicionalmente, se puede ver la influencia de la velocidad de flujo con el tiempo, ya que a determinadas velocidades de rotación, las condiciones pueden ser adecuadas para la formación de una capa de sulfuro de hierro protectora sobre el material, como consecuencia de las reacciones químicas y la velocidad de flujo. En estas condiciones no se afectarán las propiedades físicas del sulfuro de hierro formado sobre el material al ejercer pequeñas tensiones de cizallamiento [8] [29].

## 4. METODOLOGÍA

Para llevar a cabo este proyecto fue necesario establecer algunas actividades que permita alcanzar los objetivos planeados. Estas actividades se describen en la Figura 10.

Figura 10. Metodología



Fuente: Autor

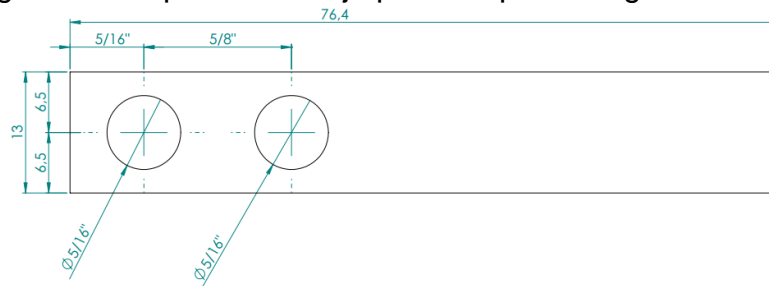
### **ACTIVIDAD 1. Búsqueda, selección y adquisición de material bibliográfico.**

Se realizó una extensa revisión bibliográfica y del estado del arte en todo lo referente al tema de investigación, en donde se incluyen temas tales como los materiales usados en los procesos de recobro de crudo, condiciones de trabajo a las que los materiales están expuestos, técnicas de determinación de la velocidad de corrosión, posibles mecanismos de deterioro influenciados por la presencia de ácido nafténico y compuestos de azufre en el crudo. Dicha información permitió establecer los parámetros y/o variables necesarios para realizar un adecuado diseño de experimentos.

### **ACTIVIDAD 2. Preparación y caracterización del acero de trabajo.**

Los cupones del acero API P110 que se usaron en este proyecto de investigación se prepararon con dimensiones de 76,4 x 13 x 3 mm y dos orificios de 5/16 pulgadas (Ver Figura 11).

Figura 11. Cupón de trabajo para las pruebas gravimétricas.



**Fuente:** Autor

La caracterización del acero usado se llevó a cabo por medio de análisis metalográfico según la norma ASTM E3, "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens" [30], con el fin de conocer las propiedades microestructurales que este posee. Además se realizó una prueba de espectroscopia de emisión óptica, en un espectrómetro de referencia Bruker Q4-Tasman del laboratorio de espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander, para conocer la composición elemental del material.

### **ACTIVIDAD 3. Caracterización del crudo de trabajo.**

El crudo que se usó como electrolito de trabajo se caracterizó, con el fin de establecer algunos factores importantes para el desarrollo del proyecto, como la acidez del crudo (TAN) y la cantidad de azufre total; esto se hizo para poder llevar a cabo la disolución (con aceite mineral blanco) y la adición de compuestos grado analítico al sistema, modificando la relación azufre total/TAN y así manejar las condiciones propuestas en el diseño de experimentos. Otros datos importantes a tener en cuenta fueron la densidad, el grado API, sales y elementos presentes en el crudo.

Las características del crudo usado como solución base se puede ver en la tabla 3.

Tabla 3. Características del crudo usado.

Características	Unidades	Valores
Cantidad de Agua (Por Karl Fischer)	% Peso	0,38
Densidad (ASTM D5002)	g/ml	0,984
API	Gr API	12,3
Azufre Total (ASTM D4294)	%Peso	1,56
Numero de Acidez (ASTM D664)	mg KOH /g	6,84

Fuente: Instituto colombiano del petróleo - ICP

### **ACTIVIDAD 4. Adecuación de la autoclave.**

El autoclave usado para llevar a cabo las pruebas experimentales (Ver Figura 12) es de referencia *Pass 4572* con una capacidad de 1800 ml, con una temperatura máxima de 500°C y una presión máxima de 5000 Psi. Se realizaron algunas pruebas con el fin de ajustar y acondicionar el sistema de inyección de nitrógeno, el cual permitió aumentar las presiones a las propuestas en el diseño de experimentos. Adicionalmente, las pruebas también sirvieron para conocer las presiones que generaba el crudo a las diferentes temperaturas trabajadas. Además se cercioró que la autoclave estuviera en buenas condiciones y así asegurar que no existiera la presencia de fugas de gases tóxicos y/o peligrosos, líquidos calientes, entre otros.

Figura 12. Autoclave PASS 4572.



Fuente: Autor

### **ACTIVIDAD 5. Pruebas Experimentales.**

✓ Diseño de experimentos (DE)

Las pruebas del trabajo de investigación se realizaron acorde a un diseño de experimentos, donde se consideraron algunos parámetros como lo son: Temperatura del sistema, presión, acidez del crudo, contenido de azufre total en el sistema, velocidad de flujo y tiempos de los ensayos. En la siguiente tabla se pueden ver los parámetros:

Tabla 4. Parámetros del proyecto

<b>Variable</b>	<b>Unid.</b>	<b>V<sub>minimo</sub></b>	<b>V<sub>maximo</sub></b>
Temperatura	°C	190	250
Presión	PSI	1300	1700
Vel. Agitación	Rpm	50	150
TAN	mg KOH/g	2,28	6,84
Azufre	%peso total	0,52	1,56

Fuente: Autor

Los valores mencionados para cada una de las variables a trabajar en el proyecto se escogieron acorde a los datos obtenidos tanto en un pozo productor en un campo de extracción y la caracterización del crudo que se trabajó.

Por medio de un paquete estadístico, se estableció un modelo factorial de  $2^{n-1}$  (ver Figura 13) donde: n es el número de variables. Por lo tanto, el modelo que se manejó es un modelo de  $2^{5-1} = 2^4$  dando como resultado 16 ensayos, además se realizaron mediciones en un punto al centro y 4 repeticiones al azar con el fin de asegurar la repetitividad de los datos y obtener un total de 21 ensayos.

Figura 13. Modelo estadístico del diseño de experimentos.

**Screening Design Attributes**

Design class: Screening  
 Design name: Half fraction  $2^{5-1}$   
 File name: <Untitled>

**Base Design**

Number of experimental factors: 5  
 Number of blocks: 1  
 Number of responses: 1  
 Number of runs: 17, including 1 centerpoints per block  
 Error degrees of freedom: 1  
 Randomized: Yes

<i>Factors</i>	<i>Low</i>	<i>High</i>	<i>Units</i>	<i>Continuous</i>
Presión	-1.0	1.0	[Psi]	Yes
Temperatura	-1.0	1.0	[°C]	Yes
velocidad de flujo	-1.0	1.0	[Rpm]	Yes
TAN	-1.0	1.0	[mg KOH/g]	Yes
Contenido Azufre	-1.0	1.0	[% W]	Yes

<i>Responses</i>	<i>Units</i>
Velocidad de corrosi	mmpy

**Fuente:** Autor

En el análisis estadístico se estableció como: “-1.0” el valor mínimo y “1.0” el valor máximo en cada variable. Los valores temperatura, presión, contenido de azufre, velocidad de flujo y el TAN que se trabajaron en el proyecto se pueden ver en la tabla 5.

Tabla 5. Pruebas del diseño de experimentos

PRUEBA	Condiciones de cada prueba				
	Temperatura	Presión	Revoluciones	TAN	Azufre
	[°C]	[PSI]	[RPM]	g KOH/g Crudo	%peso total
1	190	1300	50	6,84	0,5
2				2,28	1,5
3			150	2,28	0,5
4				6,84	1,5
5		1700	50	2,28	0,5
6				6,84	1,5
7			150	6,84	0,5
8				2,28	1,5
9	220	1500	100	4,56	1
10	250	1300	50	2,28	0,5
11				6,84	1,5
12			150	2,28	1,5
13				6,84	0,5
14	250	1700	50	2,28	1,5
15				6,84	0,5
16			150	2,28	0,5
17				6,84	1,5

Fuente: Autor

Los valores de TAN y azufre total de las diferentes soluciones de trabajo (tabla 6) se prepararon por dilución con aceite mineral blanco. Para aumentar el valor de TAN se adicionó ácido nafténico sintético de grado analítico y para modificar el valor de azufre total en el sistema se agregó el compuesto dimetil disulfuro.

Tabla 6. Soluciones de trabajo

Análisis de soluciones	Unidades	Crudo Base Solución 1	Crudo solución 2	Crudo solución 3	Crudo solución 4	Crudo solución 5
Azufre Total en crudo	%Peso	1,56	1,08	0,51	0,49	2,441
Numero de ácido (TAN)	mg KOH/g	6.84	4,952	2,441	5,755	1,56

Fuente: Autor

✓ Pruebas preliminares.

Con el objetivo de obtener resultados confiables, se realizaron pruebas preliminares para determinar los parámetros más adecuados para la realización de las pruebas del proyecto. Un parámetro que se quería establecer con estas pruebas fue el tiempo. Las pruebas se llevaron a cabo a diferentes tiempos y se escogió el tiempo donde se presenten las velocidades de corrosión más estables, las cuales se midieron por la técnica de pérdida de masa.

Adicionalmente, se estableció el rango de temperaturas de trabajo más adecuado y se hizo un seguimiento de la variación de la presión del sistema con el aumento de la temperatura, el cual sirvió para encontrar la relación que existe entre la presión generada por el crudo, debido a la formación de H<sub>2</sub>S, y el nitrógeno que se le adicionó al sistema para alcanzar las presiones establecidas en el DE.

✓ Ensayos experimentales.

Pruebas de gravimetría.

Los ensayos de gravimetría se realizaron con el fin de evaluar la velocidad de corrosión, exponiendo las probetas de acero P110 a cada una de las condiciones propuestas en el diseño de experimentos. Cada uno de los cupones o muestras de trabajo fueron desbastados con un papel de lijas de carburo de silicio desde lija No. 80 hasta 600 y posteriormente se les realizó una limpieza y desengrasado en un baño ultrasónico, con acetona durante 10 minutos.

En cada una de las pruebas realizadas, se usaron un total de 6 cupones, tres de los cuales se usaron para determinar la velocidad de corrosión por gravimetría, dos muestras más para realizarles análisis electroquímicos y finalmente una muestra para realizar análisis por SEM y DRX en caso de ser necesario.

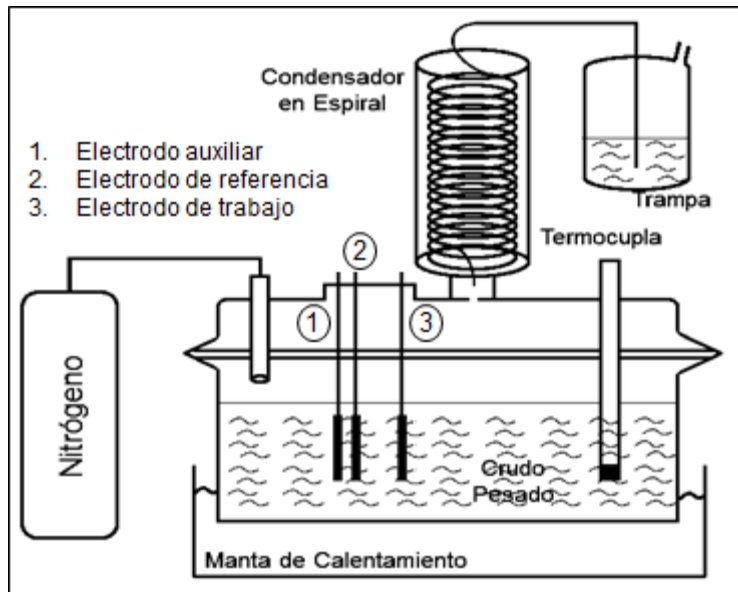
Al finalizar los ensayos, los cupones destinados para determinar la velocidad de corrosión, se les hizo una limpieza mecánica y en acetona con una duración de 5 minutos, con el fin de eliminar cualquier rastro de crudo sobre los cupones, para posteriormente realizar el pesaje y decapado de las mismas para determinar la velocidad de corrosión.

La solución de decapado para el acero P110 fue una solución de 500 ml de HCl con 3.5 g de Hexametileno tetramina con 500 ml de agua destilada (solución recomendada por la norma ASTM G1 [31], en la tabla A1.1 de la norma la solución C3.5) con una duración de decapado de 2 minutos, hasta obtener una estabilización de la diferencia del peso.

#### *Pruebas electroquímicas.*

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*) se usaron para estudiar las propiedades morfológicas y las propiedades eléctricas de los productos de corrosión formados durante los ensayos realizados. Estas pruebas se llevaron a cabo con un montaje de vidrio (Ver Figura 14), en donde se usó un potencióstato/galvanostato Gamry 600 y se utilizaron como electrodos de referencia y auxiliar un electrodo de Ag/AgCl para altas temperaturas y un electrodo de acero inoxidable 316L, y como electrodo de trabajo serán los cupones del acero P110.

Figura 14. Montaje en vidrio para las pruebas electroquímicas



**Fuente:** Evaluación mediante técnica gravimétrica y electroquímica, del efecto del azufre de un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9 [32].

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizaron desde una frecuencia inicial de 100000 Hz hasta una frecuencia final de 0.01Hz a una amplitud de 10 mV.

#### **ACTIVIDAD 6. Análisis de los productos de corrosión.**

El análisis de los productos de corrosión y la identificación del daño causado por las condiciones experimentales se realizaron en microscopio electrónico de barrido (SEM) de referencia Quanta FEG 650 y por difracción de rayos-X (DRX) en un equipo de referencia Bruker, modelo D8 DISCOVER.

De todos los cupones ensayados se escogieron las muestras cuyos resultados son críticos y tienen un significado valioso que permita analizar los fenómenos que suceden en estos sistemas, para realizar un estudio completo y lograr los objetivos planteados.

**ACTIVIDAD 7. Elaboración del informe final: Análisis, discusión.**

Se reunieron los datos obtenidos durante todo el proyecto y se realizaron los respectivos análisis para llevar a cabo la elaboración del informe final.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API P110.

Los resultados del análisis de la composición elemental del acero API P110 obtenido por espectroscopía de emisión óptica (o análisis de chispa) se pueden ver en tabla 7, en la cual observa que según la norma NTC 4713 [33], se deben cumplir con los requerimiento del porcentaje de azufre y fósforo, además se puede apreciar el porcentaje de los principales elementos de un acero al carbono.

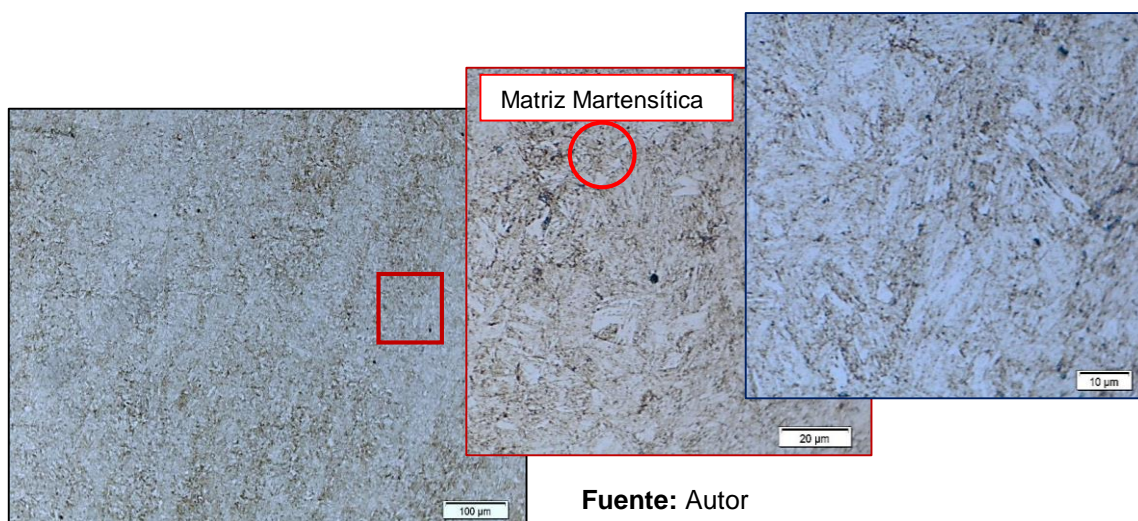
Tabla 7. Composición elemental del acero API P110.

Material	Composición elemental								
	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe
<b>Muestra</b>	0.33%	0.328	1.215	0.016	<0.150	0.096	0.05	0.103	97.25
<b>NTC 4713</b>	---	---	---	0.03 Máx	0.03 Máx	---	---	---	---

Fuente: Autor

Adicionalmente, en la figura 15 se puede ver la metalografía del acero, la cual presenta una matriz martensítica fina, obtenida de un tratamiento térmico de temple y revenido típico para este tipo de materiales y uso específico, como lo especifica la norma NTC 4713 [33] o la norma API 5CT:2011 [34].

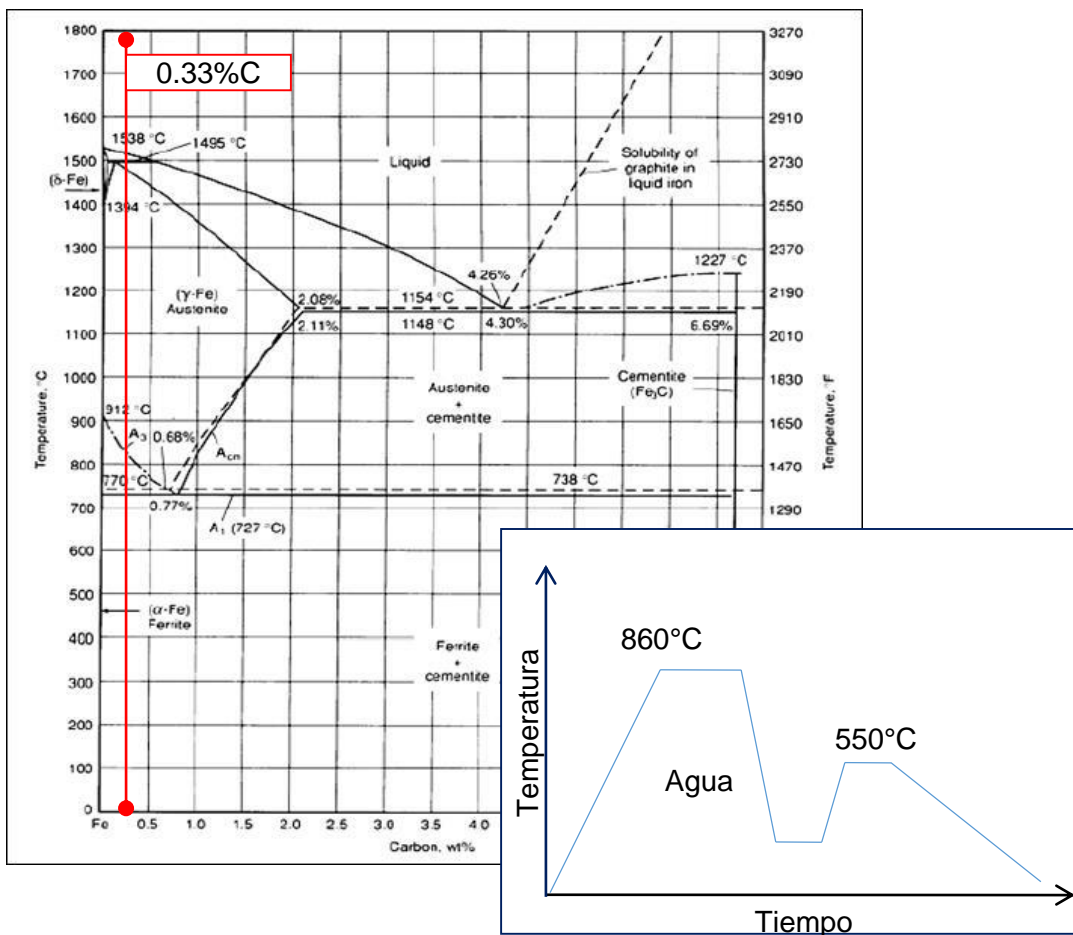
Figura 15. Metalografía del acero API P110.



Fuente: Autor

Los aceros usados para el transporte de crudo en la industria del petróleo, presenta la estructura anteriormente mencionada la cual es obtenida a partir de un tratamiento térmico típico para tuberías de acero de grado C75, L80, N80, P110, entre otros. Para el tratamiento térmico de temple (Figura 16), el tubo es llevado a un horno, en la cual se incrementa la temperatura hasta 860°C aproximadamente, con el fin de modificar la estructura del material favoreciendo la austenización del mismo. Posteriormente se emplea principalmente agua, como un medio de enfriamiento de grado 4, llevando la temperatura del acero hasta 40°C, alterando la microestructura formando martensita, siendo esta una fase metaestable dura y poco dúctil. Finalmente, se lleva a cabo un revenido a 550°C, generando martensita revenida más fina, que presenta alta dura pero con buena ductilidad [3].

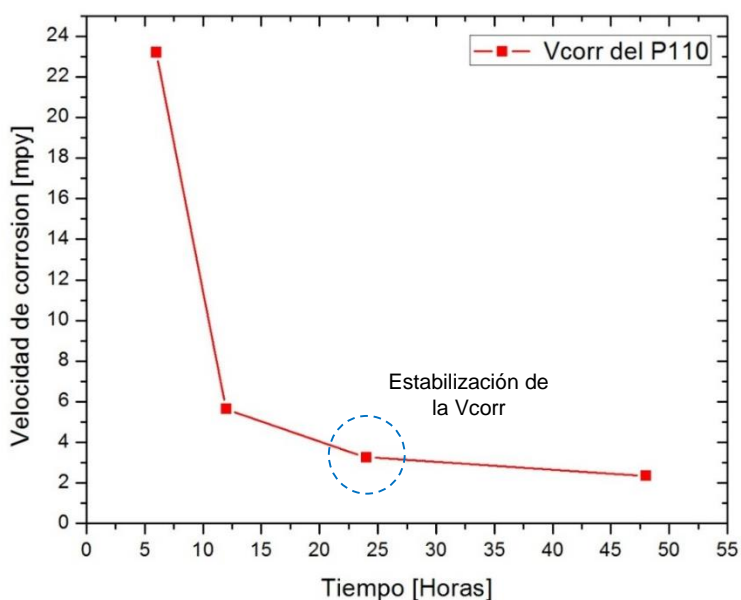
Figura 16. Tratamiento térmico para tuberías de grado P110.



## 5.2. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE ACERO API P110 EN EL CRUDO.

Acorde a las necesidades del proyecto, se buscó establecer las condiciones óptimas en las cuales se pudieran evaluar los productos de corrosión formados. De acuerdo a lo anterior, se realizaron pruebas experimentales variando el tiempo de exposición de las muestras en condiciones similares a las que se plantearon en el diseño de experimentos, con el fin de establecer el tiempo en donde la velocidad de corrosión fuese estable. En la figura 17, se puede observar la disminución de la velocidad de corrosión del acero API P110, a medida que aumenta el tiempo de exposición de 6 a 48 horas. Después de 24 horas de prueba la velocidad de corrosión se estabilizó debido a la formación de un producto de corrosión sobre la superficie del material, que posiblemente actúa como una capa protectora que reduce la interacción entre las especies agresivas del crudo y el metal activo, disminuyendo así la cinética de reacción y por ende la velocidad de corrosión [35] [36] [37].

Figura 17. Variación de la velocidad de corrosión del acero P110 a través del tiempo.



Fuente: Autor

### 5.3. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Para la evaluación de la velocidad de corrosión del acero API P110, se realizó el montaje de los cupones (por triplicado en cada una de las pruebas) en el crudo a las condiciones de presión y temperaturas establecidas en el DE, para ser evaluadas por gravimetría. Antes de realizar cada prueba se llevó a cabo una purga con nitrógeno de la autoclave, para disminuir la influencia del oxígeno en la corrosión del acero. Finalmente se deja una presión inicial en el interior de la autoclave de 5 psi de Nitrógeno en todas las pruebas.

Una vez concluido los ensayos, se calculó la velocidad de corrosión del material trabajo teniendo en consideración la norma ASTM G1 [31], el cual establece la fórmula para determinar la velocidad de corrosión por gravimetría (ecuación 16) como se puede observar a continuación:

$$V_{corr} = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (16)$$

Donde:

K = Constante (Tabla 8).

T = Tiempo de exposición en horas.

A = Área del cupón expuesto en cm<sup>2</sup>.

W = Pérdida de masa en g, para la cual se usó una balanza analítica de precisión de ± 0.0001g.

D = densidad del acero en g/cm<sup>3</sup>.

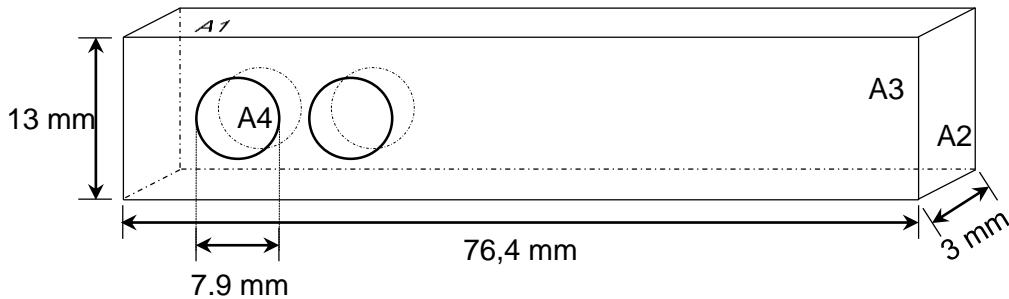
Tabla 8. Valores de la constante (K)

Unidades de la velocidad de corrosión	Constante (K)
Milipulgadas por año (mpy)	3.45x10 <sup>6</sup>
Pulgadas por año (ipy)	3.45x10 <sup>3</sup>
Pulgadas por mes (ipm)	2.87x10 <sup>2</sup>
Milímetros por año (mm/y)	8.76x10 <sup>4</sup>
Micrómetros por año (µm/y)	8.76x10 <sup>7</sup>
Picómetros por Segundo (pm/s)	2.78x10 <sup>6</sup>

Fuente: Norma ASTM G1.

El valor de la densidad del material usado para los cálculos de velocidad de corrosión fue tomada del apéndice X1 de la norma ASTM G1-90 [31], el cual establece la densidad para aceros al carbono con un valor de 7,86 g/cm<sup>3</sup>. La constante “K” utilizada para determinar la corrosión en Mpy fue de 3,45x10<sup>6</sup> y el área de exposición de las muestras fue determinada teniendo en cuenta las áreas de la siguiente figura (figura 18):

Figura 18. Calculo de áreas de las probetas usadas.



Fuente: Autor

El área total expuesta del acero al medio corrosivo fue de 2324,4 mm<sup>2</sup> o 23,25 cm<sup>2</sup> y se calculó a partir la siguiente formula (ecuación 17):

$$Area_{total} = 2xA_1 + 2xA_2 + 2(A_3 - 2 xA_4) \quad (17)$$

Con base en todo lo anterior, en la tabla 9 se pueden ver los valores de la velocidad de corrosión, en mpy, obtenidos en cada uno de los ensayos realizados según el DE, a tiempo de inmersión constante (24 horas).

Tabla 9. Velocidades de corrosión obtenidas en cada una de las pruebas realizadas.

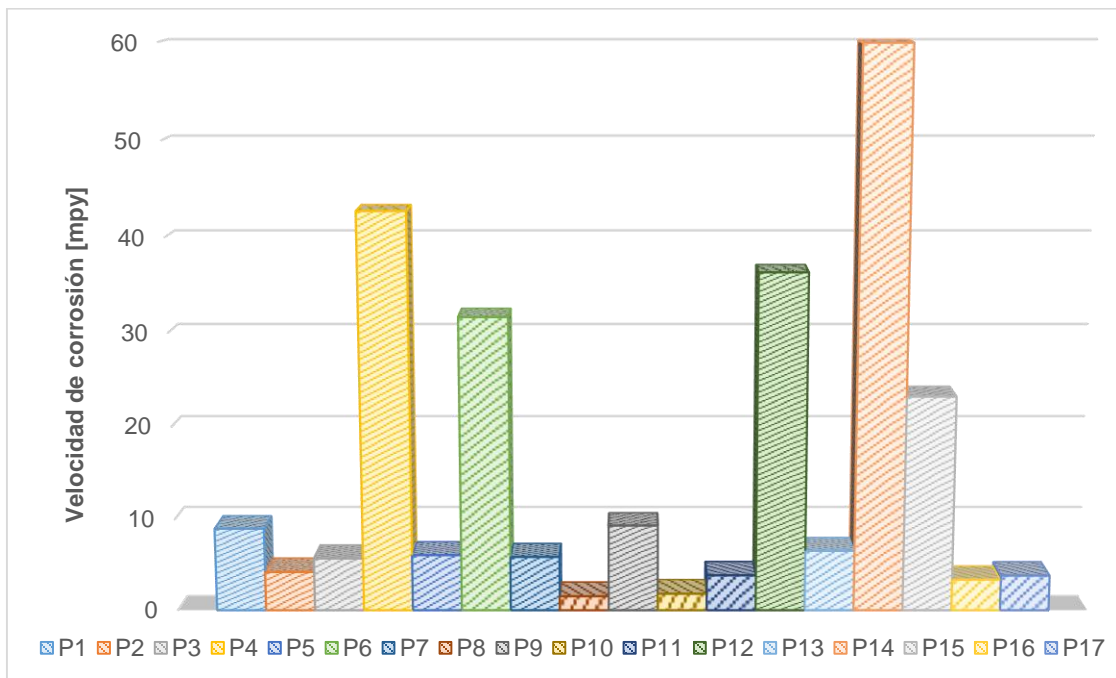
PRUEBA	CONDICIONES DE CADA PRUEBA					V <sub>corr</sub> Promedio [Mpy]
	Temperatura	Presión	Revoluciones	TAN	Azufre	
	[°C]	[PSI]	[RPM]	g KOH/g <sub>crudo</sub>	%W <sub>total</sub>	
P1	190	1300	50	6,84	0,5	8,97
P2				2,28	1,5	4,22
P3			150	2,28	0,5	5,70
P4				6,84	1,5	42,71

<b>P5</b>		1700	50	2,28	0,5	6,07
<b>P6</b>				6,84	1,5	31,64
<b>P7</b>			150	6,84	0,5	5,88
<b>P8</b>				2,28	1,5	1,53
<b>P9</b>	220	1500	100	4,56	1	9,31
<b>P10</b>	250	1300	50	2,28	0,5	1,81
<b>P11</b>				6,84	1,5	3,85
<b>P12</b>			150	2,28	1,5	36,33
<b>P13</b>				6,84	0,5	6,55
<b>P14</b>		1700	50	2,28	1,5	59,92
<b>P15</b>				6,84	0,5	23,21
<b>P16</b>			150	2,28	0,5	3,37
<b>P17</b>				6,84	1,5	3,82

Fuente: Autor

En la figura 19, se muestra el comportamiento de las velocidades de corrosión obtenidas en los ensayos realizados según el DE propuesto, evidenciando la influencia de algunas variables en el deterioro del acero P110.

Figura 19. Valores de las velocidades de corrosión.



Fuente: Autor

Las condiciones en las se presentaron mayores velocidades de corrosión del acero, corresponden principalmente a las pruebas en donde el material fue expuesto al crudo con altos contenidos de azufre total y altos valores de TAN, siendo esta la solución más agresiva debido a que el crudo cuenta con gran cantidad de agentes corrosivos activados térmicamente, los cuales favorecen a la corrosión por H<sub>2</sub>S y por efecto de la acidez. La influencia en la corrosión por la formación de H<sub>2</sub>S a partir de los compuestos orgánicos de azufre del crudo, se ve favorecido desde temperaturas de alrededor de 200°C, ya que desde esta temperatura se forma H<sub>2</sub>S a partir de la termólisis<sup>2</sup> de compuestos orgánicos formando, por reacciones químicas, FeS. Algunos investigadores reportan que a bajos contenidos de azufre (contenidos de azufre inferior al 3% en peso) las escamas o los productos de corrosión formados, no son estables bajo estas condiciones, por lo tanto presentan baja adherencia en la superficie y no es una capa homogénea, lo cual contribuye a la corrosión. Además como los productos de corrosión no son homogéneos, permiten el paso de los agentes agresivos o componentes ácidos del crudo, los cuales penetran en entre las escamas y reacciona con el sustrato metálico directamente, aumentando así la velocidad de corrosión [5] [6].

También es posible observar en los resultados de las velocidades de corrosión, que el acero expuesto al crudo con bajo TAN y alto porcentaje de azufre a elevadas temperaturas, presenta un alto grado de deterioro, asociándose este comportamiento a un mecanismo de corrosión por formación de H<sub>2</sub>S.

#### **5.4. ANÁLISIS DE LAS VARIABLES POR MEDIO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR GRAVIMETRÍA**

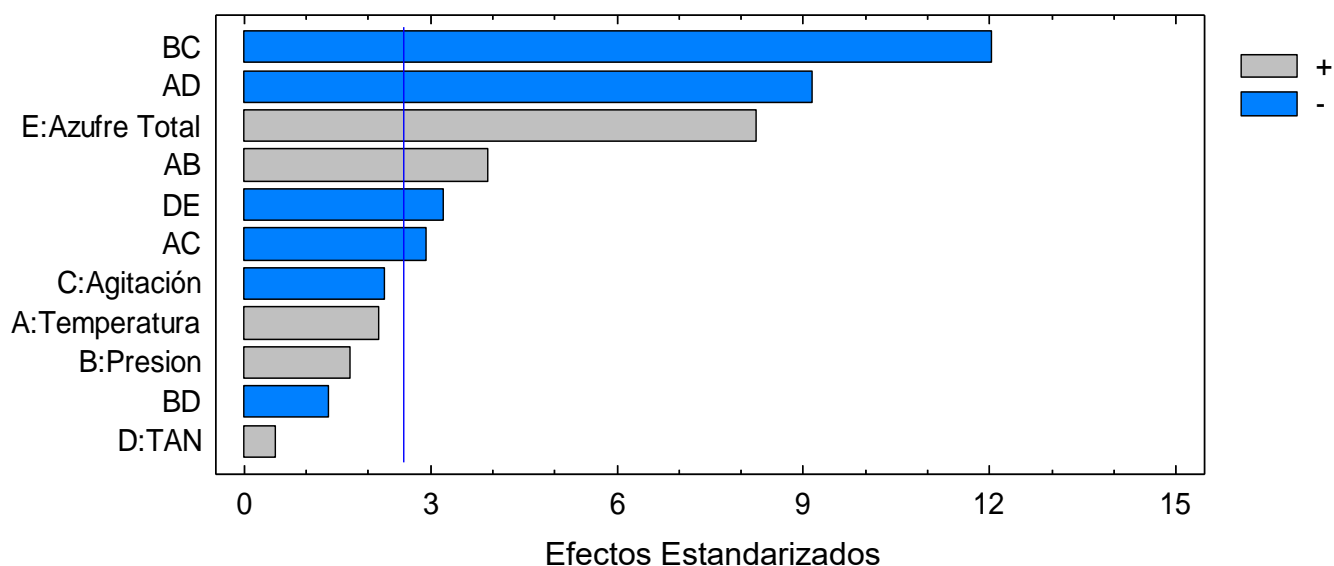
Acorde a los resultados obtenidos anteriormente, se realizó un análisis estadístico según el diseño de experimentos planteado en la metodología. En la figura 20, el diagrama de Pareto permite comparar de forma gráfica las variables independientes

---

<sup>2</sup> Descomposición de compuestos orgánicos a elevadas temperaturas.

y de igual manera las interacciones más influyentes en el proceso corrosivo en el sistema trabajado. Se puede observar en el diagrama de Pareto que la variable independiente más influyente en el deterioro del acero P110 es el contenido de azufre total presente en el crudo, pues teniendo en cuenta el análisis estadístico, al aumentar el contenido de azufre este favorece la corrosión del acero, mientras que las demás variables independientes tienen menor relevancia.

Figura 20. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión



Fuente: Autor

Por el contrario, en las interacciones que se obtuvieron acorde al DE, se encontró que las más influyentes en la corrosión bajo las condiciones trabajadas, son la combinación entre la presión y la agitación, así como también la temperatura y la acidez, pues al aumentar estas interacciones la corrosión no es tan agresiva.

En la tabla 10, se muestra la variabilidad de la corrosión respecto a los factores analizados y sus interacciones, en el cual el azufre total del crudo, así como las interacciones entre las variables de la presión - agitación y TAN - temperatura; presentan valores P menores de 0,05 lo que indica que son significativos los resultados y que representan un nivel de confianza del 95%.

Tabla 10. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión del acero P110.

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-Relación	P-Valor
<b>A:Temperatura</b>	64,56	1	64,5612	3,69	0,195
<b>B:Presion</b>	40,01	1	40,0056	2,29	0,270
<b>C:RPM</b>	71,40	1	71,4025	4,08	0,181
<b>D:TAN</b>	3,69	1	3,6864	0,21	0,691
<b>E:Azufre</b>	937,28	1	937,278	53,54	<b>0,018</b>
<b>AB</b>	212,14	1	212,139	12,12	0,074
<b>AC</b>	119,03	1	119,028	6,80	0,121
<b>AD</b>	1150,57	1	1150,57	65,73	<b>0,015</b>
<b>AE</b>	15,02	1	15,0156	0,86	0,452
<b>BC</b>	1995,41	1	1995,41	113,99	<b>0,009</b>
<b>BD</b>	25,91	1	25,9081	1,48	0,348
<b>BE</b>	2,03	1	2,03063	0,12	0,766
<b>CD</b>	16,77	1	16,769	0,96	0,431
<b>DE</b>	141,85	1	141,848	8,10	0,104
<b>Total error</b>	35,01	2	17,5052		
<b>Total (corr.)</b>	4830,66	16			

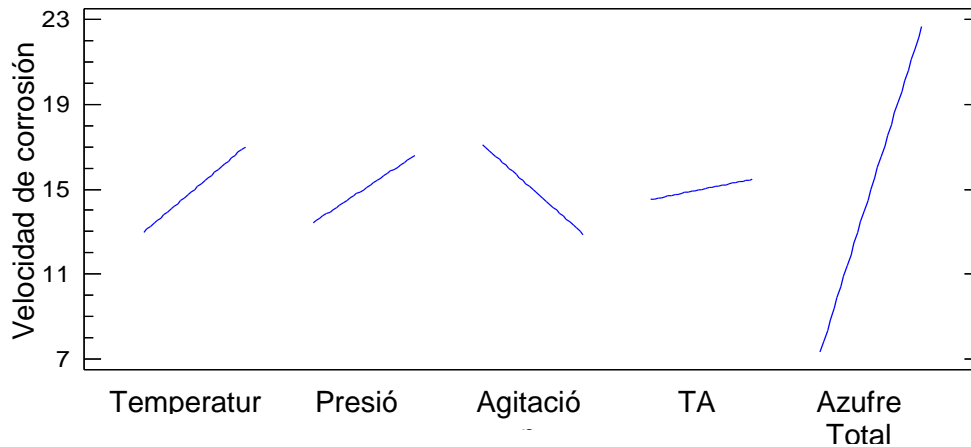
Fuente: Autor

- R-squared = 99,2752%
- R-squared (adjusted for d.f.) = 94,202%
- Standard Error of Est. = 4,18
- Mean absolute error = 0,668651

El Valor de R-Cuadrado, da un indicio de que el modelo que se ha propuesto en la metodología simula un 99,28% de variabilidad respecto a los resultados obtenidos.

En el diagrama de efectos principales (figura 21), se observa lo analizado anteriormente, en donde la corrosión aumenta de forma lineal y significativamente con el incremento del azufre total presente en el crudo, al igual que con la temperatura, la presión y la acidez (TAN) del crudo pero en menor proporción. Caso contrario sucede con la agitación, pues con el aumento de este la velocidad de corrosión disminuye.

Figura 21. Interacción de las variables del diseño de experimentos.



Fuente: Autor

Finalmente y teniendo en cuenta los resultados y el análisis que se realizó, se propuso un modelo estadístico que describe la relación entre la velocidad de corrosión y las variables trabajadas en el proyecto, a tiempo constante. Dicha relación se puede ver en la ecuación 18:

$$\begin{aligned}
 V_{corr} = & 14.9935 + 2.00875xT + 1.58125xP - 2.1125xA + 0.48(TAN) \\
 & + 7.65375(\%S) + 3.64125xTxP - 2.7275xTxA - 8.48Tx(TAN) \\
 & - 11.1675xPxA - 1.2725Px(TAN) - 2.9775(TAN)(\%S)
 \end{aligned} \quad (18)$$

En donde  $T$  es la temperatura,  $P$  es la presión y  $A$  es la agitación; y los valores de las variables se especifican según las unidades trabajadas.

## 5.5. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

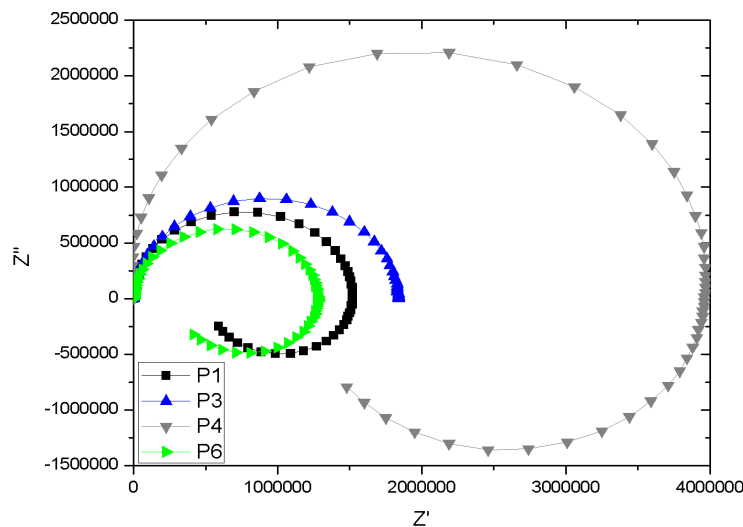
Con ayuda de EIS se hizo un análisis de los productos de corrosión formados en la superficie del acero API P110. Inicialmente y antes de realizar las mediciones de EIS, se llevaron a cabo pruebas de potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), con un tiempo de duración de 3600 segundos aproximadamente, con el fin de estabilizar el sistema e igualar las condiciones en todas las muestras ensayadas antes de llevar a cabo los ensayos de impedancia.

Para mayor comodidad y poder visualizar más fácilmente los resultados de EIS, el análisis de impedancia se realizó con los diagramas obtenidos por simulación con

circuitos equivalentes a partir de los resultados experimentales, los cuales fueron determinados con el software Zview/Zplot versión 3.1c. Dichas simulaciones presentaron un porcentaje de error (%) no mayor al 10% en cada uno de los componentes del circuito y presentaron valores de chi- squared menores a  $1 \times 10^{-3}$  (Ver anexo A, en el cual se pueden ver las curvas experimentales y simuladas de Nyquist de las pruebas realizadas).

En la figura 22, se pueden observar las curvas de Nyquist para la prueba P1 (prueba realizada a 190°C, 1300 psi, 50 rpm, en un crudo con TAN de 6.84 g KOH/g<sub>crudo</sub> y azufre total de 0.5%) y la prueba P3 (190°C, 1300 psi, 150 rpm, TAN 2.28 g KOH/g<sub>crudo</sub> y azufre de 0,5%), los cuales exhiben una disminución del diámetro de los domos capacitivos indicando una disminución de la velocidad de corrosión, debido principalmente a la disminución de la acidez del crudo. Además según el comportamiento de las curvas de Nyquist, no se evidencia la formación de una capa estable en la superficie de la muestra (ya que solo se evidencia la formación de un semicírculo). En la prueba P1, la acidez del crudo (TAN de 6,84 g KOH/g<sub>crudo</sub>) y la temperatura trabajada ayudan a disolver los productos de corrosión formados, esto se evidencia en el lazo inductivo que se puede apreciar a bajas frecuencias, atribuido a la absorción de especias o la disolución del producto de reacción formado en la superficie metálica.

Figura 22. Curva de Nyquist: Pruebas P1, P3, P4 y P6.



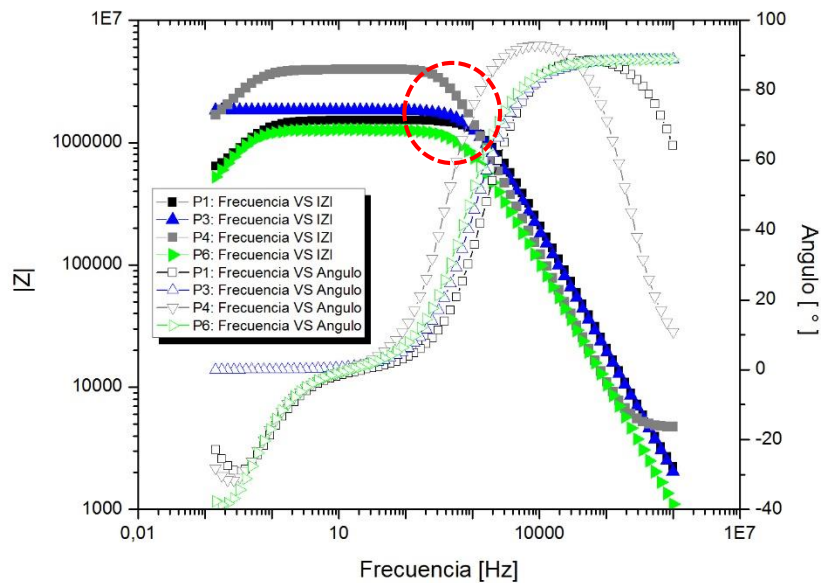
Fuente: Autor

La prueba P4 (190°C, 1300 psi, 150°C, TAN de 6.84 g KOH/g<sub>crudo</sub>, y azufre de 1.5%) y la prueba P6 (190°C, 1700 psi, 50 rpm, TAN de 2.28 g KOH/g<sub>crudo</sub> y azufre de 1.5%) presentaron altas velocidad de corrosión (determinado por gravimetría) pues el acero P110 está expuesto a la solución más agresiva, lo cual favorece el deterioro del acero, ya que la corrosión estará beneficiada por la influencia que tiene los agentes corrosivos asociados a la acidez y al azufre del crudo, presentando corrosión por ácido nafténico y corrosión por H<sub>2</sub>S. A su vez la presencia de un lazo inductivo (ver figura 22) indica la absorción de especies en el crudo, es decir, un desprendimiento y disolución de algunos productos de corrosión en el crudo [38] [39].

En la figura 23, en las curvas de bode Frecuencia VS IZI, se pueden ver los valores de la impedancia de las pruebas P1 y P3, los cuales son de magnitudes similares en casi todas las frecuencias trabajadas pero con una diferencia a bajas frecuencias, pues el módulo de la impedancia de la prueba P1, disminuye por efecto de la reabsorción y disolución de las especies formadas en las reacciones químicas entre las especies corrosivas del crudo y el acero.

Adicionalmente, se puede apreciar una sola constante de tiempo (cambio de pendiente) a frecuencias intermedias, evidenciando la interacción entre la solución (crudo) con el metal base. Por otra parte en las figuras de Frecuencia VS ángulo, a altas frecuencias se evidencia un ángulo de fase alrededor de 80°, lo cual se atribuye a las características eléctricas propias de la solución de trabajo.

Figura 23. Curvas de Bode: Pruebas P1, P3, P4 y P6.

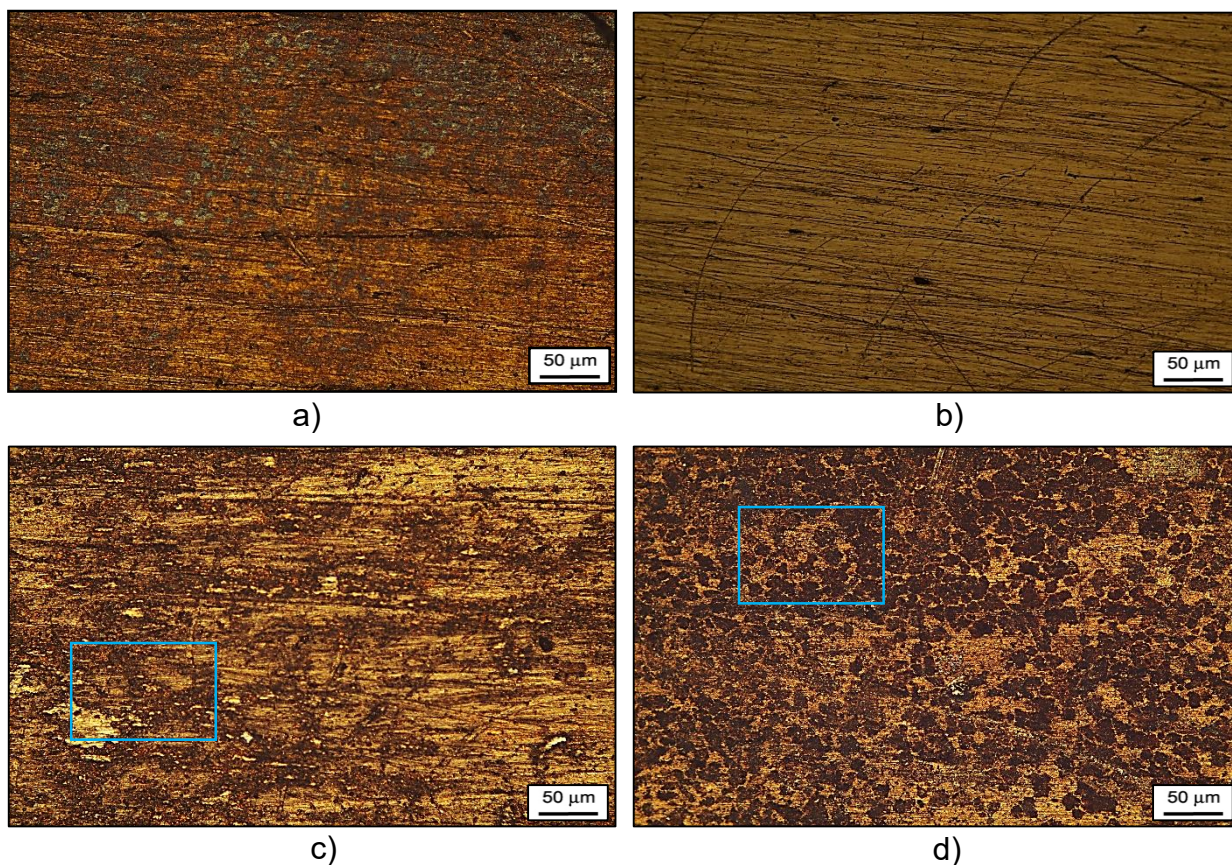


Fuente: Autor

Al igual que las curvas de bode, frecuencia VS IZI, de las pruebas P1, las curvas obtenidas para las pruebas P4 y P6 (ver Figura 23) presentan una constante de tiempo a frecuencias intermedias, indicando reacciones químicas de la doble capa electroquímica en la interface asociada al acero/Crudo.

El daño superficial observado por microscopia óptica de las probetas ensayadas de las pruebas P1, P3, P4 y P6; se pueden ver en la figura 24, en la cual se puede corroborar la información obtenida en las curvas de EIS, ya que en el caso de las pruebas P1 y P3 no se observa daño significativo en la superficie de la muestra, por el contrario las probetas P4 y P6 presentan un daño superficial más representativo.

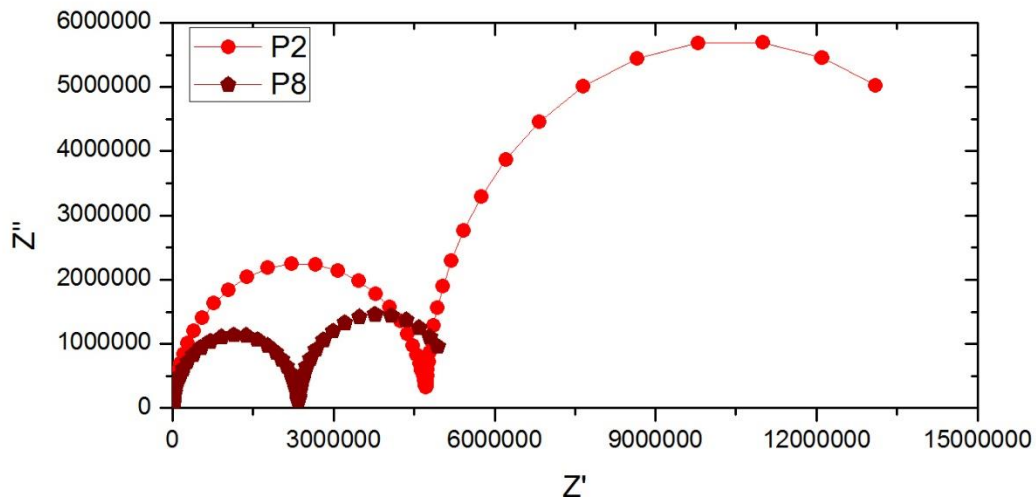
Figura 24. Micrografía 10X de las pruebas: a) P1, b) P3, c) P4 y d) P6.



Fuente: Autor

En la figura 25, se puede observar que a condiciones de las pruebas P2 (temperatura de 190°C, una presión de 1300 psi a 50 rpm, TAN de 2.28 g KOH/g crudo y un contenido de azufre de 1.5%) y la P8 (temperatura de 190°C, una presión de 1700 psi a 150 rpm, TAN de 2.28 g KOH/g crudo y azufre de 1.5%) se presentaron velocidades de corrosión pequeñas. Como es evidente en la curva de Nyquist, existe la formación de dos domos bien definidos, lo cual se atribuye a la formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica como consecuencia del aumento en la cantidad de azufre en el crudo, lo cual dificulta el paso de las especies agresivas del crudo a esas temperaturas y que dichas especies reaccionen con el material activo [40].

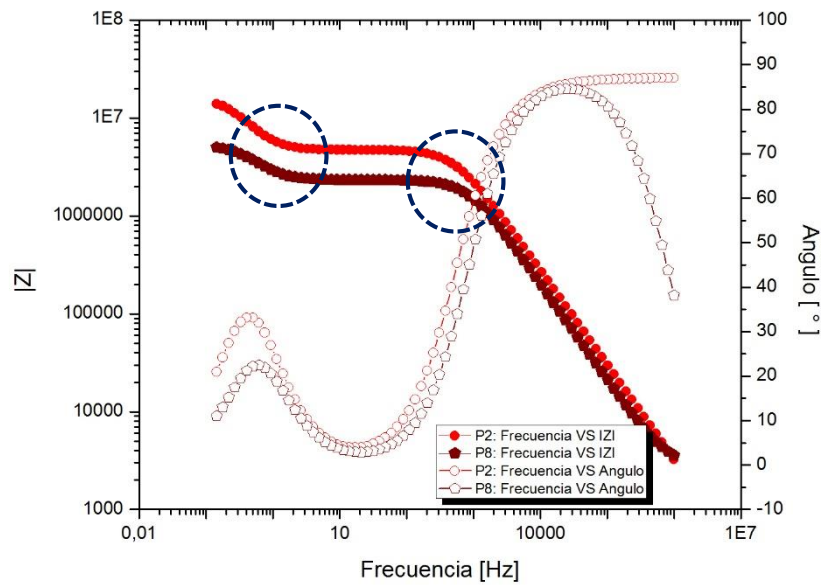
Figura 25. Curva Nyquist: Prueba P2 y P8.



Fuente: Autor

Adicionalmente, en las curva de bode de frecuencia vs  $|Z|$  (ver figura 26), se pueden evidenciar dos constantes de tiempo, la cual a altas frecuencias está asociada a la interferencia ocasionada por las reacciones químicas que se llevan a cabo en la superficie de la muestra, generando productos de corrosión y las otras a bajas frecuencias, atribuidas a la contribuciones eléctricas en la interface entre la superficie del acero y los productos de reacción. Con la adición de azufre se favorece la formación de  $\text{FeS}$  sobre la superficie del acero P110, por efecto de reacciones químicas entre el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{Fe}$ .

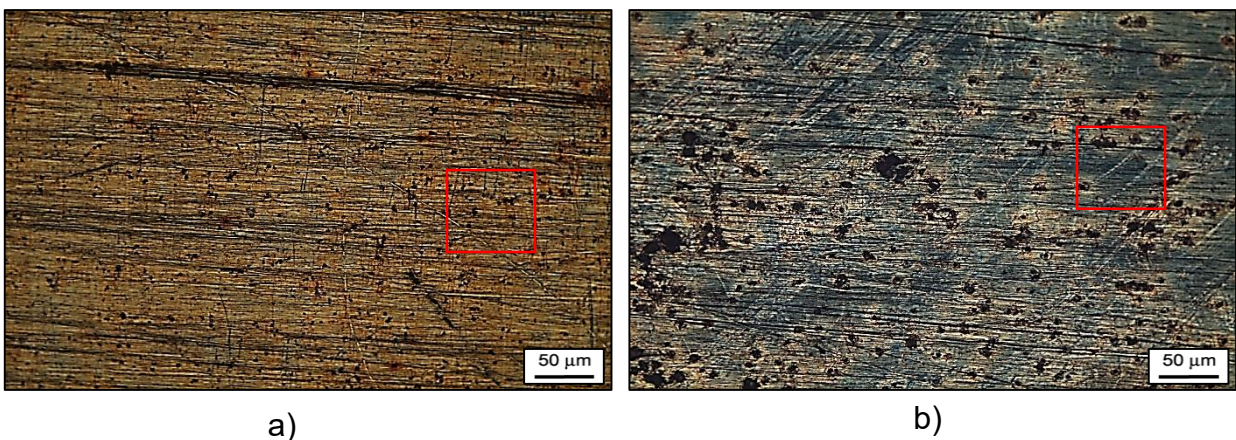
Figura 26. Curvas de Bode: Pruebas P2 y P8.



Fuente: Autor

En las micrografías de las pruebas P2 y P8 (Ver figura 27) se puede observar la formación y depósito de productos de corrosión sobre la superficie metálica, los cuales se pueden atribuir al depósito de óxidos de hierro y Sulfuro de hierro, como consecuencia de las reacciones químicas que se dan por la influencia del azufre presente en el crudo en la formación de  $H_2S$  y  $FeS$ .

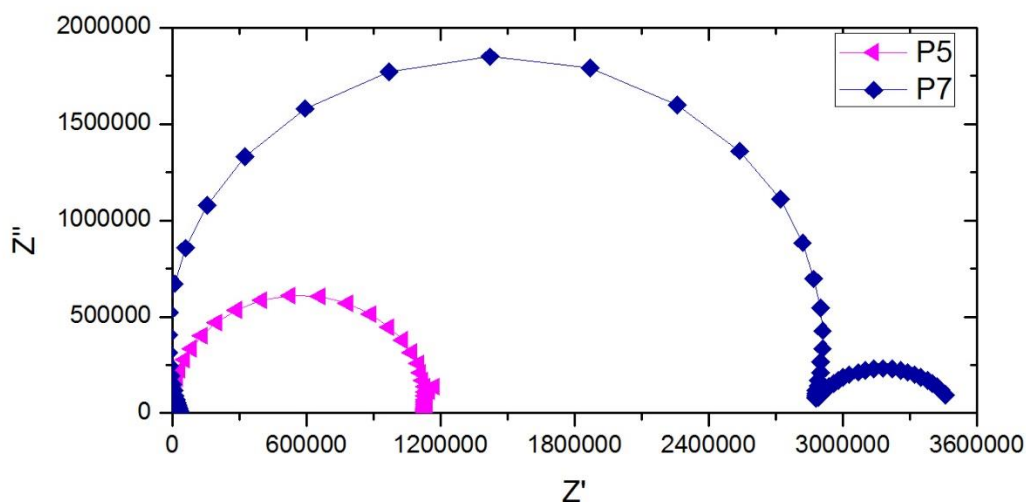
Figura 27. Micrografía 10X de las pruebas: a) P2 y b) P8.



Fuente: Autor

En los resultados de EIS para las pruebas P5 (temperatura de 190°C, una presión de 1700 psi a 50 rpm, TAN de 2.28 g KOH/g crudo y un contenido de azufre de 0.5%) y la prueba P7 (temperatura de 190°C, una presión de 1700 psi a 150 rpm, TAN de 6.84 g KOH/g crudo y un contenido de azufre de 0.5%) (Ver figura 28) es evidente la formación de un gran domo capacitivo a altas frecuencias, indicando la formación de productos estables sobre la superficie del acero.

Figura 28. Curva de Nyquist: Pruebas P5 y P7

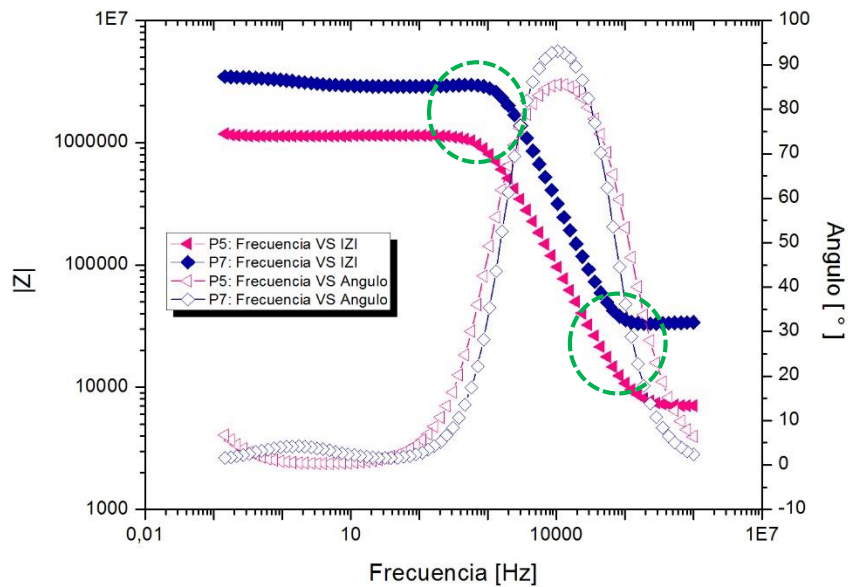


Fuente: Autor

La prueba P7 presenta un mayor diámetro del domo capacitivo, lo cual se puede atribuir a la formación de una capa más estable de productos sobre la superficie, a pesar de que el TAN en esa prueba es alto, pero debido a que se trabajó a los valores más altos de agitación, esta favorece la difusión por movimiento de crudo, renovando los reactivos que interaccionan con el material en la superficie favoreciendo la formación de una capa estable.

En la figura 29, al igual que las curvas de bode anteriores, se presentan dos constantes de tiempo, pero en el caso de las pruebas P5 y P7 se presenta una a valores más altos de frecuencia, lo que se traduce en una capa más estable.

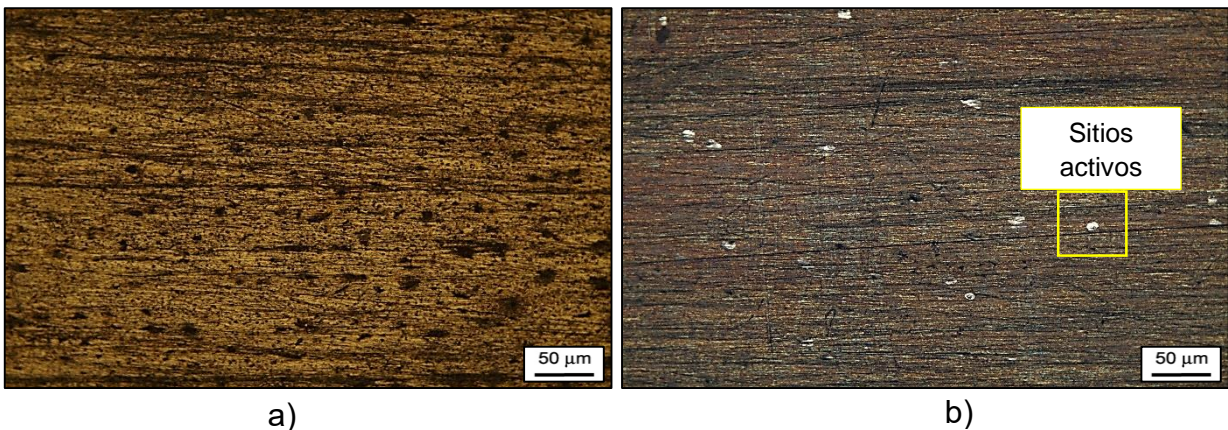
Figura 29. Curvas de Bode: Pruebas P5 y P7.



Fuente: Autor

Como se vio en las curvas de EIS, para las pruebas P5 y P7, se habló de formación de productos sobre la superficie metálica, pero en el caso de la prueba P7, ese producto es más evidente (Ver figura 30) pues se ve pequeñas zonas de material expuesto en la superficie del acero P110, dejando poco sitios activos para que ocurran las reacciones de corrosión.

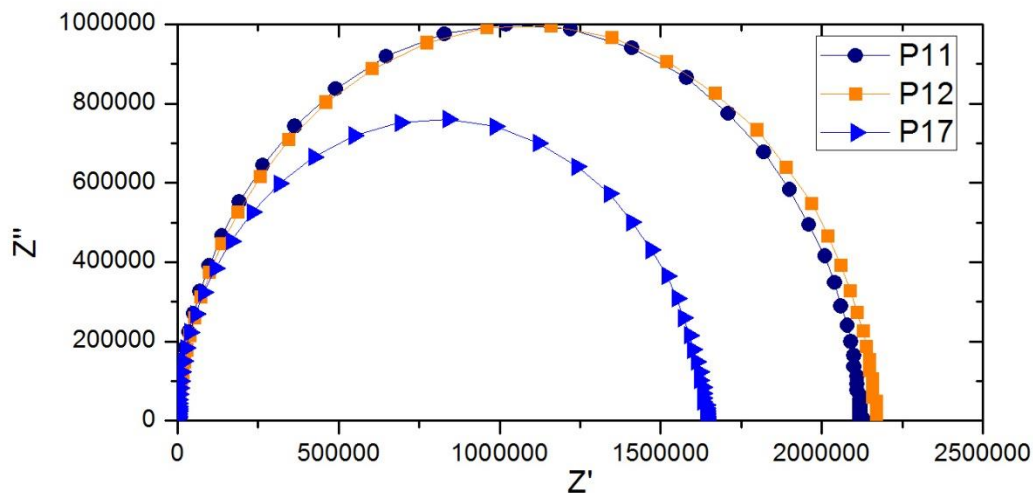
Figura 30. Micrografía 10X de las pruebas: a) P5 y b) P7.



Fuente: Autor

Para las pruebas realizadas a 250°C, se puede apreciar que en la figura 31, los resultados obtenidos para las pruebas P11 (temperatura de 250°C, una presión de 1300 psi a 50 rpm, TAN de 6.84 g KOH/g crudo y un contenido de azufre de 1.5%), P12 (temperatura de 250°C, una presión de 1300 psi a 150 rpm, TAN de 2.28 g KOH/g crudo y un contenido de azufre de 1.5%) y P17 (temperatura de 250°C, una presión de 1700 psi a 150 rpm, TAN de 6.84 g KOH/g crudo y un contenido de azufre de 1.5%) presentan un comportamiento en la curva de Nyquist muy similar, al igual que en las curvas de bode (Ver figura 32), tanto para las curvas de frecuencia VS IZI, como para las curvas de frecuencia VS ángulo.

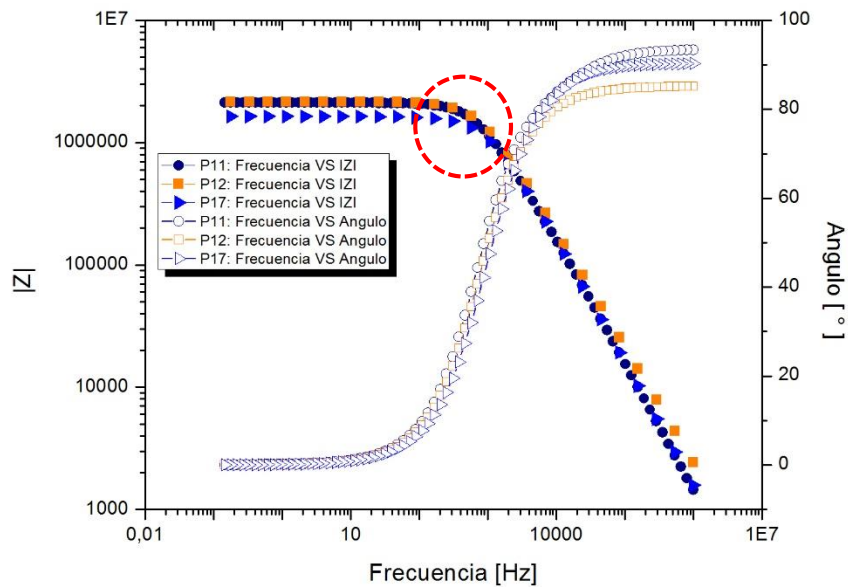
Figura 31. Curva de Nyquist: Pruebas P11, P12 y P17



Fuente: Autor

Las curvas presentaron un comportamiento capacitivo de un solo domo, lo cual indica que a pesar de que se realizaron las pruebas con el crudo con alto contenido de azufre, no se presentó la formación de productos con alta estabilidad en la superficie con propiedades eléctricas representativas. En el caso de las pruebas P11 y P17, existe una sinergia entre las reacciones químicas que dominan el proceso de corrosión, tanto en la formación de productos de corrosión como en la disolución por efecto de la acidez, lo cual no permite evidenciar formación alguna de capa superficial. Para el caso de la prueba P12 el valor de TAN fue bajo, por lo tanto la corrosión del material está controlado por la corrosión por H<sub>2</sub>S.

Figura 32. Curvas de Bode: Pruebas P11, P12 y P17.



Fuente: Autor

Como se mencionó antes, la influencia del azufre en la corrosión es significativa en las condiciones trabajadas, como se puede ver en las figuras 33, pues se evidencia la formación de productos de corrosión por efecto del daño por  $H_2S$ , pero esos productos de corrosión no disminuyen el área activa del acero, permitiendo que el crudo continúe reaccionando con este, presentando una velocidad de deterioro relativamente alta.

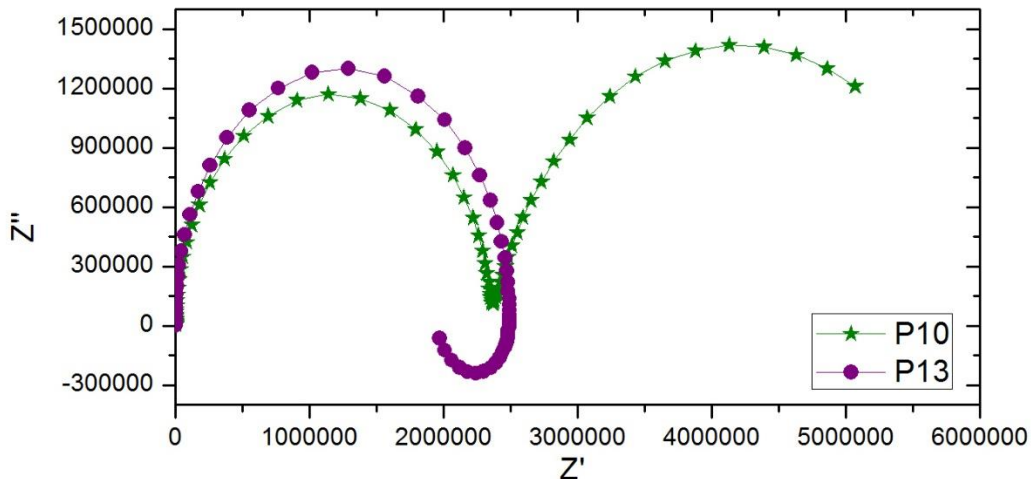
Figura 33. Micrografía 10X de la prueba: P12.



Fuente: Autor

Las curvas de las pruebas P10 (temperatura de 250°C, una presión de 1300 psi a 50 rpm, TAN de 2.28 g KOH/g crudo y un contenido de azufre de 0.5%) y la prueba P13 (temperatura de 250°C, una presión de 1300 psi a 150 rpm, TAN de 6,84 g KOH/g crudo y un contenido de azufre de 0.5%) se puede ver en la figura 34.

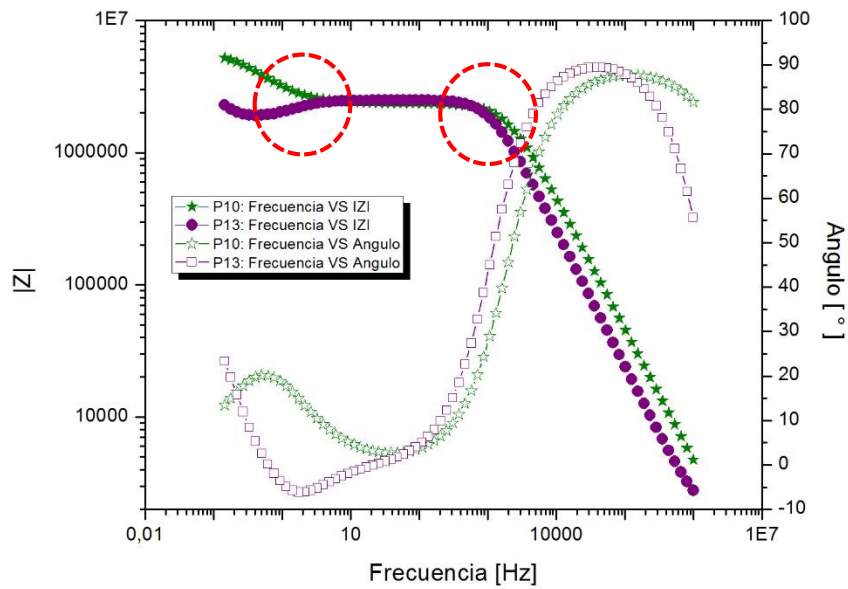
Figura 34. Curva de Nyquist: Pruebas P10.



Fuente: Autor

La prueba P13 presentó un lazo inductivo de disolución de productos en la solución trabajada [41]. A diferencia de la prueba P10, en el cual se ven dos domos que están asociados a la formación y/o depósito de productos de corrosión sobre el material. En las curvas de Bode (Figura 35), las curvas de Frecuencia vs IZI, presentan una constante de tiempo a frecuencias intermedias, asociados a la interacción entre el crudo y la superficie metálica, pero en el caso de la prueba P10, es la interacción entre el crudo y el material depositado; y otra a baja frecuencia equivalente a las reacciones químicas en la doble capa electroquímica sobre la superficie del acero [40].

Figura 35. Curvas de Bode: Pruebas P10 y P13.



Fuente: Autor

En el análisis por microscopía de la muestra resultante de la prueba P13 (figura 36) se puede apreciar un daño superficial causado por la disolución de material por efecto de la agresividad del crudo en las condiciones trabajadas.

Figura 36. Micrografía 10X de la prueba: P13.

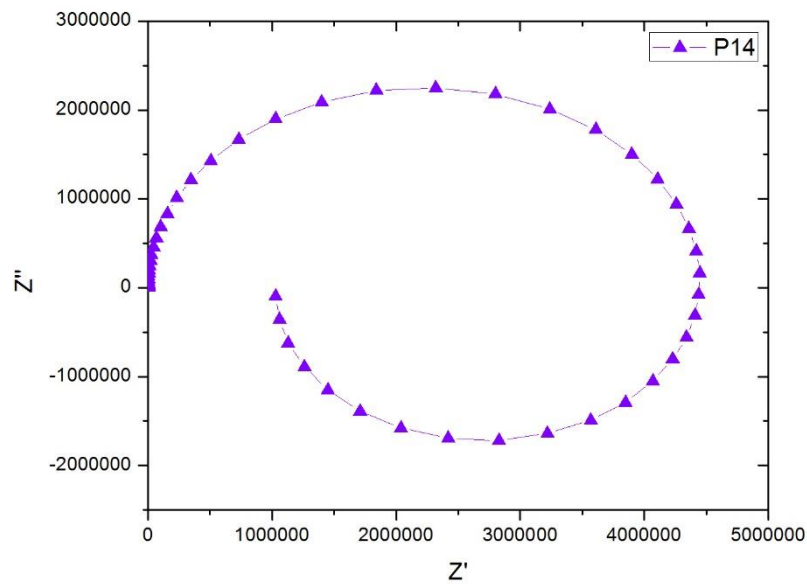


Fuente: Autor

En comparación con los resultados anteriores y lo obtenido en la prueba P14 (Figura 37), la cual presentó una velocidad de corrosión elevada, se evidenció un lazo

inductivo en la curva de Nyquist, asociado a reacciones químicas de reabsorción de los productos de corrosión formados en las condiciones trabajadas, en la interface FeS/Acero, pues la temperatura favorece a un aumento en la cinética de reacción por efecto de la energía térmica presente. Adicionalmente, las altas presiones hacen que parte de los compuestos ácidos del crudo no cambien de estado o no se evaporen, permitiendo así una mayor cinética de reacción debido a que hay mayor tiempo de permanencia de los agentes corrosivos en el crudo.

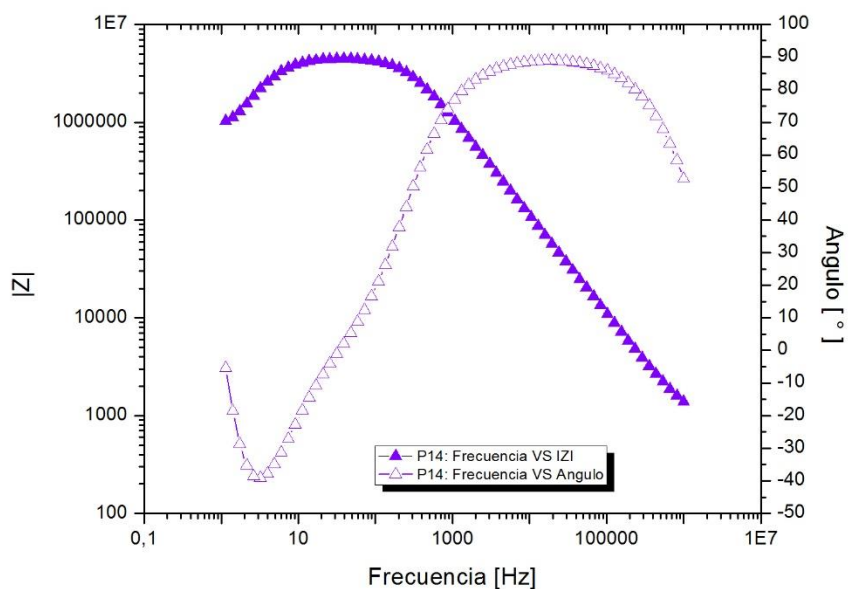
Figura 37. Curva de Nyquist: Pruebas P14



**Fuente:** Autor

En las curvas de bode se ve la presencia de un cambio de pendiente en la figura de Frecuencia VS IZI (Figura 38), confirmando la idea de la disolución del material en el crudo por efecto de la agresividad del medio

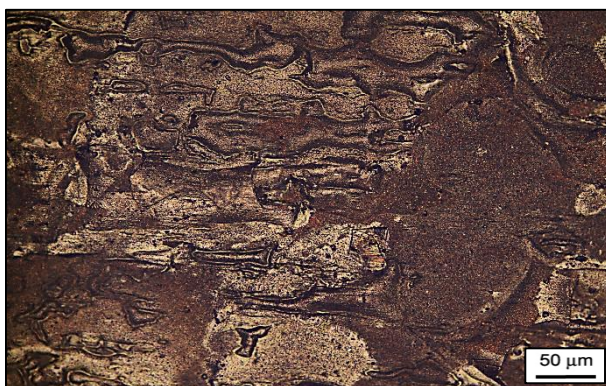
Figura 38. Curvas de Bode: Pruebas P14.



Fuente: Autor

Acorde a lo observado en las curvas de EIS y por microscopia óptica (ver figura 39), se puede apreciar un gran daño superficial del acero, confirmando lo obtenido por esta técnica electroquímica.

Figura 39. Micrografía 10X de la prueba: P14.

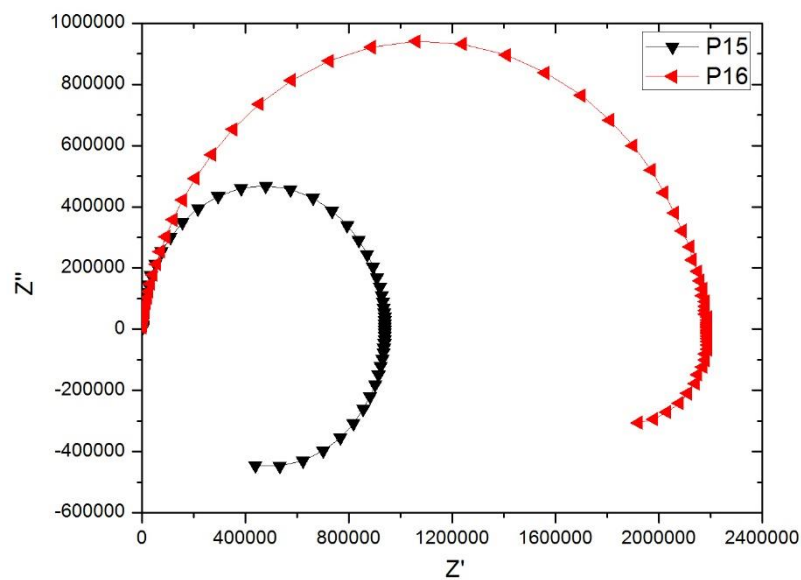


Fuente: Autor

Al igual que algunas curvas anteriormente mencionadas, las pruebas P15 (temperatura de 250°C, una presión de 1700 psi a 50 rpm, TAN de 6.84 g KOH/g

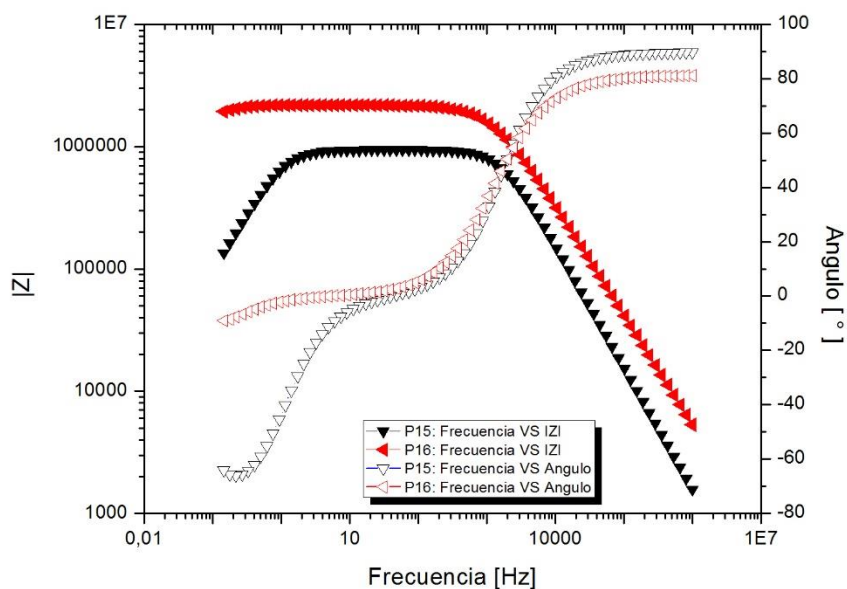
crudo y un contenido de azufre de 0.5%) y la P16 (temperatura de 250°C, una presión de 1700 psi a 150 rpm, TAN de 2.28 g KOH/g crudo y un contenido de azufre de 0.5%) presentaron un comportamiento con lazo inductivo (Ver figura 40 y figura 41) debió a que a estas condiciones de temperatura y acidez, se favorece a los procesos de adsorción de especies por efecto de la acidez y los compuestos ácidos del crudo que reaccionen con el hierro.

Figura 40. Curva de Nyquist: Pruebas P15 y P16



Fuente: Autor

Figura 41 Curvas de Bode: Pruebas P15 y P16.



Fuente: Autor

## 5.6. ANÁLISIS DE EIS POR CIRCUITOS EQUIVALENTES

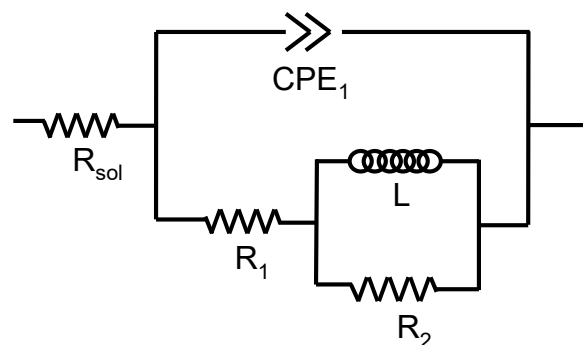
Mediante simulaciones por circuitos equivalentes de las curvas EIS, se evaluó las propiedades eléctricas de las distintas interfaces existentes en los sistemas obtenidos en las pruebas de laboratorio, dichas interfaces pueden ser Crudo/Producto de corrosión, productos de corrosión/acero y/o Crudo/acero. Finalmente se ajustó y simuló los datos experimentales con el software Zview versión 3.1c.

Para la construcción y simulación de los diferentes circuitos eléctricos propuestos en la presente investigación se tuvo la necesidad de usar algunos componentes tales como: Resistencias (R), inductancias (L) y elementos complejos como los elementos de fase constante (CPE).

Con base en el análisis realizado anteriormente, se generaron circuitos equivalentes que representan los diagramas de Nyquist y Bode, tomando como base los resultados experimentales obtenidos previamente.

En la figura 42, se representa el circuito equivalente propuesto que simula los resultados obtenidos para las pruebas P1, P4, P6, P13, P14, P15 y P16. Este circuito equivalente que simuló los espectros de espectroscopia de impedancia electroquímica evidencia la formación del componente inductivo (L), asociado a la adsorción de especies en la superficie metálica por efecto de las reacciones químicas que se llevan a cabo en la doble capa electroquímica. Los valores de los componentes eléctricos que se obtuvieron en la simulación equivalen a la  $R_{sol}$ , la cual está asociada a la resistencia eléctrica que presenta el crudo a las condiciones trabajadas, el  $CPE_1$  es el equivalente a las propiedades eléctricas del acero P110, el cual hace referencia a las propiedades capacitivas y resistivas ( $R_1$ ) del material base [38] [41].

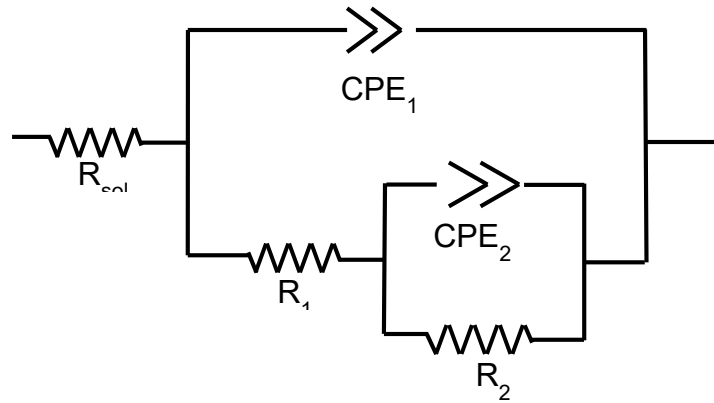
Figura 42. Circuito Equivalente I, usado para simular las pruebas P1, P4, P6, P13, P14, P15 y P16.



Fuente: Autor

El circuito de la figura 43, representa al circuito que simula las pruebas P2, P5, P7, P8, P9, P10 y P17, este circuito a diferencia del circuito equivalente anterior, evidencia la formación de algún tipo de película formada por los productos de corrosión sobre el acero P110, por lo tanto se usó un elemento de fase adicional ( $CPE_2$ ). Para este circuito, el  $CPE_1$  y la  $R_1$ , están asociadas a las propiedades eléctricas que aportan los productos de corrosión formados y la resistencia a la transferencia de carga que estos presentan al paso de los iones corrosivos por la capa formada. Y la  $CPE_2$  y la  $R_2$  a la capacitancia y resistencia del acero P110.

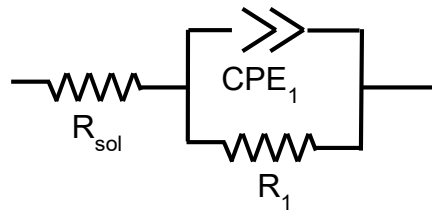
Figura 43. Circuito Equivalente II, usado para simular las pruebas P2, P5, P7, P8, P9, P10 y P17.



Fuente: Autor

En el circuito propuesto para las pruebas P3 y P12 (Ver figura 44), en el cual solo se tuvo la necesidad de utilizar un circuito simple con 3 componentes, una  $R_{sol}$ , equivalente a la resistencia del crudo, y el  $CPE_1$  y  $R_1$ , cuyos valores representan las propiedades eléctricas del acero P110 [42].

Figura 44. Circuito Equivalente III, usado para simular las pruebas P3 y P12.



Fuente: Autor

En la tabla 11, se especifica los datos simulados, en el cual se pueden observar las propiedades eléctricas obtenidas para los diferentes componentes usados en los 3 circuitos propuestos.

Tabla 11. Resultados de la simulación de los circuitos equivalentes para cada prueba

Prueba	Rsol	CPE 1		R1	CPE 2		L	R2
		P	T		P	T		
P1	1,04E+03	5,98E-11	0,842	5,23E+05	---	---	2,93E+05	9,96E+05
P2	2,06E-04	8,18E-11	0,792	4,74E+06	5,79E-08	0,83	---	1,13E+07
P3	1,48E-04	9,45E-11	0,813	1,84E+06	---	---	---	---
P4	4,78E+03	5,35E-11	0,901	1,22E+06	---	---	9,66E+05	2,72E+06
P5	7,07E+03	8,97E-11	0,876	1,13E+06	8,21E-06	0,79	---	3,06E+05
P6	1,46E-04	1,75E-10	0,812	2,96E+05	---	---	4,02E+05	9,80E+05
P7	3,42E+04	7,20E-12	0,997	2,82E+06	2,82E-07	0,60	---	9,59E+05
P8	2,76E+03	9,25E-11	0,809	2,34E+06	1,38E-07	0,82	---	2,96E+06
P9	5,92E+02	1,20E-10	0,824	5,05E+06	3,33E-08	0,77	---	2,56E+06
P10	6,44E+02	3,66E-11	0,820	2,35E+06	1,54E-07	0,66	---	3,71E+06
P11	1,03E-01	5,97E-11	0,864	5,70E+05	2,97E-10	0,63	---	1,56E+06
P12	4,28E-02	1,50E-10	0,772	2,17E+06	---	---	---	---
P13	1,61E+03	1,33E-10	0,851	2,04E+06	---	---	2,22E+04	4,74E+05
P14	6,32E+02	1,38E-10	0,827	1,02E+06	---	---	7,82E+04	3,43E+06
P15	8,83E-02	1,04E-10	0,823	4,21E+04	---	---	1,36E+05	8,98E+05
P16	1,82E-03	1,37E-10	0,728	1,58E+06	---	---	7,46E+05	6,16E+05
P17	3,94E-05	9,47E-11	0,829	1,19E+06	2,04E-09	0,57	---	4,51E+05

Fuente: Autor

Se puede observar que todos los valores del CPE<sub>1</sub>-T tienen valores en un rango entre 0.5 y 1, el cual describe la distribución dieléctrica de la doble capa electroquímica a las frecuencias trabajadas. Cuando los valores de CPE<sub>1</sub>-T tienen valores iguales a 0.5 es considerado impedancia de warburg, es decir un control del proceso por difusión, mientras que cuando dicho valor es igual a 1 se considera como un capacitor ideal, por lo tanto el control de todos estos procesos puede estar dado por un control mixto. Para el caso de las pruebas cuyo circuito es el circuito II, indica que el comportamiento eléctrico de la capa de sulfuro de hierro puede ser pasivo, dificultando el paso de los compuestos corrosivos presentes en el crudo que puedan relacionar con el material activo, pero que debido a las condiciones trabajadas, presentan desprendimiento de grandes áreas superficiales, por lo tanto no presentan un buen comportamiento protector [43] [32].

## 5.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS).

Para el análisis de los resultados por SEM, se escogieron unas muestras cuyos resultados obtenidos por gravimetría y electroquímica son representativos y de gran importancia para el proyecto. En las figuras 45 y 46, se presenta una imagen SEM de la superficie de la muestra de acero P110 obtenida en condiciones de la prueba P4, en la cual se puede observar una superficie lisa, constituida principalmente por hierro y la presencia de algunos óxidos que no ejercen una influencia representativa en la mitigación de la velocidad de corrosión, pues en la prueba P4, se presenta una alta velocidad de corrosión, pero debido a que el acero está expuesto a las condiciones más agresivas del crudo cualquier producto de corrosión formado, se disuelve y es removido de la superficie del material. Por lo anterior no se evidencia la formación de una capa pasiva o protectora sobre la muestra.

Figura 45. SEM Prueba P4.

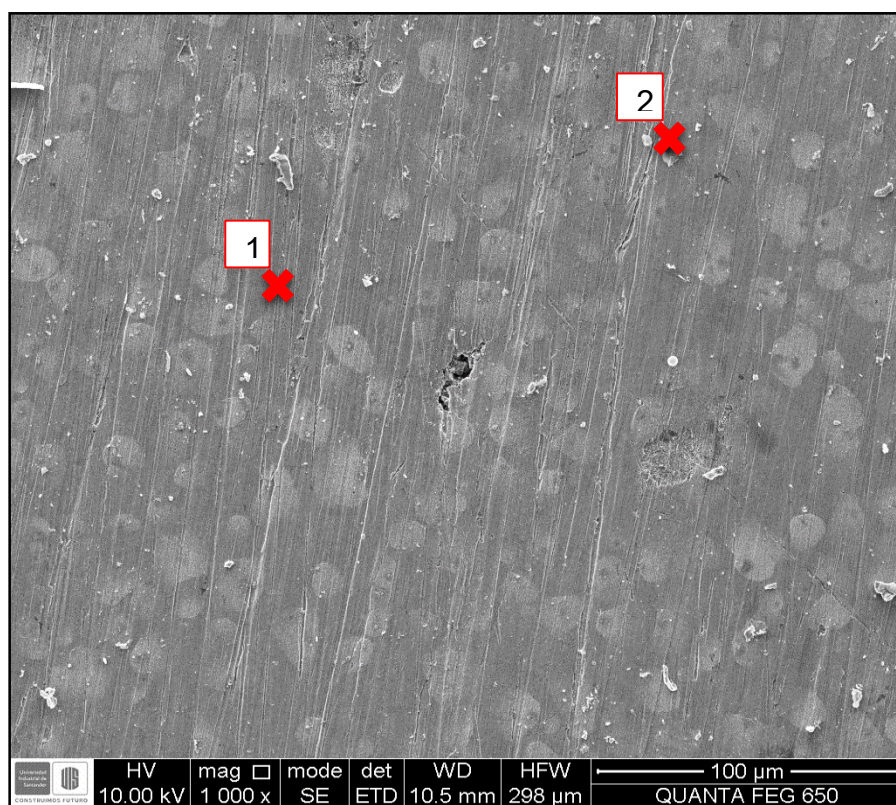
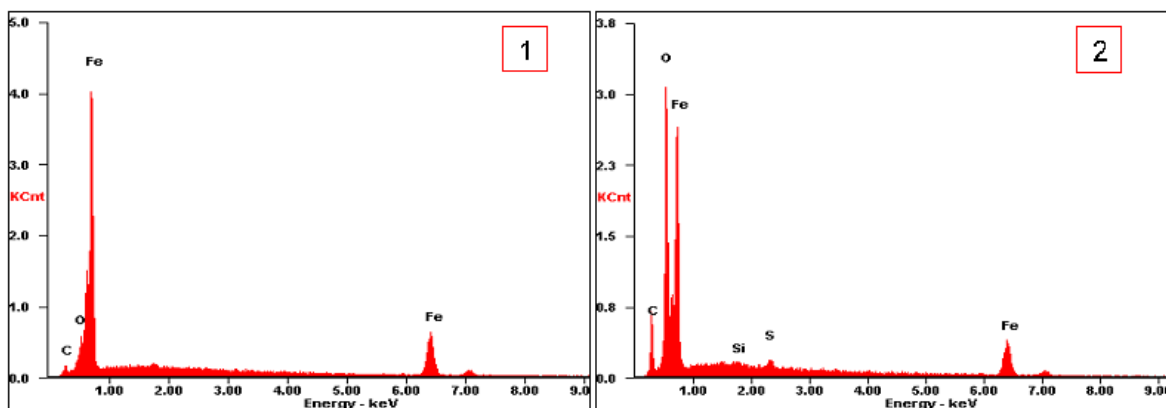


Figura 46. EDS Prueba P4.



Fuente: Autor

Para el caso de la prueba P14, en la cual se presento la mayor velocidad de corrosión (Ver figura 47), se evidencia la presencia de escamas sobre la superficie del material, formadas principalmente como consecuencia de las reacciones químicas que se llevan a cabo en la corrosión por  $H_2S$ , generando compuestos con alto contenido de Fe y S, asociados con la formación de  $FeS$ . Estos productos de corrosión formados no presentan propiedades protectoras, pues las condiciones usadas para los experimentos, es decir, condiciones que se acerquen al procesamiento de crudo, no favorece a la formación de capas estables pasivas que permitan disminuir la velocidad de corrosión, por el contrario favorece la corrosión por efecto del azufre del crudo como principal mecanismo de deterioro del acero [44].

En las figuras 49, se puede apreciar el espesor que pueden tener dichas escamas, los cuales pueden estar alrededor de  $1.5 \mu m$  de espesor, presentando escamas discontinuas y de manera heterogenea sobre la superficie metalica, presentando un comportamiento no pasivo por la gran discontinuidad que esta presenta.

Figura 47. SEM Prueba P14.

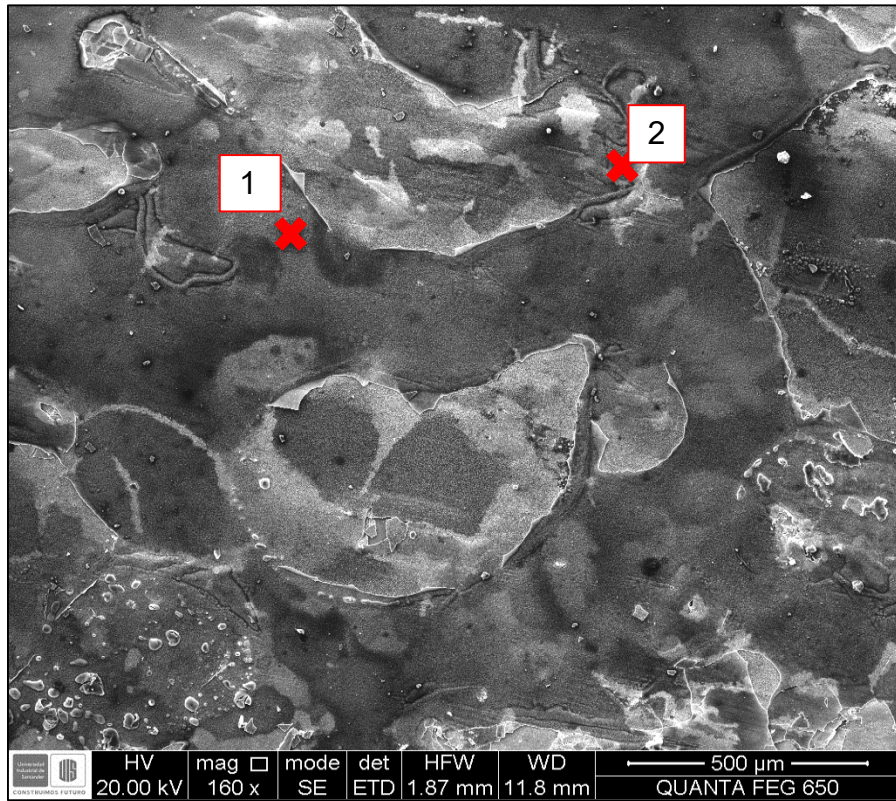


Figura 48. EDS Prueba P14.

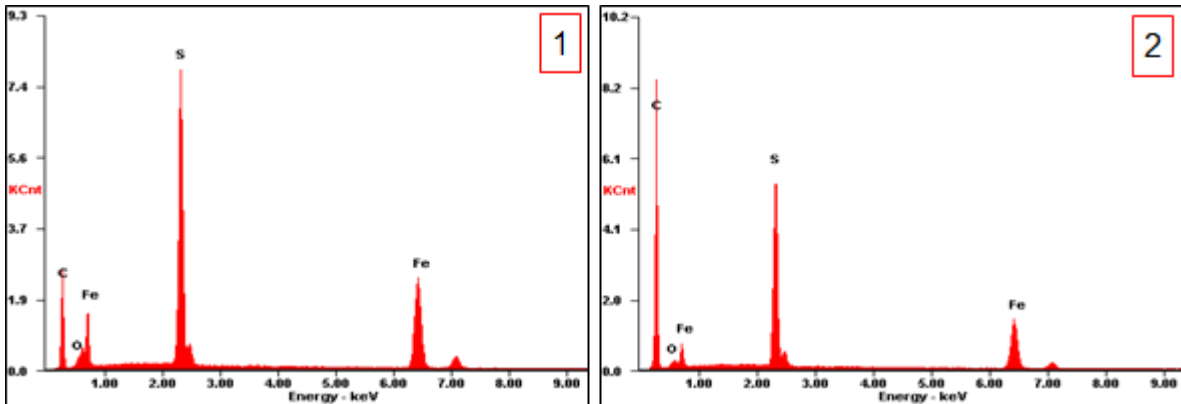
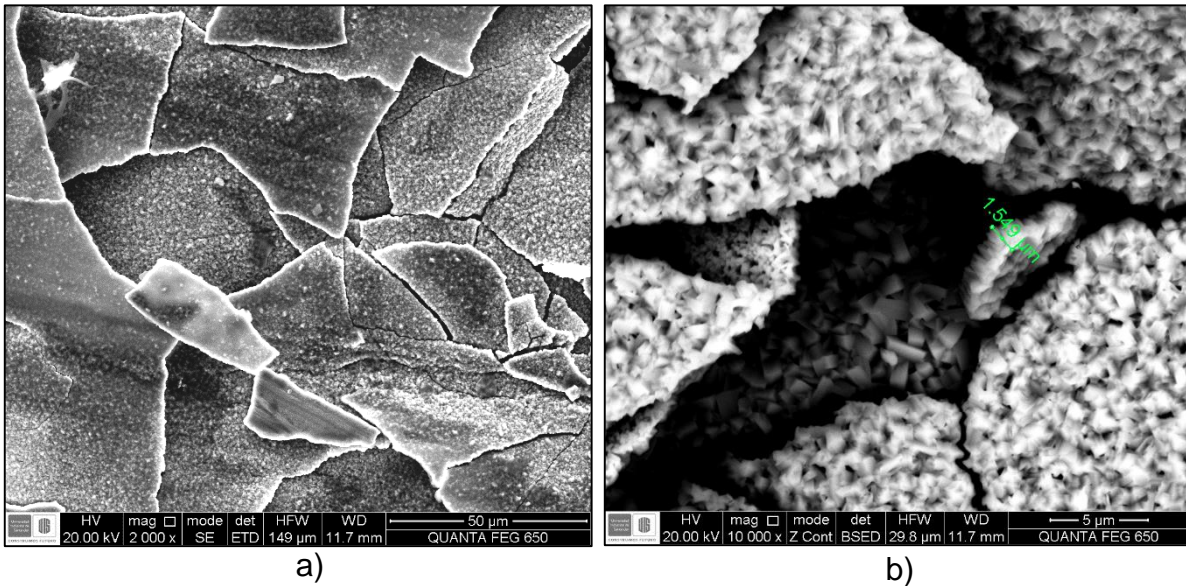


Figura 49. SEM de la probeta P14. a) A 50  $\mu\text{m}$  y b) a 5  $\mu\text{m}$  de aumento.



Fuente: Autor

## 5.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Para analizar un poco más los tipos de productos de corrosión que se formaron en las condiciones trabajadas y corroborar la información obtenida por SEM, en especial a la probeta P14, cuyo resultado es de gran importancia pues es la prueba que mayor velocidad de corrosión presento, se obtuvieron los siguientes resultados:

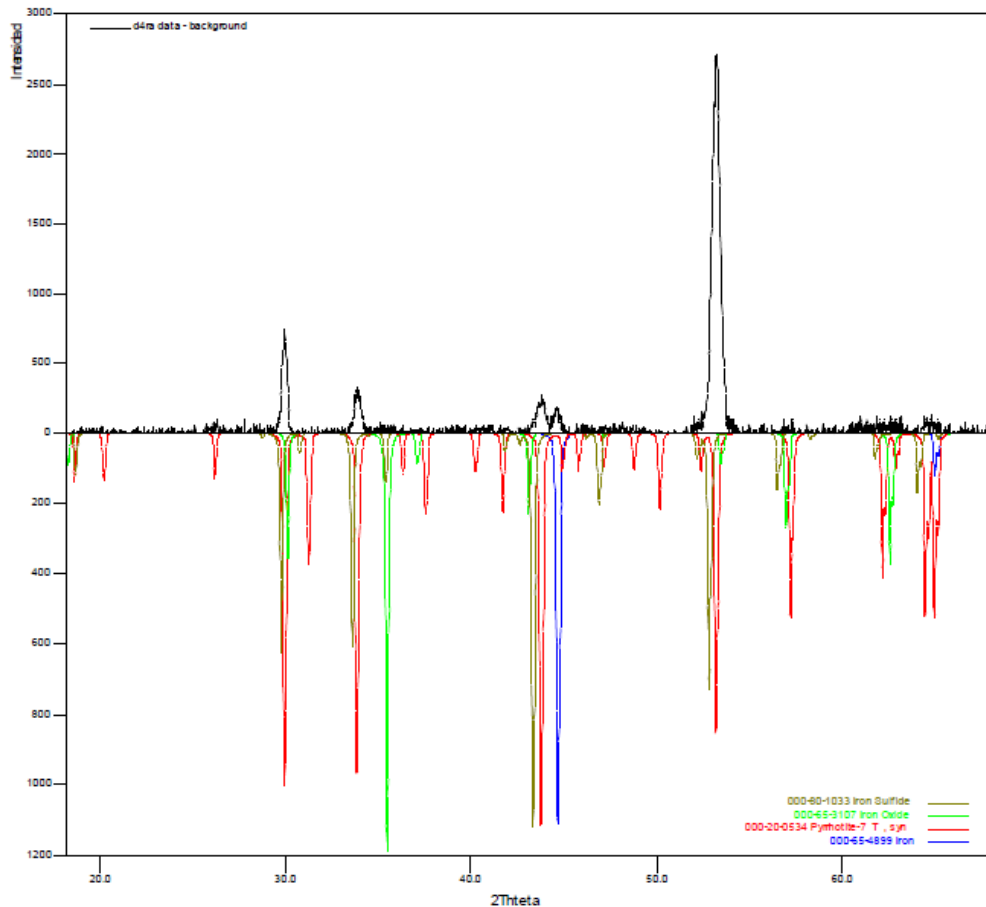
Tabla 12. Compuestos formados durante la prueba P14.

Fase		Nombre
<b>Cristalinos</b>	Fe <sub>1-x</sub> S	Pirrotita 7T
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de hierro
	Fe <sub>0.975</sub> S	Sulfuro de hierro
	Fe	Hierro

Fuente: Autor

Cuyo espectro de los compuestos cristalinos se puede ver en la siguiente figura:

Figura 50. Espectro de DRX para la prueba P14



La formación de FeS está dada principalmente a las reacciones químicas que se llevan a cabo en el mecanismo de corrosión debido a la formación de H<sub>2</sub>S, siendo este el principal mecanismo de deterioro el cual controla los procesos corrosivos bajo las condiciones ensayadas.

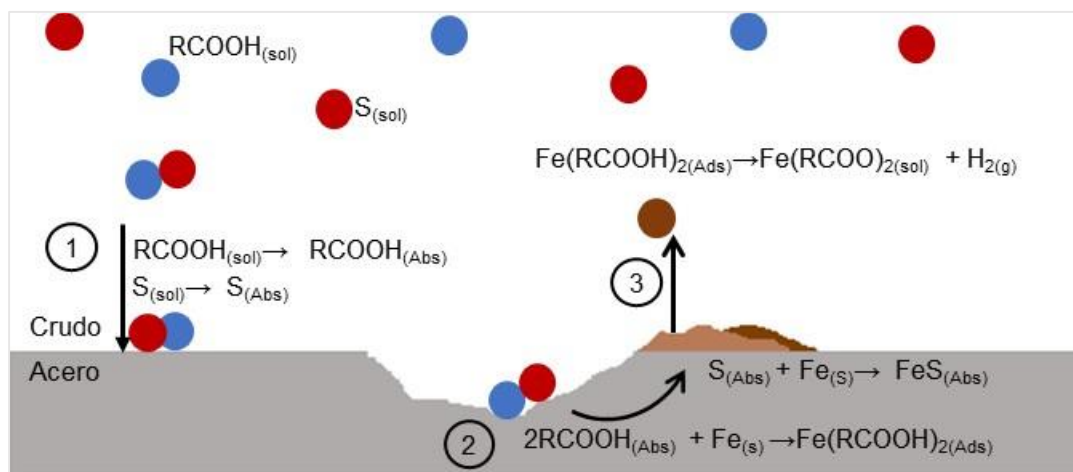
## 5.9. DISCUSIÓN

Acorde a los resultados obtenidos por gravimetría se estableció que de las variables independientes trabajadas, la única que tiene relevancia y gran influencia en el proceso corrosivo del acero API P110 es el contenido de azufre total del crudo, pues debido a la presencia de estos compuestos químicos se promueve la formación de productos de reacción sobre la superficie metálica, como se pudo observar por análisis de difracción de rayos x, respecto a la formación de sulfuro de hierro (FeS).

Adicionalmente, el análisis estadístico realizado estableció que la variación de la temperatura, presión y agitación, no representan gran influencia en el deterioro del acero en comparación con la variación del contenido de azufre, pero cabe resaltar que a estas condiciones de temperatura se ven favorecidos los mecanismos de corrosión tanto por ácido nafténico y H<sub>2</sub>S.

Mediante el análisis realizado para las pruebas ensayadas a elevadas presiones y temperaturas por EIS, se presentaron comportamientos que permiten suponer y proponer un posible mecanismo de deterioro del acero influenciado por las condiciones de laboratorio trabajadas (Ver figura 51).

Figura 51. Posible mecanismo de corrosión a las condiciones trabajadas.



Fuente: Autor

Inicialmente las reacciones químicas que se pueden dar en la superficie del acero están determinadas por la difusión de las especies agresivas solubles en el crudo, haciendo énfasis en los compuestos de ácido nafténico y compuestos de azufre activados térmicamente, dadas las condiciones de agitación trabajadas las cuales promueven la absorción de dichos compuestos en la superficie metálica.

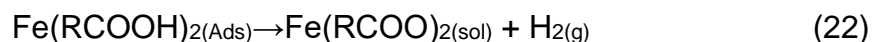


Estos compuestos absorbidos en la doble capa electroquímica pueden reaccionar con el hierro presente en el material, como se evidenció en las curvas de Nyquist en algunas de las pruebas ensayadas, en las que se presentó dos domos capacitivos o dos constantes de tiempo en las curvas de bode: frecuencia vs |Z|, las

cuales se atribuyen a las reacciones químicas dando lugar a los procesos de corrosivos, que de acuerdo con el análisis del DE, está dado principalmente por el mecanismo de corrosión por efecto de azufre, dando como resultado las siguientes posibles reacciones [4] [5] [24]:



Finalmente, y de acuerdo con los resultados obtenidos por EIS, se evidencia también la influencia de procesos de absorción y de redisolución de productos de corrosión formados, las cuales se pueden evidenciar en las curvas de Nyquist en donde a bajas frecuencias se pueden apreciar lazos inductivos, pues diversos autores la asocian a este fenómeno de disolución. [4] [5] [24] [25] [26] [27].



Teniendo en consideración los resultados obtenidos y el análisis realizado, se pudo establecer que los productos de corrosión formados a condiciones de altas temperaturas y presiones, en presencia de un crudo pesado con altos contenidos de azufre total y TAN no presentan propiedades pasivas que pueden ayudar a disminuir la velocidad de corrosión, por el contrario a las condiciones trabajadas se favorece la disolución y absorción de dichos productos en el crudo.

## CONCLUSIONES

- Los ensayos de gravimetría realizados a diferentes tiempos de inmersión de los cupones del acero API P110, en presencia de un crudo pesado con alto contenido de azufre y TAN; a elevadas presiones y temperaturas, presentó una estabilidad en la velocidad de corrosión a tiempos mayores de 24 horas, presentando muy poca variación entre los valores de corrosión obtenidos a 24 y 48 horas de inmersión, esto se atribuye a la formación de un producto de corrosión sobre la superficie del material, controlando así los procesos químicos que se lleven a cabo en la interface metal/crudo.
- Con ayuda de un diseño de experimentos, se estableció que la variable independiente de mayor relevancia en el proyecto fue el contenido de azufre total del crudo, debido a que este contenido controla tanto la formación de productos de corrosión que pueden ayudar a mitigar el deterioro del acero, como también pueden contribuir en el daño del material, pues existe una combinación de mecanismos de corrosión, debido las temperaturas trabajadas.
- El acero API P110 presentó altos niveles de deterioro correspondiente a las pruebas en la que se usó la solución con altos contenidos de azufre total y altos valores de TAN, siendo esta la solución más agresiva, ya que cuenta con mayor concentración de agentes corrosivos que afectan el material, pues a las temperaturas trabajadas, se favorecen la activación de mecanismos de corrosión por formación de  $H_2S$  y corrosión nafténica principalmente.
- Por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica, se pudo establecer que en la mayoría de las pruebas realizadas se presentó un lazo inductivo en las curvas de Nyquist a bajas frecuencias, la cual se atribuye a procesos de absorción de los productos formados en las reacciones químicas, favoreciendo la disolución de los productos de corrosión ayudando

así al desprendimiento de dichos productos y acelerando el deterioro del material.

- Los circuitos propuestos para la simulación de los diferentes resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica, se ajustaron muy bien a los resultados experimentales obtenidos en los diferentes ensayos, presentando errores relativamente pequeños, lo cual asegura la existencia de las propiedades capacitivas de la doble capa electroquímica, así como el fenómeno de absorción de especies en la interfase metal/electrolito a bajas frecuencias.
- Con ayuda de FESEM y DRX, se determinó que los principales productos de corrosión formados fueron sulfuro de hierro y óxido de hierro, originados principalmente por las reacciones químicas que se dan en el proceso predominante de corrosión, el cual es fue la corrosión por azufre.
- Teniendo en cuenta las condiciones ensayadas, es decir, las pruebas a elevadas temperaturas y altas presiones, no se favorece la formación de productos de corrosión sobre la superficie del acero, que sirvan como capas pasivas, las cuales tienen como función disminuir la velocidad de corrosión, pues bajo estas condiciones se ve favorecido la disolución y absorción de dichos productos en el crudo. Sin embargo y teniendo en cuenta que el principal mecanismo de daño está dado por la corrosión por H<sub>2</sub>S el material se podría usar en presencia de crudo con porcentaje en peso menor al 0.5% pues en general presento bajas velocidades de corrosión.

## RECOMENDACIONES

Analizar la influencia del tiempo a altas presiones y temperaturas, en la formación, producción y disolución de los productos de corrosión, haciendo especial énfasis en la producción de FeS por medio de técnicas electroquímicas tales como espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización.

Realizar un análisis de la influencia del aumento del contenido de azufre y TAN de forma independiente en un crudo sintético evaluado a condiciones de fondo de pozo por técnicas electroquímicas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Curtis Carl, Kopper Robert , Decoster Eric, Guzmán Angel, Huggins Cynthia, “Yacimientos de petróleo pesado,” 2003. [En línea]. Available: [https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/spanish02/win02/p32\\_55.pdf](https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish02/win02/p32_55.pdf).
- [2] Brigham William y Castanier Louis, “Chapter 16 (Reservoir Engineering Section) Insitu Combustion,” 2000. [En línea]. Available: <http://www.netl.doe.gov/kmd/cds/disk27/CH%2016-insitucombustion.pdf>.
- [3] Martínez Javier, “Consideraciones técnicas para el diseño y la selección de la tubería de revestimiento del pozo estratigráfico profundo ANH.BVTURA-1-ST-P,” Colombia, Universidad Industrial de Santander, 2011, pp. 31-38.
- [4] Freitas S., Malacarne M., Romao W., Dalmaschio G., Castro E., Celante V. y Freitas J., “Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy”, *EL SEVIER Fuel*, vol. 104, pp. 656-663, 2013.
- [5] Dettman D., Nana Li, WickramasingheDhanuka, Xu Zhengrong, Ning Xi y Elliott Glen, “The influence of naphthenic acid and sulfur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions heater” *NACE*, nº C2012-0001326, pp. 1-7, 2012.
- [6] Huang B., Yin W., Sang D. y Jiang Z., “Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit,” *El SEVIER Applied Surface Science*, nº 259, pp. 664-670, 2012.
- [7] Zhang Lei y Zhong Wen, “Effects Of Temperature And Partial Pressure On H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Corrosion Of Pipeline Steel In Sour Conditions,” *NACE*, nº 11079, pp. 1-4, 2011.

- [8] Bota M. Gheorghe, Qu Dingrong y Nestic Srdjan, "Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature," *NACE*, nº 10353, pp. 1-9, 2010.
- [9] Kanukuntla Vijaya, Qu Dingrong y Nestic Srdjan, "Experimental study of concurrent naphthenic acid and sulfidation corrosion," *17th international corrosion congress, corrosion control in the service of society*, nº 2764, pp. 1-6, 2009.
- [10] Sun Wei y Nestic Srdjan, "A mechanistic model of H<sub>2</sub>S corrosion of mild Steel," *NACE*, nº 07655, 2007.
- [11] Deyab M., Abo Dief H., Eissa E. y Taman A., "Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxilated fatty acids," *EL SEVIER Electrochemica acta*, pp. 8105-8110, 2007.
- [12] Wu Xingiang., Jing Heming., Zheng Yugui., Yao Zhiming. y Ke Wei., "Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid," *EL SEVIER Wear*, nº 256, pp. 133-143, 2004.
- [13] Wilken Gerdt, "Effect of environmental factor son downhole sour gas corrosion," *NACE*, nº 79, pp. 1-9, 1996.
- [14] Palacio Carlos A., Evaluación de yacimientos prospectos para la implementación de procesos de combustión in situ mediante analogías, Bucaramanga: UIS, 2010.
- [15] Sarathi P. S., "In-SITU combustión Handbook – Principles and practices," 1999. [En línea]. Available: [http://www.netl.doe.gov/kmd/cds/disk27/DOE-PC-91008-0374-OSTI\\_ID-3175-.pdf](http://www.netl.doe.gov/kmd/cds/disk27/DOE-PC-91008-0374-OSTI_ID-3175-.pdf).

- [16] Yatte Fabian C. y Muñoz Samuel F., "Una nueva mirada a la combustión in situ: tratando de romper un viejo enigma," *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, vol. Vol. 9, nº 1, pp. 41 - 56, 2011.
- [17] Versan Mustafa y Keskin Cenginzhan, "Comparative combustion kinetics for in situ combustion process," *EL SEVIER Thermochimica acta* , nº 369, pp. 143-147, 2001.
- [18] Liu Zhenshou, "Optimization of in situ combustión: Maximizing production and Reducing CO<sub>2</sub> footprint", California: Universidad of Southern , 2011.
- [19] Mamora D. D., Ramey H. J., Brigham W. E. y Castanier L. M., "Kinetic of In situ combustion", Stanford University, 1993.
- [20] Garzon Y., "Combustion in situ (CIS)", universidad Industrial de Santander.
- [21] Gonzales B. "Diseño de dos equipos experimentales (Tubular y tridimensional) para pruebas de laboratorio de combustión in situ a condiciones de yacimiento", Caracas: Universidad Central de Venezuela, 2007.
- [22] Sun wei, Marquez Andres y Botte Gerardine, "Theoretical Investigation of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel," 2000. [En línea]. Available: <http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/0249.pdf..>
- [23] Koteeswaran Mythili, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S corrosión in oil pipelines, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Stavanger, 2010.
- [24] Alvisi Paulo y Lins Vanessa, "An Overview of naphthenic acid corrosión in vaccum destillation," *EL SEVIER Engineering Failure Analysis*, nº 18, pp. 1403-1406, 2011.
- [25] Davoodi A., Babaiee M. y Ebrahimi G., "A comparative H<sub>2</sub>S corrosion study of 304L and 316L stainless steels in acid media," *EL SEVIER Corrosion Science*, nº 53, pp. 399-408, 2011.

- [26] Kanee R. y Cayard M., "A comprehensive study on naphthenic acid corrosion," *Corrosion*, nº 02555, pp. 1-15, 2010.
- [27] Li N., Laboratory study of high temperature corrosion in petroleum refineries., University of Alberta, 2009.
- [28] Singer M., Brown B., Camacho A. y Nestic S., "Combined effect of carbon dioxide, hydrogen sulfide and acetic on bottom-of-the-line-corrosion," *Corrosion Science*, vol. 67, pp. 1-11, 2011.
- [29] Hau Jorge, Yopez Omar, Specht Maria I. y Lorenzo Robert, "The iron powder test for naphthenic acid corrosión studies," *Corrosion*, nº 379, pp. 1-12, 1999.
- [30] "ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens".
- [31] "ASTM G1- 03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens," 2011.
- [32] Sanabria Javier, Evaluación mediante tecnica gravimetrica y electroquímicas, del efecto del azufre de un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, en la velocidad de corrosion del acero ASTM A335-P9, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, PESADO, EN LA VELOCIDAD DE CORROSION DEL ACERO ASTM A335-P9.
- [33] "NTC 4713 - Tubos de aceropara producción y revestimiento de pozos en las industrias del petroleo y gas natural".
- [34] "API 5CT, Petroleum and natural gas industries - Steel pipes for use as casing or tubing for wells".
- [35] Yu Jianfei y Fiang Li, "High temperature naphthenic acid corrosion of steel in high TAN refining media," *Emerald/insight*, vol. 55, nº 5, pp. 257-263, 2008.

- [36] Karimi Ghafoor y Samimi Arvin, "In-Situ combustion process, one of oir methods livening the reservoirs," *Petroleum & coal*, nº ISSN 1337-7027, pp. 1-8, 2010.
- [37] Badillo Tatiana y Uribe Fernanda, Evaluacion del deterioro a alta presion de un acero inoxidable AISI 316 y un acero AISI/SAE 1020 en un crudo pesado por medio de la tecnica de gravimetria, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- [38] Quej-Aké L., Cabrera-Sierra R., Arce-Estrada E. y Marin-Cruz J., "EIS Evaluation of the effect of neutralizing and inhibitor compounds on corrosion process of 1018 carbon steel in acid solutions typical of atmospheric distillation plants," *Internationa Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, vol. 3, pp. 56 - 66, 2008.
- [39] Kun-Lin Lee y Srdjan Srdjan, "EIS Investigation of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion," *Corrosion* , nº 04728, pp. 1 - 13, 2004.
- [40] Rivera Lissette, "Evaluation of the corrosion inhibition by coco-modified imidazoline in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S," *NACE corrosion conference and expo*, nº C2012-0001700, pp. 1-15, 2012.
- [41] Kun-Lin Lee y Srdjan Srdjan, "The effect of trance amoint of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> corrosion investigated by using the EIS technique," *Corrosion*, nº 05630, pp. 1-16, 2005.
- [42] Kun-Lin Lee y Srdjan Srdjan, "Use and abuse of EIS in studying the mechanisms of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion of mild steel," *Corrosion*, nº 06417, pp. 1 - 30, 2006.
- [43] Ding Jinhui, Lu Minxu , Gao Chunliand y Zhang Lei, "Effect of pH on the electrochemical behavior of UNS S31803 duplex stainless steel in H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-Cl- Environment," *NACE Corrosion conference and Expo*, nº 2526, pp. 1 - 9, 2013.

- [44] bravo Mendez J., Domínguez M. A. y Gonzales J. L., "The effect of naphthenic and sulfidic corrosion on the microstructure of a steel A106-B using vacuum residue," Mexico D.F., 2014.
- [45] Ma Houyi, Cheng Xiaoliang y Li Guiqiu, "The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions," *PERGAMON Corrosion Science*, nº 42, pp. 1-14, 2000.
- [46] Yepez Omar, "Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid.," *EL SEVIER Fuel* , nº 84, pp. 1-8, 2005.
- [47] Gordon More R. y Lareshen C. J., "n situ combustion in Canadian heavy oil reservoirs," *Butterworth Heinemann* , nº 0016-2361, pp. 1 - 4, 1995.
- [48] Carvalho Silva Cleiton, Pereira Farias Jesualdo y Batista de Sant'Ana Hosiberto, "Evaluation of AISI 316L Steel elded plates in heavy petroleum environment," *EL SEVIER Materials and desing*, nº 30, pp. 1581 - 1587, 2009.
- [49] Pradilla Jan, Evaluación de la corrosión interna generada por el sistema H<sub>2</sub>S - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O en gasoductos, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [50] Zhang G. y Zeng Y., "Electrochemical corrosion behavior of carbon Steel under dynamic high pressure H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> environment," *EL SEVIER corrosion science*, nº 65, pp. 37 - 47, 2012.
- [51] Hausler R., "Methodology for charging autoclaves at high pressures and temperatures with acid gases," *corrosion science section*, vol. 54, nº 8, pp. 1 - 10.
- [52] Baokui Gao, Xing Qin y Wei Wang, "Testing string material selection in environment with multiple deleterious gases", *EL SEVIER Procedia Engineering* , nº 84, pp. 854 - 859, 2014.

# ANEXOS

**Anexo 1.** Diagrama de las curvas de Nyquist de todas las pruebas realizadas: Experimentales y Simuladas.

