

**INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE SAL DE CRUDOS
COLOMBIANOS, SOBRE EL FENÓMENO DE ENSUCIAMIENTO GENERADO
EN UNA UNIDAD DE PRECALENTAMIENTO DE CRUDO.**

DIEGO ARMANDO MUÑOZ PINTO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2016

**INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE SAL DE CRUDOS
COLOMBIANOS, SOBRE EL FENÓMENO DE ENSUCIAMIENTO GENERADO
EN UNA UNIDAD DE PRECALENTAMIENTO DE CRUDO.**

DIEGO ARMANDO MUÑOZ PINTO

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

DIRECTOR:

PHD. SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA.

CODIRECTOR:

PHD.CARLOS EDUARDO BLANCO P.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2016

Dedicatoria

A mis padres Orlando y Luzmila.

A mi hermano Dany.

A Diana Cristina.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos al grupo de investigaciones en corrosión GIC y cada uno de sus miembros, por el apoyo recibido en el transcurso del desarrollo del presente trabajo.

A mi directora la profesora Sandra Judith García Vergara por su interés en el desarrollo del proyecto.

A los profesores Darío Peña y Custodio Vásquez por su aporte al desarrollo de la investigación.

A Carlos Mejía, Jhon Torres y Anderson Sandoval por su amistad y colaboración.

A la Universidad Industrial de Santander.

A la escuela de Ingeniería Metalúrgica-UIS, su cuerpo docente y su cuerpo administrativo.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1 ESTADO DEL ARTE	17
2 INTRODUCCIÓN AL PRESENTE TRABAJO	28
2.1 JUSTIFICACIÓN	28
2.2 HIPÓTESIS	28
2.3 OBJETIVOS	29
2.3.1 Objetivo general	29
2.3.2 Objetivos específicos	29
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	30
3.1 MATERIALES Y EQUIPOS	30
3.2 ENSAYOS DE ENSUCIAMIENTO	32
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34
3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL	36
3.4.1 Optimización de método de limpieza de los cupones al terminar los ensayos de ensuciamiento (ETAPA I)	36
3.4.2 Efecto del contenido de sal en los crudos sobre la formación de la capa de ensuciamiento (ETAPA II).....	38
4 RESULTADOS	39
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AL CARBONO SA 516 Gr 70.....	39
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE TRABAJO.....	40
4.3 OPTIMIZACIÓN DE MÉTODO DE LIMPIEZA DE LOS CUPONES AL TERMINAR LOS ENSAYOS DE ENSUCIAMIENTO (ETAPA I).	40
4.4 EFECTO DEL CONTENIDO DE SAL EN LOS CRUDOS SOBRE LA FORMACIÓN DE LA CAPA DE ENSUCIAMIENTO (ETAPA II)	45
4.4.1 Inspección visual de los cupones	45
4.4.2 Resultados de las mediciones por gravimetría.....	46
4.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	51
4.4.4 Difracción de Rayos X- DRX.	56
4.4.5 Pruebas Electroquímicas- Resistencia a la polarización.	58

4.4.6	Caracterización de los crudos.....	61
5	CONCLUSIONES.....	64
6	RECOMENDACIONES	66
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
	BIBLIOGRAFÍA.....	73

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Relación entre el grado API y el porcentaje en peso de cenizas, antes y después de un ensayo de ensuciamiento.	22
Tabla 2. Sales de solubilidad normal.....	24
Tabla 3. Sales de solubilidad inversa.....	24
Tabla 4. Nomenclatura para los crudos colombianos utilizados en ensayos de ensuciamiento.....	32
Tabla 5. Parámetros operacionales.....	36
Tabla 6. Ensayos preliminares de ensuciamiento con el Crudo I. Preliminar (Pre).....	37
Tabla 7. Experimentos de ensuciamiento con el Crudo I. Evaluación de método de limpieza. Prueba Limpieza (PL-).Método I: Acetona. Método II: n- pentano. Método III: Varsol.....	37
Tabla 8. Diseño experimental etapa II. Tiempo de prueba de 35 horas. Prueba experimental (PE-).	38
Tabla 9. Composición elemental acero al carbono SA 516 Gr 70.....	39
Tabla 10. Propiedades de los crudos Colombianos empleados en el presente trabajo. ...	40
Tabla 11. Evaluación cualitativa de ganancia de masa de los cupones de acero SA 516 Gr 70, usando acetona, n-pentano y varsol como solventes de limpieza.	42
Tabla 12. Fases presentes-análisis DRX.....	57
Tabla 13. Análisis cuantitativo hidrocarburo liviano (ICPOES) realizado a Crudo I. Crudo I sin exposición a ensayo de ensuciamiento (Crudo I-0); Crudo I expuesto a ensayo de ensuciamiento a temperatura de 200°C (Crudo I-200°C); Crudo I expuesto a ensayo de ensuciamiento a una temperatura de 300°C (Crudo I-300°C).	61

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Esquema de ensuciamiento dado por reacciones químicas [11].	18
Figura 2. Esquema de nucleación en proceso de cristalización de sales [15].	19
Figura 3. Reactor Batch con sistema de agitación-ensayos de ensuciamiento [21].	26
Figura 4. Reactor con sistema de recirculación: ensayo de flujo anular [3].	27
Figura 5. Esquema de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 tipo incrustación usados para ensayos de ensuciamiento. Dimensiones en milímetros (mm).	30
Figura 6. Esquema de Reactor Batch con agitador magnético. Parr Instruments 4848... ..	31
Figura 7. Montaje experimental: ensayos de ensuciamiento en Reactor Batch Parr con sistema de agitación, control de presión y temperatura.	33
Figura 8. Ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento con el Crudo I, para tiempos de 10 a 35 horas, a 260°C.	41
Figura 9. Cupón acero al carbono SA 516-Gr 70 finalizado ensayo de ensuciamiento a 220°C y 30 horas, sin procedimiento de limpieza.	43
Figura 10. Cupón acero al carbono SA Gr 70 finalizado ensayo de ensuciamiento a 220°C por 30 horas, método de limpieza I, acetona.	44
Figura 11. Cupón acero al carbono SA 516 Gr 70, finalizado ensayo de ensuciamiento a 220°C por 30 horas, método de limpieza II, n-pentano.	44
Figura 12. Cupón acero al carbono SA 516 Gr 70, finalizado ensayo de ensuciamiento a 220°C por 30 horas, método de limpieza III, varsol.	44
Figura 13. Cupón Acero 516 Gr70, sometido a proceso inicial de pulido y limpieza.	45
Figura 14. Cupón Acero 516 Gr70 expuesto ensayo de ensuciamiento a 220°C por 35 horas.	45
Figura 15. Cupón Acero 516 Gr70 expuesto ensayo de ensuciamiento a 300°C por 35 horas.	46
Figura 16. Ganancia de masa promedio de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento con los diferentes crudo de trabajo a 220 C y 300°C por 35 horas.	46

Figura 17. Comportamiento de la ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento respecto al contenido total de sal de los crudo pesados. (a) Comportamiento a 220°C. (b) Comportamiento a 300°C.	47
Figura 18. Comportamiento de ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento respecto al contenido total de azufre de los crudo de trabajo. (a) Comportamiento a 220 y (b) Comportamiento a 300°C.	48
Figura 19. Comportamiento de ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento respecto al contenido total de ácidos orgánicos (TAN) de los crudo de trabajo. (a) Comportamiento a 220 y (b) Comportamiento a 300°C.	49
Figura 20. Comportamiento de ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento respecto a la gravedad API de los crudos pesados. (a) Comportamiento a 220 y (b) Comportamiento a 300°C.	50
Figura 21. Micrografías electrónicas de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 luego del ensayo de ensuciamiento por 35 horas a 220°C. (a) Cupones expuestos al Crudo I, (b) Cupones expuestos al Crudo II, (c) Cupones expuestos al Crudo III, (d) Cupones expuestos al Crudo IV.	52
Figura 22. Micrografía electrónica, cupón de acero al carbono SA 516 Gr 70 luego de ensayo de ensuciamiento con el Crudo I a 220°C, por 35 horas.	52
Figura 23. Espectro EDS de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento con el Crudo I, a 220°C por 35 horas.	53
Figura 24. Micrografías electrónicas de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 luego del ensayo de ensuciamiento por 35 horas a 300°C. (a) Cupones expuestos al Crudo I, (b) Cupones expuestos al Crudo II, (c) Cupones expuestos al Crudo III, (d) Cupones expuestos al Crudo IV.	54
Figura 25. Micrografías electrónicas de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 luego del ensayo de ensuciamiento por 35 horas a 300°C (a) Cupones expuestos al Crudo I, (b) Cupones expuestos al Crudo II, (c) Cupones expuestos al Crudo III, (d) Cupones expuestos al Crudo IV.	55
Figura 26. Micrografía electrónica y espectro EDS, cupones expuestos a ensayos de ensuciamiento con el Crudo IV a 300°C por 35 horas. (a) SEM (b) EDS.	56

Figura 27. Difractograma: fases presentes en acero al carbono SA 516 Gr 70 expuesto a ensayo de ensuciamiento con el Crudo IV a 300°C por 35 horas.....	57
Figura 28. Potencial de circuito abierto para acero al carbono SA 516 Gr 70. Acero expuesto a ensayo previo de ensuciamiento (tendencia color rojo); acero sin ser expuesto a ensayo previo de ensuciamiento (tendencia color azul).....	59
Figura 29. Resistencia a la polarización del acero SA 516 Gr 70 sin exposición previa a ensayos de ensuciamiento.	60
Figura 30. Resistencia a la polarización del acero al carbono SA 516 Gr 70 expuesto previamente a ensayos de ensuciamiento con Crudo I a 300°C.....	60

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE SAL DE CRUDOS COLOMBIANOS, SOBRE EL FENÓMENO DE ENSUCIAMIENTO GENERADO EN UNA UNIDAD DE PRECALENTAMIENTO DE CRUDO.*

AUTORES: DIEGO ARMANDO MUÑOZ PINTO**

PALABRAS CLAVE: ENSUCIAMIENTO, INTERCAMBIADOR DE CALOR, CRISTALIZACIÓN, CORROSIÓN.

DESCRIPCIÓN

El ensuciamiento en intercambiadores de calor se produce por el depósito de material no deseado sobre la superficie del material metálico. A medida que el ensuciamiento se incrementa, aumentan las caídas de presión y la resistencia térmica del metal provocando que la eficiencia térmica de los equipos disminuya. El ensuciamiento es principalmente causado por la precipitación de partículas suspendidas en el fluido de proceso, reacciones químicas, cristalización de sales y procesos de corrosión. Con el propósito de estudiar el proceso de ensuciamiento generado por la acción del contenido total de sal de crudos colombianos sobre el acero al carbono SA 516 Gr 70, se utilizó un reactor discontinuo. El reactor fue operado a presión, velocidad de agitación y tiempo constante, 340 psi, 15 rpm y 35 horas, respectivamente. Los ensayos de ensuciamiento se realizaron para temperaturas de 220 y 300°C, utilizando 4 crudos de trabajo. La caracterización de los depósitos formados sobre la superficie del metal, se realizó por pruebas gravimétricas, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y resistencia a la polarización (RP). El crudo remanente fue analizado para observar el cambio en el contenido total de sal, presente en el crudo luego de realizados los ensayos de ensuciamiento. Los resultados demuestran un incremento en la masa total de los cupones de acero luego de ser realizados los ensayos, producto de depósito de metales y óxidos de hierro. La temperatura de experimentación controla y acelera el fenómeno de ensuciamiento.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Sandra Judith García Vergara, PhD.

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF TOTAL SALT CONCENTRATION OF COLOMBIAN CRUDE OILS ON FOULING PHENOMENON UNDER PREHEAT CONDITIONS.

AUTHORS: DIEGO ARMANDO MUÑOZ PINTO**

KEY WORDS: FOULING, HEAT EXCHANGER, CRYSTALLIZATION CORROSION.

DESCRIPTION

Fouling in heat exchangers is produced by the deposition of undesired materials on metal surfaces. As fouling progresses, pressure drop and heat transfer resistance is observed and therefore the overall thermal efficiency of the equipment diminishes. Fouling is mainly caused by the deposition of suspended particles, such as those from chemical reactions, crystallization of certain salts, and some corrosion processes. In order to understand the formation of fouling deposits from Colombian heavy oils on carbon steel SA 516 Gr 70, a batch stirred tank reactor was used. The pressure, stirred velocity and the experimental time were constant: 340 psi, 15 rpm and 35 hours respectively. The fouling tests were performed at temperatures of 220°C and 300°C, using three heavy crudes and one medium crude oil. The sample of carbon steel was characterized by Optical Emission Spectroscopy before fouling tests. To evaluate the formation of deposits on the metal surfaces, the steel samples were characterized by gravimetric analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction, Polarization Resistance and Oil characterization. On the exposed surfaces, the results revealed an increase in the total mass derived from the deposition of alkaline metals and iron oxides. In general, the temperature seems to be the variable that controls and accelerates fouling.

* Bachelor Thesis

**Physicochemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering School. Tutor: Sandra Judith García Vergara, PhD.

INTRODUCCIÓN

Actualmente los pozos convencionales de petróleo han sido prácticamente agotados, por lo cual la extracción de crudos pesados y bitúmenes se ha convertido en una alternativa para satisfacer la demanda energética actual. Sin embargo los crudos pesados y bitúmenes poseen características poco deseadas como una baja gravedad API, alto contenido de ácidos orgánicos y altos contenidos de compuestos sulfurados, entre otras. Estas características tienen gran incidencia a la hora de llevar a cabo un proceso de refinación de petróleo, debido a que en un proceso térmico éstas provocan efectos como: corrosión en las unidades, desgaste de los materiales, depósitos o formación de capas de material no deseado sobre la superficie interna de las tuberías y equipos, entre otras.

Los depósitos no deseados así como la formación de capas hacen parte de un fenómeno térmico conocido como ensuciamiento. El ensuciamiento es considerado de forma general como la acumulación de material no deseado sobre la superficie interna de equipos y tuberías, la cual provoca pérdidas de eficiencia térmica en las unidades, caídas de presión y genera un sobre costo económico en el transporte y procesamiento del crudo. Aunque el ensuciamiento afecta a la mayoría de unidades del proceso de refinación de petróleo, son las unidades de destilación primaria de crudo el objeto de un sin número de estudios sobre dicho fenómeno, debido a que son las unidades que reciben el crudo en la primera etapa del proceso de refinación y le otorgan la temperatura adecuada para los procesos subsecuentes por medio del intercambio de calor.

Las refinerías colombianas no han sido diseñadas para el procesamiento de crudos de dicha naturaleza, por lo cual, la utilización de mezclas de crudos o blendings, se hace necesaria para satisfacer las condiciones de operación. El pretratamiento que reciben estas mezclas antes de ingresar a las unidades de

refinación de crudo, provoca un cambio en las propiedades naturales del crudo (API y % compuestos) a procesar junto con un agregado de material inorgánico (en forma de sales). Este material inorgánico con el transcurrir del tiempo se deposita en las paredes internas del intercambiador, provocando junto con otros materiales orgánicos, la reducción en la transferencia de calor y generando caídas de presión en las unidades.

Esta problemática se presenta en las refinerías colombianas, generando un costo adicional relacionado con pérdidas energéticas, por lo cual es de interés para Ecopetrol el conocimiento del mecanismo de ensuciamiento y el efecto generado por estas mezclas en el sistema de precalentamiento de las unidades de refinación de crudo. Dada esta necesidad se hace necesaria la investigación de la influencia que tiene el material inorgánico (en forma de sales), en el fenómeno de ensuciamiento, para temperaturas inferiores a 350°C.

El presente trabajo aborda dicha problemática a escala de laboratorio, utilizando un reactor discontinuo o reactor Batch, un acero al carbono SA 516 Gr 70, tres (3) crudos pesados y un crudo mediano, estos últimos proporcionados por Ecopetrol S.A, de acuerdo a la disponibilidad. Los ensayos de ensuciamiento a escala de laboratorio fueron realizados para temperaturas de 220 y 300°C, a condiciones de presión, velocidad de agitación y tiempo de reacción constante.

1 ESTADO DEL ARTE

El ensuciamiento (fouling) en intercambiadores de calor es definido como el depósito de material no deseado sobre la superficie interna del equipo, lo cual resulta en un incremento de la resistencia del material a la transferencia de calor y por ende en la pérdida de la eficiencia térmica del equipo, además de provocar la caída de presión de la unidad con el transcurrir del tiempo [1,2].

En la industria petroquímica, impurezas como agua, gomas, material polimérico formado por la oxidación de algunos componentes del crudo; asfaltenos insolubles propios del crudo o del mezclado de crudos diferentes (Blendings); formación de sulfuro de hierro (FeS) y formación de coque [3,4], son las principales causas del ensuciamiento que sufren los intercambiadores de calor.

Los anteriores materiales depositantes no son los únicos depósitos encontrados al evaluar la superficie interna de los equipos. Dentro de los otros materiales de depósito se encuentran las cenizas (Ash) compuestas por hierro, azufre, vanadio, sodio, calcio, magnesio, cloro, entre otros. Este material proviene tanto de la misma composición del crudo como de la presencia de sales disueltas en agua (carbonatos, sulfatos, ferratos, naftenatos, cloratos, fosfatos, etc) [5-9], las cuales pueden estar implícitas o ser el producto de procesos anteriores como adición de bases para regular el pH o de unidades de desalado en el caso del cloro [4].

De acuerdo a lo anterior, las principales causas de ensuciamiento pueden ser resumidas en: depósito de partículas, reacciones químicas, cristalización y procesos de corrosión [10].

De forma general el mecanismo de ensuciamiento asociado a cada una de las causas anteriormente mencionadas es descrito como un proceso que depende de un agente iniciador (precursor), precipitación de partículas por transferencia de

masa desde el fluido (por lo general en régimen turbulento) hacia la superficie del metal en donde el crudo se encuentra en régimen laminar y finalmente de adhesión de los precipitados a la superficie de transferencia de calor [11, 12, 14]. El anterior mecanismo puede o no involucrar reacciones químicas. El esquema general de ensuciamiento y que incluye reacciones químicas se aprecia en la Figura 1.

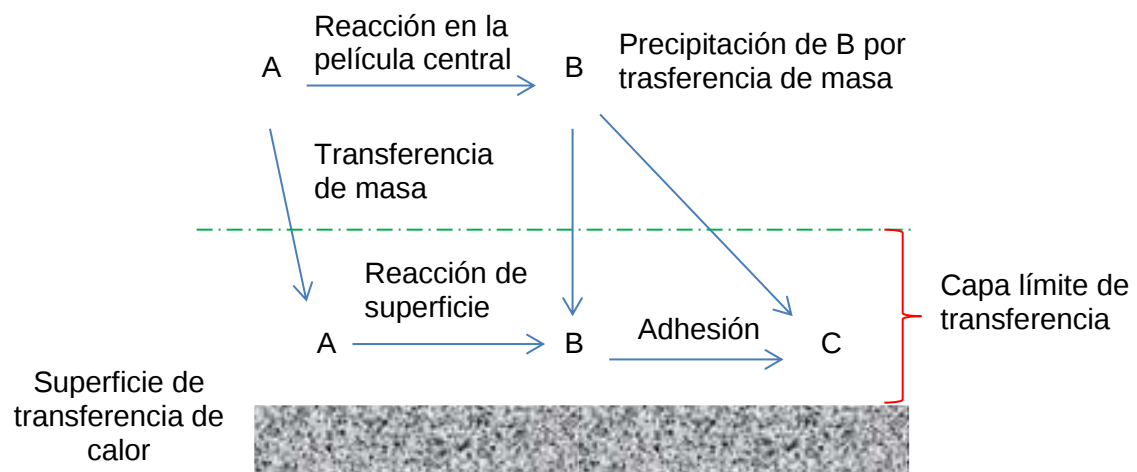


Figura 1. Esquema de ensuciamiento dado por reacciones químicas [11].

Además de lo anteriormente descrito el mecanismo de cristalización depende fundamentalmente de un estado de supersaturación del sistema (medio acuoso), el cual da paso a dos procesos consecutivos: nucleación-formación del cristal y crecimiento de los cristales [9, 15]. La supersaturación de manera general puede ocurrir cuando existe evaporación del agua de la solución, mezclado de sales o soluciones y equilibrio gas-líquido de la solución. Por otra parte la nucleación de los cristales, se clasifica en nucleación primaria y secundaria como se observa en la Figura 2.

La nucleación primaria puede ser espontánea (homogénea) o ser inducida por presencia de partículas o contaminantes en la solución (heterogénea), mientras

que la nucleación secundaria, se origina luego de ser formados los primeros cristales (debidos a la nucleación primaria).

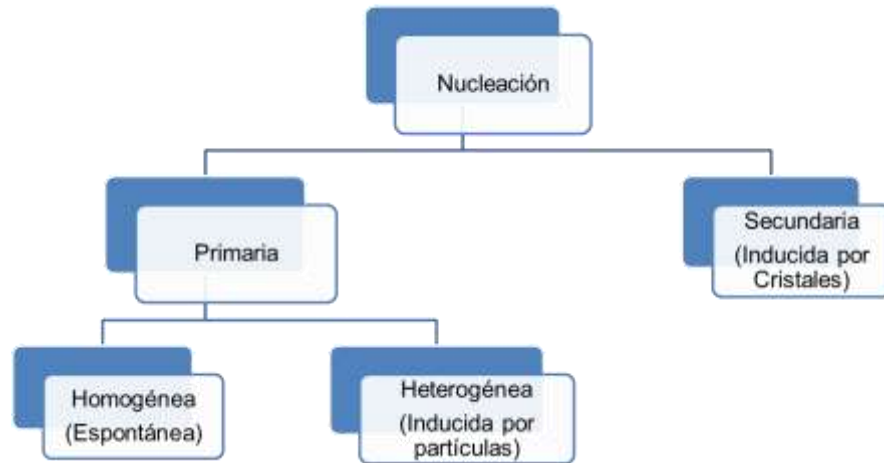
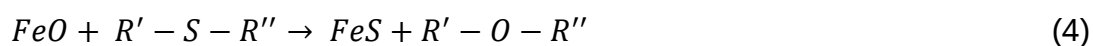
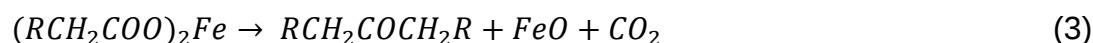
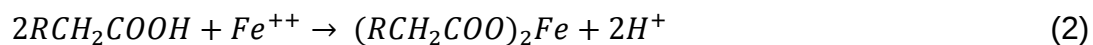
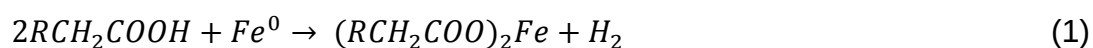


Figura 2. Esquema de nucleación en proceso de cristalización de sales [15].

Existen tres teorías para explicar el crecimiento de los cristales en un proceso de cristalización de sales [15]. La teoría de la energía superficial establece que la forma de los cristales en crecimiento es la que tenga la mínima energía superficial. La segunda teoría propone que el crecimiento de cristales es un proceso discontinuo donde la adsorción de cada capa es la responsable del crecimiento. Por último, la tercera teoría sobre el crecimiento de los cristales en un proceso de cristalización de sales atribuye la incorporación de materiales al cristal por transferencia de masa.

Por otra parte los mecanismos de ensuciamiento por procesos corrosivos dependen de la composición del crudo, de la temperatura de operación y de la naturaleza metálica del material. En el caso particular de los pre-calentadores de crudo, los procesos corrosivos se atribuyen a reacciones de ácidos orgánicos y de compuestos sulfurados presentes en el crudo [16-19]. Generalmente este proceso está asociado a temperaturas inferiores a 350°C [16, 23]. Para el caso particular del tren de precaliente, el mecanismo de formación de sulfuro de hierro

(corrosión), posee los siguientes pasos: reacción del hierro (presente en el acero y en la composición de crudo) con ácidos orgánicos, formación de óxidos de hierro y por último reacción de estos óxidos con compuestos sulfurados provenientes del crudo. En los intercambiadores de calor el mecanismo de reacción ocurre en ausencia de oxígeno, lo cual evita la formación de compuestos más pesados por oxidación del crudo y también la posible combustión de algunos compuestos livianos, dependiendo de la temperatura de operación del sistema. Las reacciones ocurridas se resumen a continuación:



Donde R y R'', son cadenas orgánicas.

Ciertas variables, como la composición del fluido, la temperatura de operación, y velocidad de flujo influyen directamente el proceso de ensuciamiento [4,10].

La composición de los crudos varía atendiendo a su naturaleza, sin embargo, su composición general se expresa en fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) [24,25] o en constituyentes PNA (parafinas, nafténicos y aromáticos) [26,27]. Además de estos compuestos, los crudos contienen agua, dióxido de carbono, nitrógeno, material metálico y compuestos sulfurados, entre otros. El conjunto total de componentes hacen que los crudos sean clasificados dentro de una gravedad API como: crudos livianos, crudos medianos, crudos pesados y bitúmenes [26-28].

Por lo tanto la caracterización y clasificación de los crudos es necesaria para el entendimiento del fenómeno de ensuciamiento, ya sea por depósito de asfaltenos,

coque, sulfuros de hierro, material metálico u otros. Esta caracterización también ha permitido concluir que compuestos sulfurados, ácidos nafténicos y porcentaje en peso de cenizas, intervienen en el proceso de ensuciamiento [15,47-50].

La acidez total del crudo (TAN) y el porcentaje de compuestos sulfurados han sido estudiadas, tanto para determinar la velocidad de corrosión de materiales expuestos a crudos como en la determinación de la incidencia de estos factores en el fenómeno de ensuciamiento [16-19,49-51].

Dettman D et al [16], concluyeron que el contenido de compuestos sulfurados, la especie del compuesto y el TAN contribuían a la formación de películas protectoras frente a un mecanismo de corrosión. Dicha película formada era de sulfuro de hierro, material que se depositaba en la superficie creando una película protectora, pero provocando ensuciamiento con el pasar del tiempo. Del mismo modo Ding Rong Qu et al [17], en un estudio de corrosividad, encuentran que la estructura de los ácidos nafténicos interviene en la reacción de formación de sulfuro de hierro.

De igual forma se ha relacionado como una causa del depósito de partículas el tipo de crudo ($^{\circ}$ API). De esta manera los crudos livianos (bajos en componentes sulfurados), depositan partículas y gomas. Para los crudos medios o medianos, la formación de sulfuros de hierro es el principal depósito encontrado en la superficie. Por último para crudos pesados (ricos en compuestos sulfurados), los asfaltenos propios del crudo, son el mecanismo de ensuciamiento ya sea por el depósito de los mismos o transformación térmica (formación de coque) [11].

Algunos estudios que se han realizado permiten corroborar lo anteriormente mencionado. Hong E y Watkinson A P [22], llevaron a cabo un estudio utilizando un crudo pesado como base experimental y algunos diluyentes (lubricantes base aceite- Paraflex), para la realización de mezclas. Observaron que cuando el diluyente de la mezcla era rico en contenido aromático, la precipitación y el

depósito de asfaltenos era despreciable. Por el contrario cuando el diluyente de la mezcla contenía un gran porcentaje alifático, la precipitación y el depósito de material no deseado aumentaba considerablemente con el tiempo.

Srinivasan M y Watkinson A P [3], tras realizar un estudio de ensuciamiento utilizando mezclas de crudo con grado API diferente, observan que existe una relación directamente proporcional entre el grado API y el porcentaje en peso de cenizas en el depósito. La Tabla 1, proporciona los datos de dicho estudio y permite observar que a medida que incrementa el API en un crudo, aumenta la probabilidad de encontrar material depositante en forma de cenizas.

Tabla 1. Relación entre el grado API y el porcentaje en peso de cenizas, antes y después de un ensayo de ensuciamiento.

Crudo	°API 15 °C	% Peso inicial cenizas	% Peso en depósito de cenizas
LSB	34.31	0.003	71
MDL	25.83	0.003	62
CLK	16.17	0.036	43

Fuente: Srinivasan M y Watkinson A P. [3].

Del mismo modo Bott T R [4] reporta unos datos concebidos por Crittenden et. al [29], en donde también se relaciona el grado API con el porcentaje de material depositado. En este caso, se analizaron depósitos de asfaltenos, sales solubles en agua y sales de hierro, donde los asfaltenos son el principal depósito para crudos con un API menor a 34°, pero para crudos livianos con un API > a 40°, las sales de hierro obtienen el mayor porcentaje en peso del depósito.

El porcentaje de cenizas en depósito depende de las características del crudo y del grado API del mismo. Dentro de este porcentaje juegan un papel importante la fracción de sales solubles, dado que estas sales contribuyen al ensuciamiento a causa del fenómeno de cristalización que sufren [15].

Aunque la composición y naturaleza del crudo (API) intervienen directamente en el fenómeno de ensuciamiento, la temperatura es quizás la variable más importante en el estudio de dicho fenómeno. Un incremento en la temperatura aumenta la probabilidad de que ocurra un mecanismo de ensuciamiento específico, por ejemplo, el mecanismo de ensuciamiento debido a reacciones químicas [7,9]. De igual forma un cambio en la temperatura puede incidir en las propiedades de los componentes del fluido (crudo o mezcla) para generar el ensuciamiento.

Wang W y Watkinson A P [23], tras realizar un estudio enfocado en ensuciamiento por producción de sulfuro de hierro y coque, observaron el efecto de la temperatura sobre el proceso de ensuciamiento. Al evaluar estos dos procesos concluyeron que aunque los dos procesos pueden ocurrir simultáneamente, la formación de sulfuro de hierro (FeS) es el principal factor de ensuciamiento a temperaturas por debajo de 350°C, mientras que por encima de este valor, el factor principal de ensuciamiento es ocasionado por la formación de coque (transformación térmica de componentes del crudo).

Además del efecto provocado por la temperatura sobre estos dos factores de ensuciamiento (formación de coque y formación de FeS), existe dependencia de otros materiales de depósito con el cambio de temperatura. En 2008, Srinivasan M [30], realizó un estudio utilizando dos crudos diferentes, variando la temperatura de operación y reportó una relación entre el porcentaje de cenizas depositadas y la temperatura. El autor concluye que a medida que la temperatura de la película incrementa, disminuye el porcentaje de cenizas en el depósito pero aumenta el contenido de material orgánico.

De igual forma el mecanismo de cristalización es dependiente de la temperatura. Como se mencionó anteriormente este mecanismo está asociado a las sales solubles contenidas en la fracción de cenizas del fluido (crudo o mezcla) y directamente relacionado con la solubilidad de las mismas.

La solubilidad de las sales depende de la temperatura [15] y permite hacer una clasificación de ellas en, sales de solubilidad normal y sales de solubilidad inversa. Las sales de solubilidad normal son aquellas sales que poseen gran solubilidad a medida que la temperatura se incrementa. Por otro lado las sales de solubilidad inversa son aquellas que a medida que la temperatura se incrementa, su solubilidad es baja.

En las Tablas 2 y 3 se presentan algunos ejemplos de sales de solubilidad normal e inversa.

Tabla 2. Sales de solubilidad normal.

Nombre de la Sal	Fórmula Química
Cloruro de sodio	NaCl
Nitrato de sodio	NaNO ₃
Cloruro de potasio	KCl
Sulfato de Potasio	K ₂ SO ₄
Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃

Fuente: BOTT T R [15].

Tabla 3. Sales de solubilidad inversa.

Nombre de la Sal	Fórmula Química
Carbonato de Calcio	CaCO ₃
Hidróxido de Calcio	Ca(OH) ₂
Silicato de Calcio	CaSO ₃
Sulfato de Calcio	CaSO ₄
Carbonato de Litio	Li ₂ SO ₄
Hidróxido de Magnesio	Mg(OH) ₂
Sulfato de Sodio	Na ₂ SO ₄

Fuente: BOTT T R [9].

Dicho en otras palabras, luego de alcanzado un estado de concentración crítica el comportamiento de una sal de solubilidad normal, está dado con la formación cristales de depósito a medida que la temperatura disminuye. Por otra parte, una sal de solubilidad inversa formará cristales de depósito a medida que la temperatura incrementa.

Es así que tanto la naturaleza de las sales como la temperatura de operación, intervienen activamente en el fenómeno de ensuciamiento dado por la cristalización.

Además de las anteriores variables (temperatura y composición), la velocidad de flujo es otra variable importante en el estudio, no solo del fenómeno de ensuciamiento sino en el proceso de corrosión [23]. En cuanto al fenómeno de ensuciamiento, un incremento en el esfuerzo cortante (velocidad de flujo) se traduce en una reducción del material depositante (la velocidad de flujo afecta la estabilidad de óxidos protectores formados sobre la superficie) [20, 52].

La temperatura y la velocidad son entonces las variables que permiten el estudio de la mitigación del ensuciamiento. En este aspecto se han realizado diversos estudios para observar, modelar y optimizar, métodos de mitigación del ensuciamiento [39-43], los cuales se han basado en modelos termohidráulicos [31-33, 53, 57] que parten de forma general asumiendo que:

$$\text{Velocidad de ensuciamiento} = \text{Velocidad de depósito} - \text{Velocidad de remoción}$$

Donde la velocidad de depósito es atribuida a efectos térmicos (reacciones químicas) y la velocidad de remoción está asociada a la velocidad de flujo. Un equilibrio entre los dos mecanismos (depósito y remoción) es la clave para la mitigación del fenómeno de ensuciamiento dado por cualquier material depositante.

De esta forma puede afirmarse que el mecanismo de ensuciamiento está sujeto principalmente a la interacción entre temperatura, velocidad y composición del

fluido, lo cual determina la probabilidad de cierto material depositado para un proceso específico y para un crudo o mezcla en particular.

A escala de laboratorio se han usado diferentes métodos para el estudio de la interacción y del efecto de estas variables en el fenómeno de ensuciamiento, siendo los más utilizados las pruebas de ensuciamiento realizadas en reactores Batch y en reactores con recirculación [21, 45-47, 51, 54, 56].

El reactor Batch o autoclave cuenta de forma general con un sistema de control de temperatura, presión y un sistema de agitación (para simular las condiciones de flujo). Los ensayos de ensuciamiento son realizados utilizando probetas o cupones hechos de material metálico (aceros al carbono o aceros inoxidable), para evaluar el efecto de la temperatura y demás variables sobre el ensuciamiento generado en la superficie del metal.

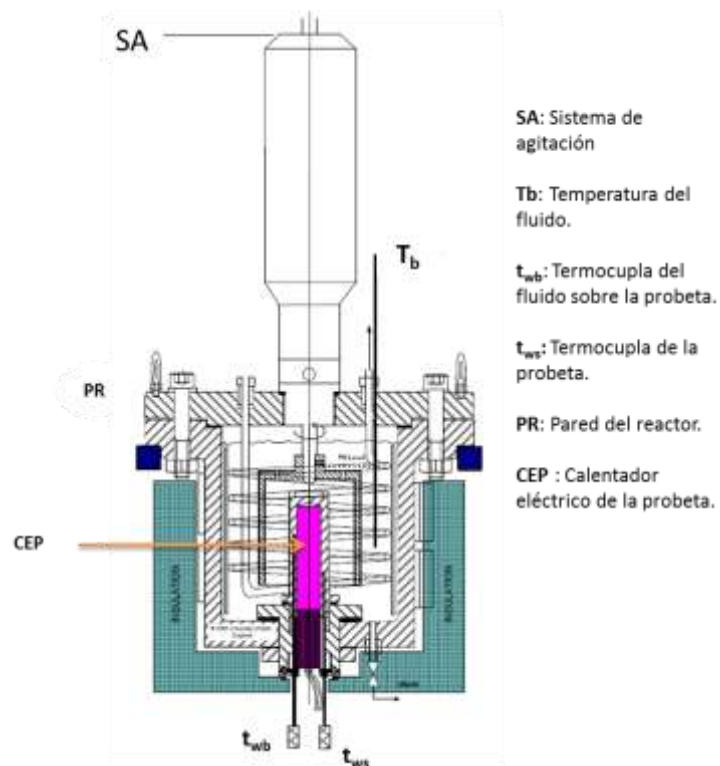


Figura 3. Reactor Batch con sistema de agitación-ensayos de ensuciamiento [21].

A diferencia del reactor discontinuo (reactor Batch), los reactores con recirculación como su nombre lo indica cuentan con un sistema de recirculación, para simular de una mejor forma la velocidad de flujo. Los ensayos de ensuciamiento realizados en este tipo de reactor son denominados ensayos de flujo anular (Ensayo Annulus). Este tipo de ensayo cuenta además del reactor con recirculación, un sistema de calentamiento adicional que permite el alojamiento de probetas y permite el control de la temperatura del material de prueba como lo muestra la Figura 4.

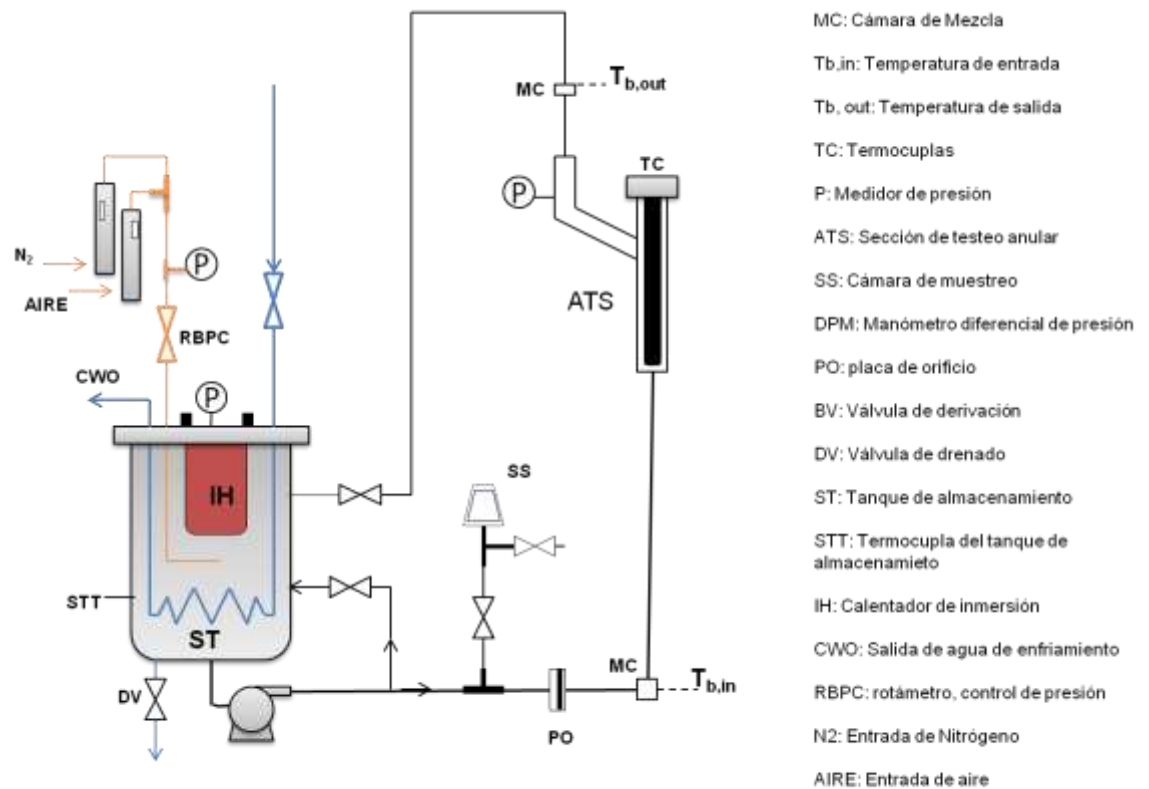


Figura 4. Reactor con sistema de recirculación: ensayo de flujo anular [3].

2 INTRODUCCIÓN AL PRESENTE TRABAJO

2.1 JUSTIFICACIÓN

Las refinerías colombianas actuales no se encuentran diseñadas para el procesamiento directo de crudos pesados, por lo cual el uso de mezclas de crudo es necesario para realizar el proceso. Sin embargo, esto conlleva a tener problemas en las diferentes unidades de refinación, dado que estos crudos poseen componentes que otorgan severidad y aceleración a los daños del material actual de las unidades. Por lo anteriormente mencionado, es de interés para Ecopetrol el conocimiento del efecto generado por crudos pesados y sus mezclas en el sistema de precalentamiento de las unidades de refinación de crudo. Para lo cual se hace necesaria la investigación de la influencia que tiene el material inorgánico (en forma de sales), en el fenómeno de ensuciamiento que sufren los precalentadores a temperaturas inferiores a 300°C.

2.2 HIPÓTESIS

Durante el precalentamiento de crudo correspondiente a un proceso de refinación primaria, el aumento del contenido total de sal presente en el crudo, genera un mayor contenido de material depositado sobre la superficie de un acero al carbono SA-516 Gr 70.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 Objetivo general

Determinar la influencia de la concentración total de sal de crudos colombianos, sobre el fenómeno de ensuciamiento generado en la superficie de un acero al carbono SA-516 Gr 70.

2.3.2 Objetivos específicos

- Seleccionar el método de limpieza adecuado para el acondicionamiento de los cupones de acero SA 516 Gr 70, luego de realizados los ensayos de ensuciamiento.
- Evaluar mediante ensayos de ensuciamiento en un reactor Batch, el efecto de la concentración total de sal sobre el fenómeno de ensuciamiento a condiciones de precalentamiento de crudo.
- Caracterizar los depósitos formados mediante técnicas de caracterización superficial y ensayos de resistencia a la polarización.

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

En el presente trabajo de investigación se utilizó como material de estudio el acero al carbono SA 516 Gr 70, el cual es usado actualmente en las refinerías de petróleo Colombianas.

El acero al carbono fue preparado en forma de cupones de tipo incrustación, los cuales cuentan con dos huecos de sujeción al porta cupones y con seis pares de huecos de diferente diámetro como se observa en la Figura 5. El propósito de utilizar estos cupones de incrustación fue ofrecer más sitios potenciales para que exista depósito de material.

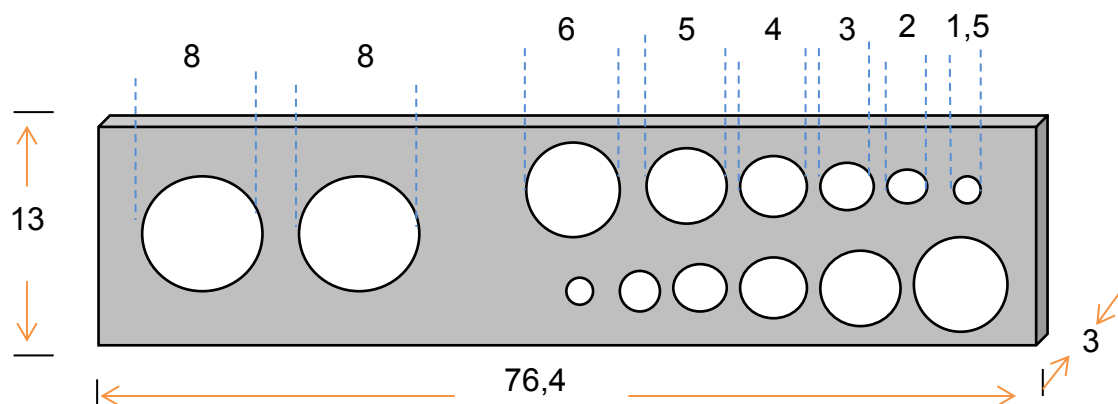


Figura 5. Esquema de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 tipo incrustación usados para ensayos de ensuciamiento. Dimensiones en milímetros (mm).

Fuente: Autor

Para la realización de ensayos experimentales fue utilizado un reactor Batch de 1L con sistema de agitación construido por la compañía Parr Instruments, modelo Parr 4848. Las condiciones de operación máximas permitidas según el modelo son, velocidad de agitación de 600 revoluciones por minuto (rpm), presión de

operación de 3000 psi y temperatura de operación de 500°C. Dispone de control de temperatura y presión del sistema. La temperatura del sistema se alcanza por medio de una chaqueta eléctrica, la cual cubre el cilindro del reactor. La temperatura es medida por una termocupla que se aloja dentro del cabezal del reactor. La presión del sistema puede ser manipulada por medio del ingreso y salida de gases, para lo cual el reactor cuenta con sus respectivas válvulas y una tercera válvula o válvula de seguridad en caso de sobrepaso de la presión máxima. A demás de lo anteriormente descrito, el equipo posee dos sistemas de enfriamiento basados en el flujo continuo de agua. El primer sistema se encarga del enfriamiento del agitador magnético durante el transcurso de la prueba y el segundo sistema es el encargado de reducir la temperatura general del reactor. Las muestras de estudio son acopladas en el porta cupones, el cual se coloca en el eje del agitador magnético. Un esquema del reactor puede ser observado en la Figura 6.

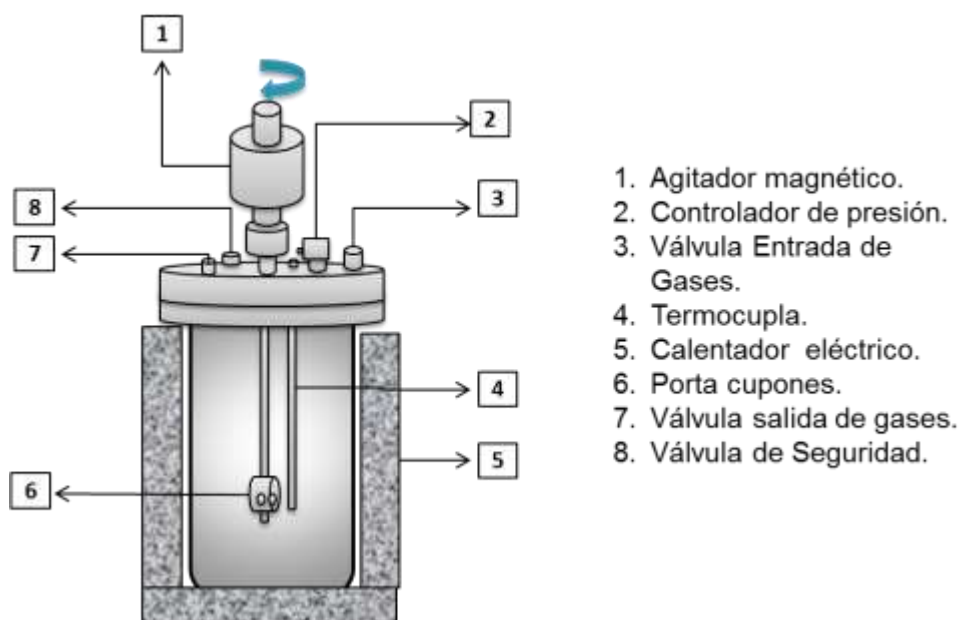


Figura 6. Esquema de Reactor Batch con agitador magnético. Parr Instruments 4848.

Fuente: Autor

Los ensayos experimentales se realizaron utilizando cuatro (4) crudos colombianos, tres (3) de ellos clasificados como crudos pesados y el restante como crudo mediano. La selección de estos cuatro (4) crudos se hizo atendiendo al contenido inicial de sal. Los crudos y su caracterización fueron proporcionados por Ecopetrol S.A.

Tabla 4. Nomenclatura para los crudos colombianos utilizados en ensayos de ensuciamiento.

Nombre	Nomenclatura
Crudo Pesado 1	Crudo I
Crudo Pesado 2	Crudo II
Crudo Pesado 3	Crudo III
Crudo Mediano	Crudo IV

Fuente: Autor

3.2 ENSAYOS DE ENSUCIAMIENTO

La realización de los ensayos de ensuciamiento se llevó a cabo en cuatro etapas principales: adecuación de los cupones, adecuación del reactor, puesta en marcha del reactor y limpieza posterior a la prueba (reactor y cupones).

La adecuación de los cupones se realizó de acuerdo con la norma NACE SP0775-2013 [35], para lo cual la superficie del cupón fue pulida con un papel abrasivo N 120. Luego los cupones fueron limpiados con acetona usando un baño de ultrasonido por 10 minutos y por último secados con aire caliente y guardados en un desecador.

Finalizada la adecuación de los cupones se realizó el montaje del crudo y de los cupones dentro del reactor. Se usó un volumen de 750 ml de crudo para cada ensayo experimental. Los cinco cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 se colocaron en el porta cupones y este a su vez en el eje principal del cabezal del reactor, finalmente todo el conjunto se instaló dentro del cilindro del reactor. Seguidamente se realizó el sellado del reactor, usando un torque de 50 lb /ft-f sobre los tornillos de sujeción, asegurando un perfecto sello entre el cabezal y el cilindro del reactor. Se procedió a instalar el sistema de enfriamiento, control de temperatura, control de presión y sistema de entrada y salida de gases. El montaje final del reactor se observa en la Figura 7.



Figura 7. Montaje experimental: ensayos de ensuciamiento en Reactor Batch Parr con sistema de agitación, control de presión y temperatura.

Realizado el anterior montaje, se realizó un proceso de purgado usando nitrógeno, para la eliminación del aire que pudo haber quedado dentro del reactor luego del proceso de sellado. Logrado esto, el reactor se fija a condiciones de temperatura

(variable) y presión de 340 psi. La temperatura de operación se alcanza luego de aproximadamente 2.5 horas de encendido el equipo. La inyección de nitrógeno es necesaria para alcanzar la presión del sistema. A partir de ese momento el ensayo experimental da inicio, con la continua observación de las condiciones de operación para evitar la variabilidad y reducir los riesgos operacionales.

Transcurrido el tiempo de ensayo, se apaga el reactor y se emplea el sistema de enfriamiento para reducir la temperatura. El reactor debe ser despresurizado antes de la apertura del mismo.

Una vez abierto el reactor se realiza la recolección del crudo remanente para su posterior caracterización. El cilindro y cada una de las partes del reactor se limpian usando varsol como solvente para retirar residuos de crudo.

Terminado cada ensayo los cupones son limpiados con varsol, secados en aire caliente y almacenados en un desecador para la posterior caracterización superficial.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los cupones de acero al carbono fueron analizados mediante espectroscopía de emisión óptica para evaluar la composición inicial del acero. El análisis superficial posterior a cada ensayo de ensuciamiento se realizó por medio de técnicas de caracterización. Un microscopio electrónico de barrido de referencia QUANTA FEG 650 propiedad del laboratorio de Microscopía- Parque Tecnológico Guariguará (PTG), permitió la observación de la superficie del acero y la determinación de la composición elemental mediante análisis puntual (EDS). Para identificar la formación de compuestos mayores, menores y trazas presentes en la superficie del cupón, se usó un difractómetro de rayos X marca BRUKER modelo

D8 Discover Geometría DaVinc, propiedad del laboratorio de Difracción de Rayos X-PTG.

Para las pruebas gravimétricas se utilizó una balanza digital Mettler AE 240 de cuatro cifras decimales con precisión de indicación de 0.01 mg en un campo de 40 g y de 0.1 mg para un campo de 200 g. La ganancia de masa de los cupones, la cual se definió como:

$$\textit{Ganacia de masa} = \textit{Peso final del cupón} - \textit{Peso inicial del cupón}$$

Donde el peso final del cupón es el peso registrado por la balanza luego de ser realizada la prueba de ensuciamiento y de ser limpiados los cupones de acero al carbono SA 516-G70.

Junto con los anteriores métodos de caracterización, se realizaron pruebas de resistencia a la polarización utilizando un equipo GAMRY 600 propiedad el laboratorio GIC-PTG, para evaluar las características de la capa formada sobre la superficie del acero. Se usó un área de 1 cm² de acero al carbono SA 516 Gr 70, en una celda con solución de cloruro de sodio al 3% p/v y tres electrodos: electrodo de trabajo (cupón), electrodo de referencia (Plata-cloruro de Plata) y un cotraelectrodo (grafito).

La caracterización inicial de los crudos, se realizó por medio de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) junto con las normas ASTM D664 [36], ASTM D4294 [37], ASTM D 512 [38]. Esta caracterización fue realizada en el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP). El análisis del crudo remanente luego de realizados los ensayos de ensuciamiento fue realizado en el laboratorio de espectroscopía del Instituto Colombiano de Petróleo (ICP), utilizando ICP-OES.

3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

Las variables de estudio para el desarrollo experimental fueron la temperatura de operación y el tiempo de experimentación. Las condiciones de operación se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros operacionales.

Parámetros de operación	Valor
Temperatura de operación (°C)	200 - 300
Tiempo experimental (h)	10-35
Presión de operación (psi)	340
Velocidad de agitación (rpm)	15

Fuente: Autor

El diseño experimental utilizado se basó en una etapa inicial para ajuste de variables y una segunda etapa para evaluación de dichas variables.

3.4.1 Optimización de método de limpieza de los cupones al terminar los ensayos de ensuciamiento (ETAPA I)

En la Etapa I, se evaluó el sistema de limpieza usado en [34], para lo cual se realizó en primera instancia una ampliación del rango de tiempo experimental, realizando pruebas de ensuciamiento a partir de 10 horas y variando el tiempo cada 5 horas hasta un tiempo final de 35 horas. En esta etapa el crudo utilizado fue el Crudo I (Tabla 6).

Tabla 6. Ensayos preliminares de ensuciamiento con el Crudo I. Preliminar (Pre).

Prueba	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Pre1	260	10
Pre2	260	15
Pre3	260	20
Pre4	260	25
Pre5	260	30
Pre6	260	35

Fuente: Autor

Se realizaron seis (6) ensayos de ensuciamiento usando los mismos tiempos experimentales anteriormente descritos, para evaluar el método de limpieza utilizando tres diferentes solventes: acetona, n-pentano y varsol. Para esta investigación el método de limpieza se realizó por inmersión de los cupones en el solvente y no por aspersion. El propósito fue elegir el solvente más apropiado para la limpieza de los cupones luego de realizados los ensayos.

Tabla 7. Experimentos de ensuciamiento con el Crudo I. Evaluación de método de limpieza. Prueba Limpieza (PL-). Método I: Acetona. Método II: n- pentano. Método III: Varsol.

Prueba N°	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Método I	Método II	Método III
PL-1	220	10	X	X	X
PL-2	220	15	X	X	X
PL-3	220	20	X	X	X
PL-4	220	25	X	X	X
PL-5	220	30	X	X	X
PL-6	220	35	X	X	X

3.4.2 Efecto del contenido de sal en los crudos sobre la formación de la capa de ensuciamiento (ETAPA II).

En la Etapa II, cuatro (4) crudos colombianos de los cuales tres eran crudos pesados y el cuarto un crudo mediano (clasificación gravedad API) otorgados por Ecopetrol SA (Tabla 6), fueron usados para la realización de ensayos de ensuciamiento. Los ensayos se realizaron para un tiempo experimental de 35 horas con variación de la temperatura experimental para cada crudo. Las condiciones del diseño experimental se observan en la Tabla 8.

Tabla 8. Diseño experimental etapa II. Tiempo de prueba de 35 horas. Prueba experimental (PE-).

N Prueba	Crudo	Temperatura (°C)
PE-1	Crudo I	220
PE-2	Crudo I	300
PE-3	Crudo II	220
PE-4	Crudo II	300
PE-5	Crudo III	220
PE-6	Crudo III	300
PE-7	Crudo IV	220
PE-8	Crudo IV	300

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AL CARBONO SA 516 Gr 70.

La Tabla 9, resume la composición del acero utilizado. El acero es un acero al carbono, con manganeso como principal elemento de aleación.

Tabla 9. Composición elemental acero al carbono SA 516 Gr 70.

Elemento	Porcentaje (%p)
Carbono	0.148
Silicio	0.226
Manganeso	0.959
Fósforo	0.013
Azufre	<0.150
Aluminio	0.033
Cromo	0.014
Cobre	0.015
Molibdeno	0.010
Titanio	0.022
Vanadio	0.054
Hierro	98.2

Fuente: Laboratorio de Espectroscopía-PTG.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE TRABAJO.

La elección de los crudos de trabajo se realizó de acuerdo al contenido total de sal presente en los crudos, tomando como valor inferior 0.94 Lb/1000Bls y un valor máximo de 16.3 Lb/1000Bls, de acuerdo con la disponibilidad de crudos. Estos crudos fueron elegidos dado que el propósito de este trabajo es observar la influencia del contenido de sal en la formación de capas de ensuciamiento. La caracterización de los crudos fue proporcionada por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP). La Tabla 10 resume algunas propiedades de los crudos de trabajo empleados en el presente trabajo.

Tabla 10. Propiedades de los crudos Colombianos empleados en el presente trabajo.

Nombre	°API	Sal (lb/1000Bls)	TAN	Azufre (%p)
Crudo I	12,3	9,9	6,72	1,5
Crudo II	12,3	2,8	4,94	1,34
Crudo III	12,8	0,94	0,1	2,4
Crudo IV	20,8	16,3	2,31	1,06

Fuente: Instituto Colombiano de Petróleo (ICP).

4.3 OPTIMIZACIÓN DE MÉTODO DE LIMPIEZA DE LOS CUPONES AL TERMINAR LOS ENSAYOS DE ENSUCIAMIENTO (ETAPA I).

La ganancia en masa de los cupones, una vez realizada su exposición en el reactor batch con el Crudo I por tiempos de 10, 15, 20, 25, 30 y 35 horas a 260°C, se presenta en la Figura 8. Como se observa, la desviación estándar de los resultados (rectas verticales en la Figura 8) para todos los puntos de

experimentación sugiere que el método de limpieza utilizado (limpieza con varsol por aspersión) no permite cuantificar de una manera establece los cambios en la ganancia de masa presentada. De esta forma la ganancia en masa no necesariamente estaría relacionada con la formación de una capa de ensuciamiento.

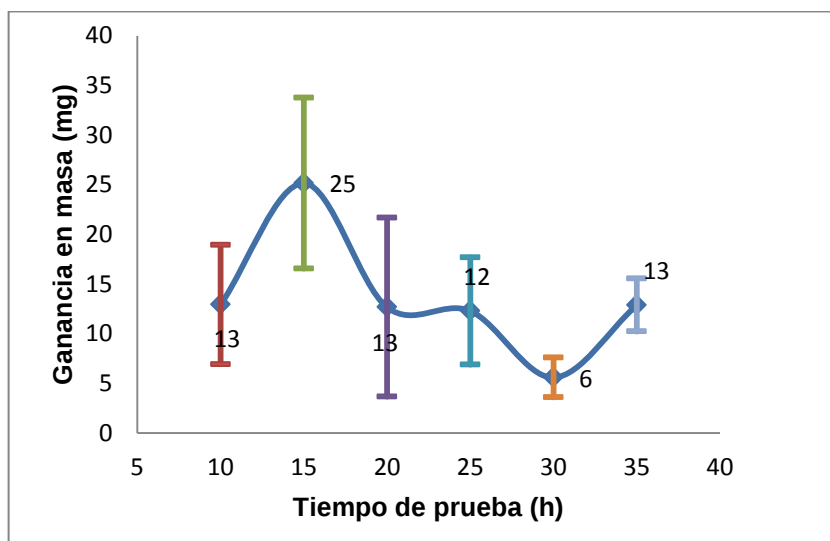


Figura 8. Ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento con el Crudo I, para tiempos de 10 a 35 horas, a 260°C.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se realizó un nuevo set de experimentos esta vez utilizando una temperatura de operación de 220°C. Se observa que la ganancia de masa se incrementa a medida que se incrementa el tiempo de experimentación [34]. Los tiempos de exposición comprendieron de 10 a 35 horas. Con el propósito de determinar el efecto del método de limpieza sobre la ganancia en masa, se utilizaron tres solventes diferentes de limpieza: acetona, n-pentano y varsol. Para el análisis de estos resultados fueron dispuestos cuatro (4) cupones por cada método de limpieza para un total de doce (12) cupones cargados en el reactor. Es decir que las condiciones de operación para cada uno de los tiempos fueron las mismas para los 3 métodos. Dada la no existencia de un método de limpieza estándar, el método de limpieza utilizado en el presente

trabajo consistió en tomar cada cupón luego de realizado el ensayo de ensuciamiento y depositarlo en aproximadamente 50mL de solvente (acetona, n-pentano o varsol) durante un minuto, luego fueron retirados y secados a temperatura ambiente. Este procedimiento se realizó en repetidas oportunidades hasta observar la superficie del acero libre de presencia de crudo.

La Tabla 11, presenta los resultados del comportamiento de la ganancia de masa de los cupones frente al tiempo experimental y para cada uno de los solventes de limpieza utilizados. El signo positivo (+) indica la existencia de ganancia de masa luego de la limpieza de los cupones, por el contrario el signo negativo (-), indica que luego del procedimiento de limpieza, no fue observada ganancia de masa sobre la superficie del cupón. Como se observa en la Tabla 12, los tiempos de experimentación para los cuales se registra ganancia de masa para los tres métodos son, 30 y 35 horas. Aunque para un tiempo de 30 horas existe ganancia de masa sobre la superficie del material para los tres métodos de limpieza, esta fue menor con respecto a la presentada a 35 horas.

Tabla 11. Evaluación cualitativa de ganancia de masa de los cupones de acero SA 516 Gr 70, usando acetona, n-pentano y varsol como solventes de limpieza.

Tiempo (h)	Acetona	n-Pentano	Varsol
10	-	-	-
15	-	-	-
20	-	-	-
25	+	-	-
30	+	+	+
35	+	+	+

La ganancia de masa presentada de menor a mayor, establece el siguiente orden para los tres solventes de limpieza: varsol, n-pentano y acetona. La elección del método de limpieza se basó en el resultado positivo para ganancia de masa, así como también en el criterio cualitativo de la menor presencia de crudo sobre la superficie del material luego de la limpieza, para un mejor análisis posterior de la superficie por las técnicas de caracterización presentadas en el capítulo anterior. El procedimiento de limpieza con varsol fue el elegido dado que permitió resultados más reproducibles (menor variación estándar) y una superficie libre de crudo. La presencia de crudo sobre la superficie del cupón en los otros dos métodos una vez finalizada la limpieza, podría estar relacionada con una fracción de crudo insoluble (Asfaltenos) en solventes de cadena corta. Sin embargo, aunque la presencia de una película de crudo existía sobre la superficie del acero luego de la limpieza y que podría estar asociada a algún proceso alterno de ensuciamiento (precipitación de asfaltenos), no se tuvo en cuenta en el presente trabajo, dado que dicha película no presentaba una consistencia sólida o la suficiente adherencia luego de ser secados los cupones, si no que era más bien debida a la alta viscosidad del crudo de trabajo.

La Figura 9 refleja el estado final de los cupones de acero al carbono finalizado el ensayo de ensuciamiento, en ella se observa una capa densa de crudo (color negra) sobre la superficie del metal. Esta capa no es homogénea ni es sólida, sino por el contrario es viscosa aun cuando es realizado el proceso de secado.



Figura 9. Cupón acero al carbono SA 516-Gr 70 finalizado ensayo de ensuciamiento a 220°C y 30 horas, sin procedimiento de limpieza.

La Figura 10, evidencia el estado final del cupón de acero al carbono luego de la limpieza con acetona. Se puede observar que luego de realizado el método de limpieza, la superficie aún contiene crudo sobre la superficie del material. De igual forma el cupón sometido a limpieza con n-pentano presenta la misma característica anterior (Figura 11). Por último, en la Figura 12, se observa la superficie del cupón luego de ser sometido a limpieza con varsol finalizado el ensayo de ensuciamiento. Esta superficie no contiene presencia de capa de crudo como en los casos anteriores, pero si presenta un cambio de coloración del material, al ser comparado con el estado inicial del mismo (sin realizar ensayo de ensuciamiento).



Figura 10. Cupón acero al carbono SA Gr 70 finalizado ensayo de ensuciamiento a 220°C por 30 horas, método de limpieza I, acetona.



Figura 11. Cupón acero al carbono SA 516 Gr 70, finalizado ensayo de ensuciamiento a 220°C por 30 horas, método de limpieza II, n-pentano.



Figura 12. Cupón acero al carbono SA 516 Gr 70, finalizado ensayo de ensuciamiento a 220°C por 30 horas, método de limpieza III, varsol.

4.4 EFECTO DEL CONTENIDO DE SAL EN LOS CRUDOS SOBRE LA FORMACIÓN DE LA CAPA DE ENSUCIAMIENTO (ETAPA II)

4.4.1 Inspección visual de los cupones

En la Figura 11, se observa la superficie del acero al carbono SA 516 Gr70, luego de realizado el proceso de pulido y limpieza antes de ser expuesta al ensayo de ensuciamiento. En las Figuras 12 y 13 se observa la superficie del cupón luego de realizadas los ensayos de ensuciamiento a 220 y 300°C y de su posterior proceso de limpieza. En ambos casos, se presenta un cambio en la coloración y apariencia respecto a la superficie inicial. Es particularmente evidente que los cupones expuestos a 300°C presentan una capa exterior, la cual se observa en algunas regiones con grietas (Figura 14).



Figura 13. Cupón Acero 516 Gr70, sometido a proceso inicial de pulido y limpieza.



Figura 14. Cupón Acero 516 Gr70 expuesto ensayo de ensuciamiento a 220°C por 35 horas.



Figura 15. Cupón Acero 516 Gr70 expuesto ensayo de ensuciamiento a 300°C por 35 horas.

4.4.2 Resultados de las mediciones por gravimetría

La ganancia de masa promedio de los cupones luego de cada prueba para los diferentes crudos utilizados se resume en la Figura 16. Para una temperatura de 220°C el Crudo II presenta la mayor ganancia de masa, seguido del Crudo I, Crudo IV y por último el Crudo III. Aunque al aumentar la temperatura de operación, la ganancia de masa en las probetas se incrementa, el Crudo II presenta la menor ganancia de masa a la mayor temperatura con respecto a los otros crudos.



Figura 16. Ganancia de masa promedio de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento con los diferentes crudo de trabajo a 220 C y 300°C por 35 horas.

Lo anterior sugiere que el aumento de la temperatura de operación favorece la formación de un depósito sobre la superficie del acero, representado por una ganancia en masa. De esta forma la temperatura sería una variable que afecta la cinética del mecanismo de ensuciamiento que produce la capa.

La relación entre la ganancia de masa de los cupones y el contenido total de sal inicial de los crudos se observa en la Figura 17. El orden de los crudos de menor a mayor según su contenido inicial de sal para los crudos pesados, es el siguiente: Crudo III, Crudo II, Crudo I. Tanto para 220°C como para 300°C, no es posible identificar una tendencia de la ganancia de masa que sufren los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70, con respecto al contenido inicial total de sal. A 220°C la mayor ganancia de masa se observa para un valor inicial de sal de 2.8 Lb /1000 Bls, que corresponde a la concentración total de sal del Crudo II. Sin embargo cuando la temperatura de operación se incrementa (300°C), la ganancia de masa respecto al contenido de sal inicial en crudo es menor para esta concentración. Como se observa en la Figura 17(a) y 17 (b).

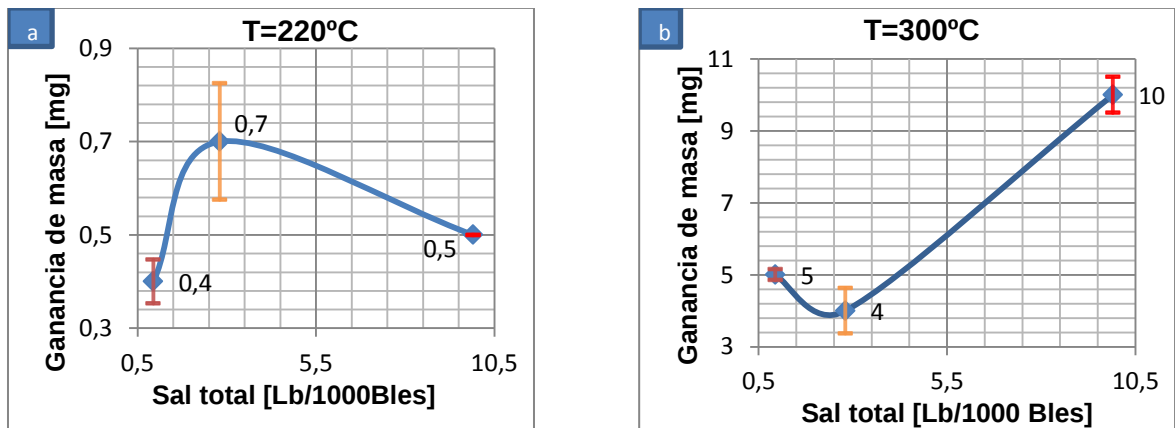


Figura 17. Comportamiento de la ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento respecto al contenido total de sal de los crudo pesados. (a) Comportamiento a 220°C. (b) Comportamiento a 300°C.

La Figura 18, expresa la relación entre la ganancia de masa de los cupones y el contenido total de azufre para los tres crudos pesados. El orden de menor a mayor según su contenido de azufre fue el siguiente: Crudo III, Crudo I y Crudo II. Se observa que a 220°C (Figura 18(a)) existe una relación inversamente proporcional entre el contenido de azufre en el crudo y la ganancia de masa. Aunque para 300°C (Figura 18 (b)), la ganancia de masa aumenta, a medida que el contenido de azufre aumenta, se observa que para un valor de 1.5% peso de azufre la ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 es mayor frente al contenido máximo de azufre (2.5% peso). Los resultados a 220°C y 300°C evidencian que el proceso de ganancia de masa no solo depende del contenido total de azufre en el crudo, sino que también depende del compuesto sulfurado existente en el crudo, debido a que de acuerdo con el compuesto sulfurado existente, la reacción de los mismos con compuestos del crudo tiene o no lugar [16]. Por otra parte es posible que existe una sinergia en el proceso que puede estar relacionada con el contenido de ácidos orgánicos [58].

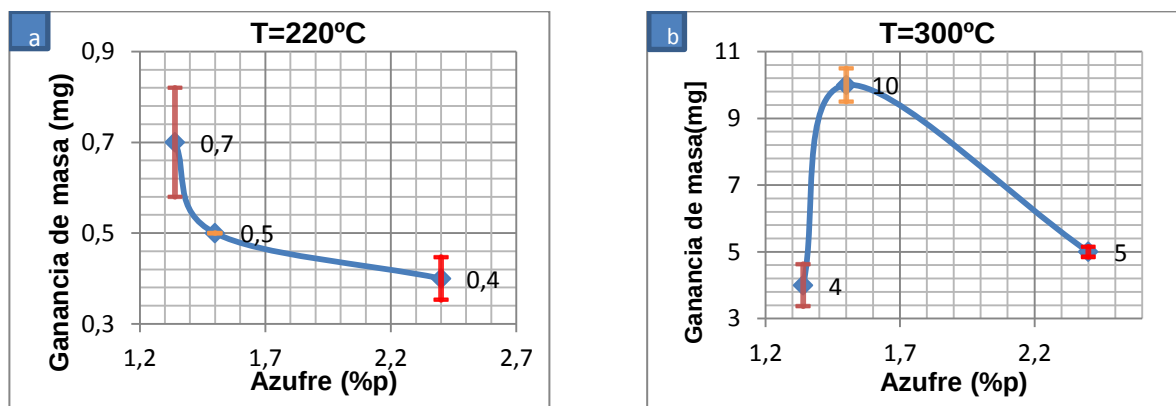


Figura 18. Comportamiento de ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento respecto al contenido total de azufre de los crudo de trabajo. (a) Comportamiento a 220 y (b) Comportamiento a 300°C.

De igual forma, la relación existente entre el contenido total de ácidos orgánicos (TAN), del crudo y la ganancia de masa presentada por los cupones de acero al carbono fue analizada como se observa en la Figura 19.

El contenido de ácidos orgánicos en el crudo establece el siguiente orden para los crudos pesados utilizados en la investigación. El orden de menor a mayor, es el siguiente: Crudo III, Crudo II y Crudo I. Tanto el Crudo I como el Crudo II poseen mayor contenido de ácidos orgánicos que el Crudo III, por lo que de forma general se observa una mayor ganancia de masa de los cupones expuestos a estos dos crudos para una temperatura de operación de 220°C (Figura 19 (a)). Sin embargo a 300°C (Figura 19(b)), el comportamiento es diferente, siendo el Crudo I y el Crudo III los de mayor ganancia de masa.

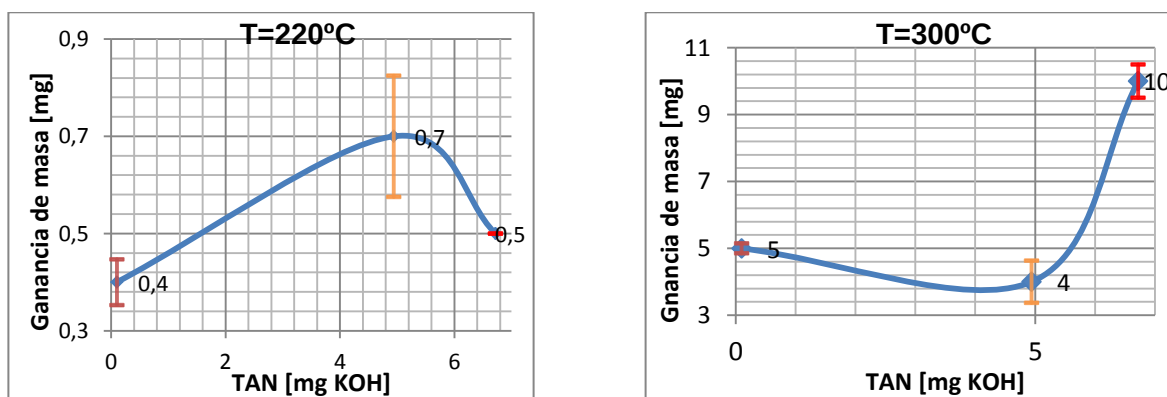


Figura 19. Comportamiento de ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento respecto al contenido total de ácidos orgánicos (TAN) de los crudo de trabajo. (a) Comportamiento a 220 y (b) Comportamiento a 300°C

En la Figura 20 (a) y (b), se observa claramente que aun cuando dos crudos poseen la misma gravedad API (Crudo I y Crudo II), la ganancia de masa de los cupones es diferente para cada caso, confirmando que el ensuciamiento depende no solo de la naturaleza del crudo sino también de sus propiedades específicas y de la interacción de las mismas [3,16-19, 22, 29,48-50].

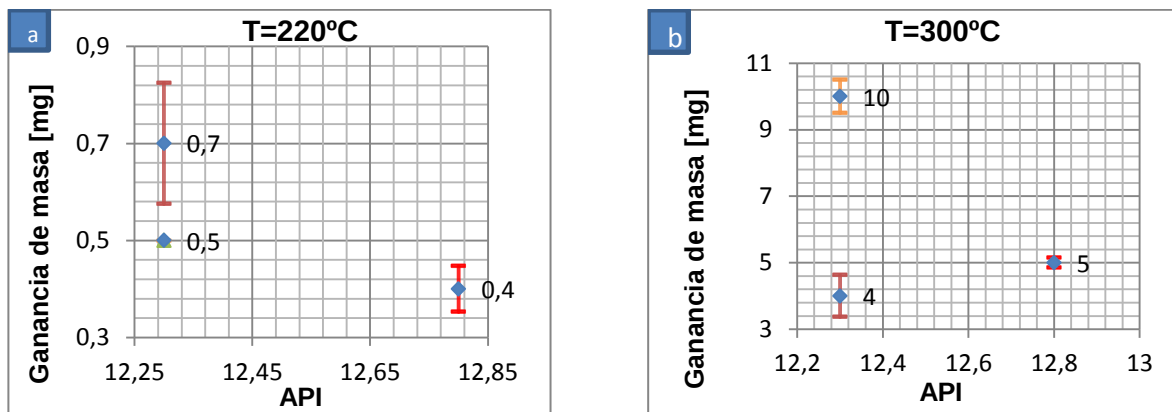


Figura 20. Comportamiento de ganancia de masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento respecto a la gravedad API de los crudos pesados. (a) Comportamiento a 220 y (b) Comportamiento a 300°C.

Los resultados gravimétricos y el posterior análisis de la influencia de cada una de las propiedades de los crudos sobre la ganancia de masa de los cupones de acero al carbono permiten sugerir dos posibles mecanismos de ensuciamiento. Estos mecanismos están relacionados con la temperatura de operación y con la composición elemental de los crudos de trabajo.

A la temperatura de 220°C, la ganancia de masa en este caso, puede atribuirse a la formación de depósitos o incrustaciones sobre la superficie del acero, dado a que en esta temperatura el agua disuelta en el crudo se encuentra en fase vapor, generando así un estado de supersaturación para las sales, el cual conlleva a su posterior cristalización y adherencia superficial. Por otra parte a 300°C, tanto el contenido total de azufre como la acidez total del crudo (TAN) favorecen la formación de capas de ensuciamiento a dicha temperatura. El ensuciamiento generado sobre la superficie es entonces producto de la sinergia de procesos corrosivos (sulfidación y corrosión nafténica) que forman películas de sulfuros de hierro [48-50, 58].

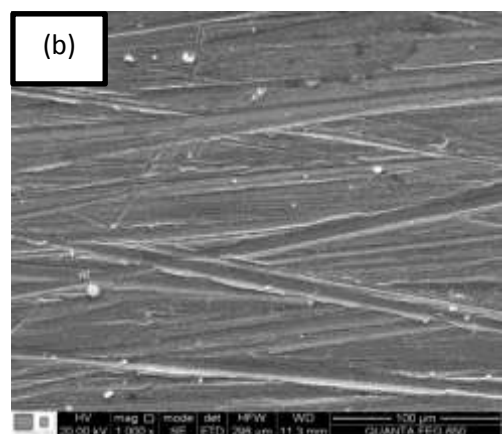
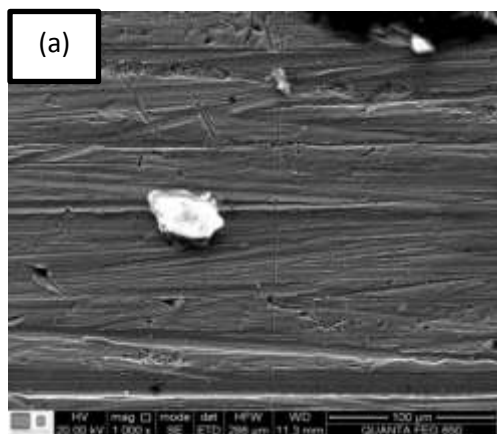
Por último se evidencia que la naturaleza de los crudo determina en gran medida la ganancia de masa de los cupones, puesto que aun teniendo dos crudos con

igual gravedad API, la ganancia de masa registrada es diferente, dado a que las concentraciones de azufre, ácidos orgánicos, sal, así como los demás componentes del crudo, varían para cada uno de los crudos experimentales utilizados.

4.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido con dispersión de rayos x (SEM-EDS) se utilizó para identificar cualitativamente las causas del incremento en la masa de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70, luego de realizados los ensayos de ensuciamiento y de su posterior limpieza.

A una temperatura de 220°C, los resultados de las micrografías, Figuras 21 (a) (b) (c) y (d) demuestran la formación de depósitos de cristales de color blanco sobre la superficie del acero. Sin embargo, también puede observarse que en el área analizada de cada cupón la presencia de estos cristales es mínima.



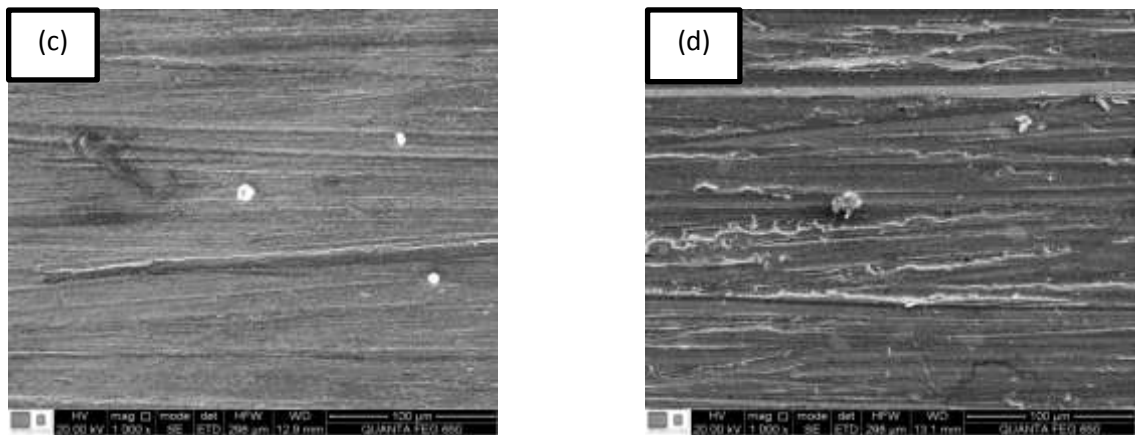


Figura 21. Micrografías electrónicas de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 luego del ensayo de ensuciamiento por 35 horas a 220°C. (a) Cupones expuestos al Crudo I, (b) Cupones expuestos al Crudo II, (c) Cupones expuestos al Crudo III, (d) Cupones expuestos al Crudo IV.

La Figura 23, representa la composición química elemental del cristal, se observa claramente la presencia de cloro y sodio. De la misma manera fueron analizados cada uno de los cupones expuestos a los diferentes crudos a una temperatura de 220°C, indicando también la presencia de cloro y sodio.

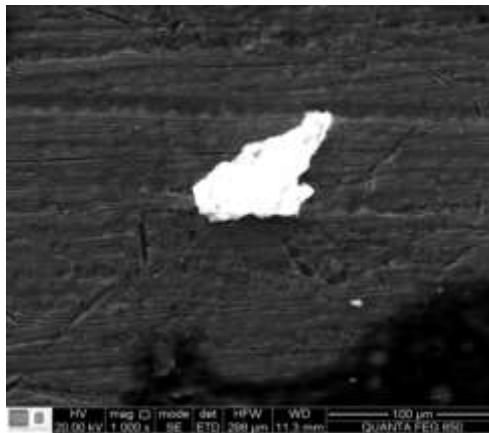


Figura 22. Micrografía electrónica, cupón de acero al carbono SA 516 Gr 70 luego de ensayo de ensuciamiento con el Crudo I a 220°C, por 35 horas.

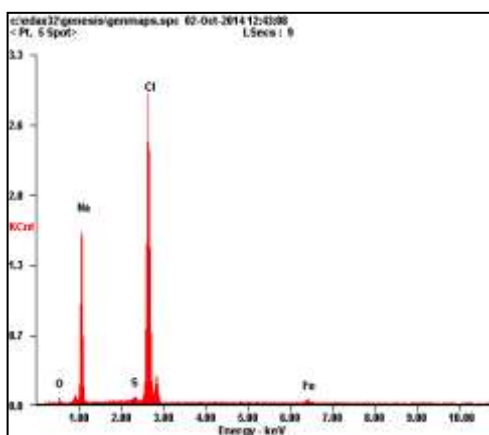


Figura 23. Espectro EDS de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a ensayos de ensuciamiento con el Crudo I, a 220°C por 35 horas.

Fuente: Laboratorio de microscopía- PTG-UIS

Las Figuras 24 (a) (b) (c) y (d) demuestran la formación de capas a una temperatura de 300°C, la cuales están adheridas a la superficie del material. Los cupones expuestos al Crudo II presentan levantamiento de fragmentos de la capa (Figura 24 (b)). De igual manera los cupones expuestos al Crudo II y Crudo IV presentan agrietamientos en la capa formada como se puede observar en la Figuras 24 (c) y (d), respectivamente.

Las fisuras presentadas en las capas formadas y detectadas en las micrografías, pueden ser el resultado del crecimiento de la capa, así como del proceso de limpieza luego de realizados los ensayos de ensuciamiento.

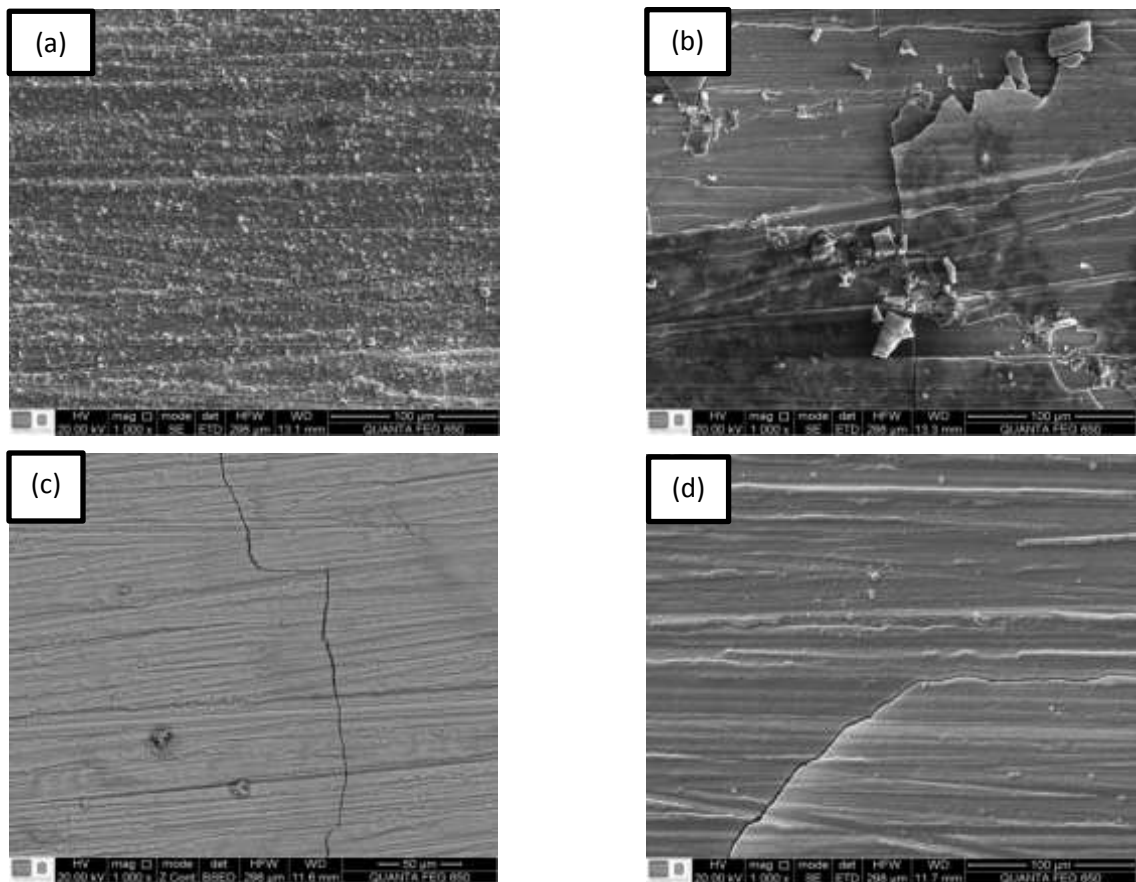


Figura 24. Micrografías electrónicas de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 luego del ensayo de ensuciamiento por 35 horas a 300°C. (a) Cupones expuestos al Crudo I, (b) Cupones expuestos al Crudo II, (c) Cupones expuestos al Crudo III, (d) Cupones expuestos al Crudo IV

Fuente: Laboratorio de microscopía- PTG-UIS

Las Figuras 25 (a) (b) (c) y (d) permiten observar el tamaño y la forma de los cristales que componen las capas que se formaron luego de realizada los ensayos de ensuciamiento y que corresponden a cada uno de los crudos estudiados. En las Figura 25 (a) y (d) se evidencia el crecimiento de la capa y del tamaño de los cristales. La Figura 25 (b) permite observar la homogeneidad en el tamaño cristalino de la capa. De la misma forma la Figura 25 (c) proporciona la misma evidencia que la imagen anterior, pero además de ello se puede observar la leve presencia de cristales de mayor tamaño. Esto se relaciona con los datos

reportados en la Figura 16, donde la ganancia de masa es mayor para el Crudo I, seguida del Crudo IV, Crudo III y finalmente el Crudo II, en ensayos realizados a 300°C.

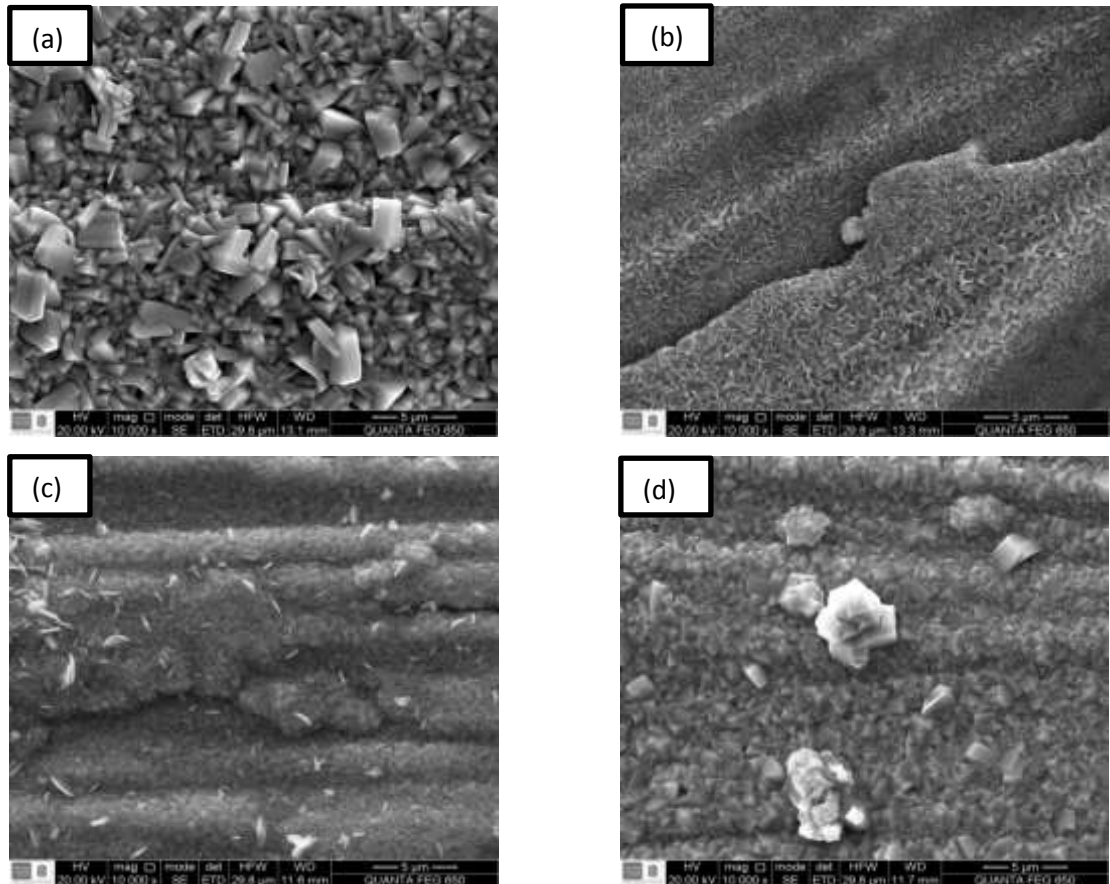


Figura 25. Micrografías electrónicas de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 luego del ensayo de ensuciamiento por 35 horas a 300°C (a) Cupones expuestos al Crudo I, (b) Cupones expuestos al Crudo II, (c) Cupones expuestos al Crudo III, (d) Cupones expuestos al Crudo IV.

En el análisis SEM realizado a cada una de los cupones expuestos a una temperatura de 300°C se observa claramente la formación de capas de material depositado en la superficie del material. Al realizar un análisis puntual sobre la superficie (EDS), se observa altos contenidos de hierro y azufre, por lo cual probablemente la capa formada sobre la superficie sea de sulfuro de hierro, el cual

es el principal mecanismo de ensuciamiento a temperaturas por debajo de 350°C [23].

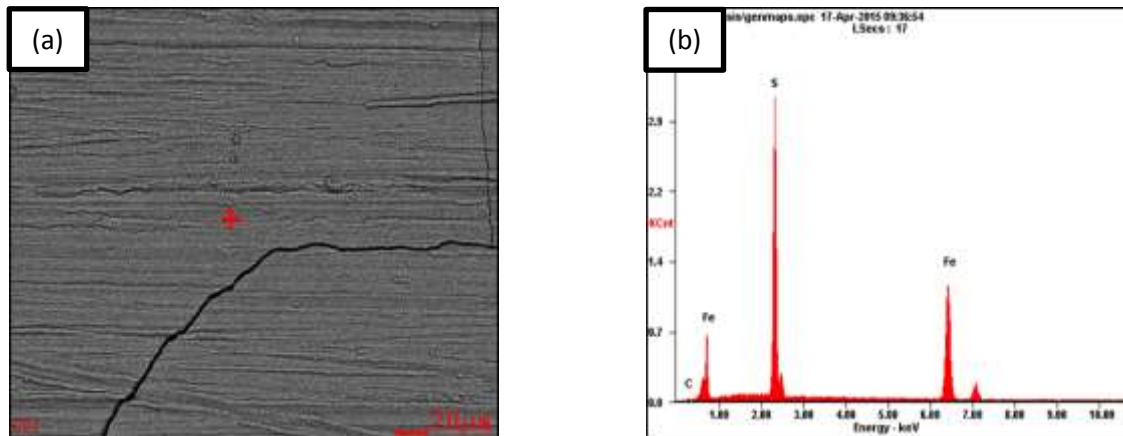


Figura 26. Micrografía electrónica y espectro EDS, cupones expuestos a ensayos de ensuciamiento con el Crudo IV a 300°C por 35 horas. (a) SEM (b) EDS.

Fuente: Laboratorio de microscopía- PTG-UIS.

4.4.4 Difracción de Rayos X- DRX.

El análisis por difracción de rayos X (DRX), se realizó a cupones expuestos a un tiempo de experimentación de 35 horas y una temperatura de 300°C. Para dichas condiciones se presentó formación de capa de ensuciamiento en la superficie de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70, como se pudo observar con el análisis micrográfico realizado (SEM).

La presencia de sulfuros de hierro en la capa formada se evidencia luego de realizados los ensayo de difracción de rayos X, tal y como se observa en la Tabla 12.

Tabla 12. Fases presentes-análisis DRX.

FASE		NOMBRE
CRISTALINO	Fe_7S_8	Pirrotita- 3 T
	FeS	Troilita-2H
	$\text{Fe}_{0.975}\text{S}$	Sulfuro de Hierro
	$\text{Fe}_{0.94}\text{S}$	Troilita
	FeS	Sulfuro de Hierro

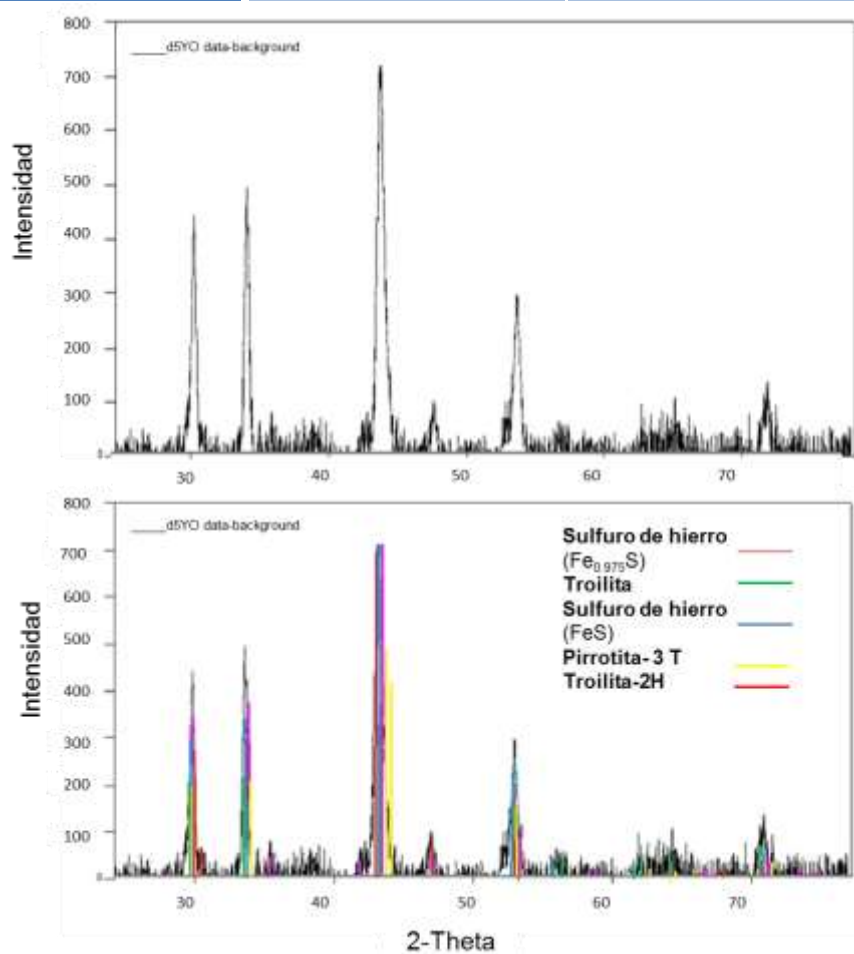


Figura 27. Difractograma: fases presentes en acero al carbono SA 516 Gr 70 expuesto a ensayo de ensuciamiento con el Crudo IV a 300°C por 35 horas.

Fuente: Laboratorio de Difracción de rayos X- PTG-UIS.

Los resultados micrográficos evidenciaban presencia de compuestos sulfurados en la superficie de los cupones expuestos a ensayos de ensuciamiento a 300°C, sin embargo los análisis por difracción de rayos x, no solo permiten corroborar la presencia de dichos compuestos, sino también la identificación de los mismos. De acuerdo con estos últimos resultados, la formación de sulfuros de hierro es entonces la principal causa del aumento del peso final de los cupones, para los ensayos realizados a una temperatura de 300°C. La formación de sulfuros de hierro en sistemas acero-crudo, se debe principalmente a dos procesos: el primero es la corrosión del metal por acción de los compuestos sulfurados y la segunda está relacionada con la descomposición térmica de los ácidos nafténicos[4,16, 47], como se puede observar en el conjunto de reacciones en el capítulo 1 del presente libro.

4.4.5 Pruebas Electroquímicas- Resistencia a la polarización.

Los ensayos de resistencia a la polarización fueron realizados sobre la superficie del acero al carbono SA-516 Gr 70 antes y después de realizados los ensayos de ensuciamiento. Los ensayos de ensuciamiento para esta etapa experimental, se realizaron a una temperatura de 300°C utilizando el Crudo I.

El potencial de circuito abierto (OCP) para los ensayos realizados al acero al carbono SA 516 Gr 70 antes y después de ser realizado una prueba de ensuciamiento (Figura 26), evidencia notorias diferencias. Comparando los dos potenciales de circuito abierto, se observa que el potencial para los cupones expuestos a ensayos previos de ensuciamiento es más positivo frente a los cupones que no fueron expuestos a dichos ensayos previos. Esto refleja que es necesaria una mayor energía para perturbar el estado inicial de equilibrio del material y provocar de esta forma un daño en la superficie del mismo.

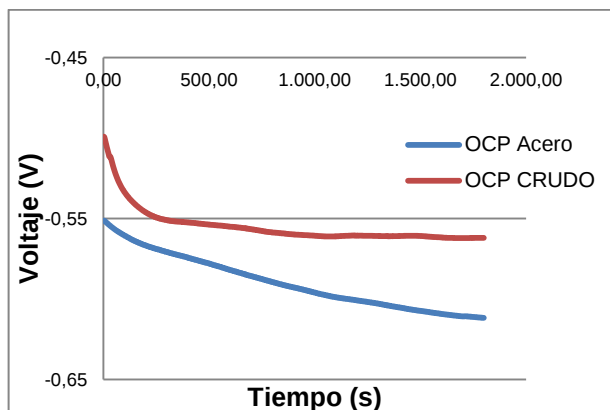


Figura 28. Potencial de circuito abierto para acero al carbono SA 516 Gr 70. Acero expuesto a ensayo previo de ensuciamiento (tendencia color rojo); acero sin ser expuesto a ensayo previo de ensuciamiento (tendencia color azul).

Gráficamente, la resistencia a la polarización (R_p) se define como la pendiente de la recta o tendencia lineal (aclarando que es una aproximación), que se origina de la relación entre el voltaje administrado y la corriente medida por el electrodo (ley de Ohm). Para los ensayos de polarización realizados sobre el acero al carbono SA 516 Gr 70, se obtiene un valor de resistencia a la polarización de 273.36Ω (ohmios) para el caso del acero al carbono sin ser expuesto a ensayos previos de ensuciamiento (Figura 26) e igual a 314.93Ω (ohmios) para los cupones expuestos a ensayos de ensuciamiento (Figura 27). De acuerdo a lo anterior, la resistencia a la polarización (R_p) de los cupones expuestos a ensayos de ensuciamiento es mayor a la de los cupones sin ser expuestos a ensayos. Esto significa que la capa formada sobre la superficie del cupón es una capa que otorga al material mayor protección ante el ataque de un medio corrosivo, en este caso solución de cloruro de sodio al 3% p/v.

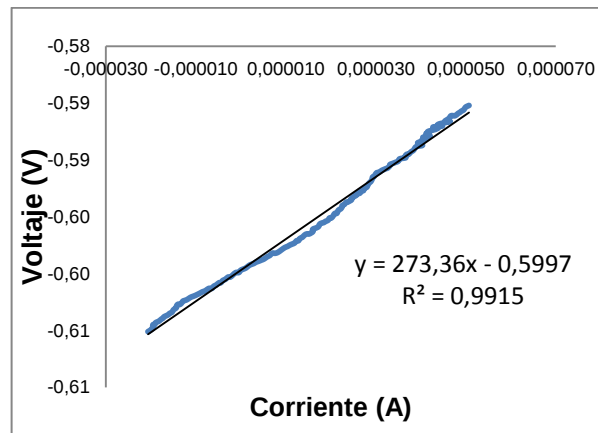


Figura 29. Resistencia a la polarización del acero SA 516 Gr 70 sin exposición previa a ensayos de ensuciamiento.

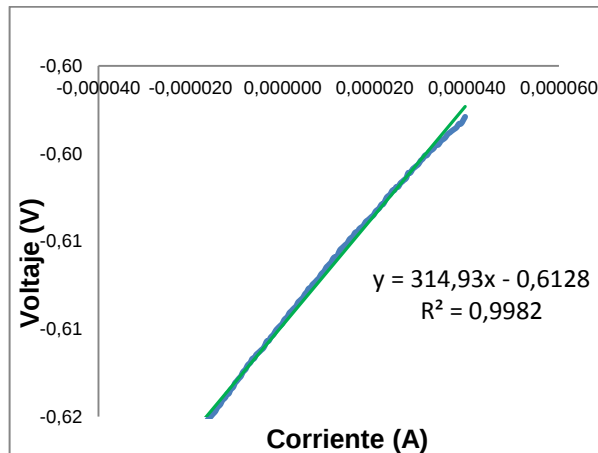


Figura 30. Resistencia a la polarización del acero al carbono SA 516 Gr 70 expuesto previamente a ensayos de ensuciamiento con Crudo I a 300°C.

Los resultados de potencial a circuito abierto junto con los resultados de polarización, permiten confirmar no solo la presencia de la capa de ensuciamiento sobre la superficie del acero, sino el carácter protector de la misma para el medio corrosivo utilizado.

4.4.6 Caracterización de los crudos.

El contenido total de sal y el contenido de metales fue evaluado para el crudo remanente luego de los ensayos de ensuciamiento, y comparados con la caracterización inicial del crudo para observar los cambios producidos.

El contenido de sal total del crudo se reduce tanto para la temperatura de 220°C como para la temperatura de 300°C, sin embargo la mayor reducción en el contenido de sal total, se presenta para la menor temperatura experimental (220°C) como se observa en la Tabla 13. Por otra parte en el contenido de metales se observa un mayor cambio en la concentración de sodio y cloro, tanto para el crudo expuesto a ensayos a 220°C como a 300°C (Tabla 13). Estos resultados están relacionados con los depósitos encontrados a 220°C y reportados con el análisis EDS realizado por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), donde la presencia de sodio y cloro fue evidenciada.

Tabla 13. Análisis cuantitativo hidrocarburo liviano (ICPOES) realizado a Crudo I. Crudo I sin exposición a ensayo de ensuciamiento (Crudo I-0); Crudo I expuesto a ensayo de ensuciamiento a temperatura de 200°C (Crudo I-200°C); Crudo I expuesto a ensayo de ensuciamiento a una temperatura de 300°C (Crudo I-300°C).

Propiedad analizada.	Crudo I-0	Crudo I-200°C	Crudo I-300°C
Sal (lb/1000Bls)	9,90	6,50	7,70
Sodio (ppm)	31,00	6,92	7,93
Hierro (ppm)	34,62	37,66	30,66
Calcio (ppm)	269,91	241	235

Fuente: Laboratorio espectroscopia –ICP

En el caso particular del hierro, este aumenta su contenido en el crudo a 220°C relacionado con posibles ganancias de hierro provenientes desde el cupón. A 300°C el hierro disminuye con respecto al contenido inicial de hierro en el crudo. El

anterior resultado se relaciona con la formación de sulfuros de hierro a dicha temperatura.

Los resultados gravimétricos sumados con los resultados micrográficos realizados a los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70, demuestran la existencia de ensuciamiento sobre la superficie del metal, para las dos temperaturas de operación estudiadas. Sin embargo los mecanismos presentados son totalmente diferentes, siendo los depósitos o incrustaciones el mecanismo de ensuciamiento a la temperatura de 220°C, y la formación de sulfuros de hierro a 300°C. Para la temperatura de 220°C, la caracterización de crudo remanente luego de cada ensayo de ensuciamiento confirma la relación entre el consumo de sal, la ganancia de masa y los depósitos formados en la superficie del acero al carbono. Por otro lado, a 300°C, la ganancia de masa de los cupones es ampliamente mayor a la presentada a 220°C, pero además de ello la formación de capas sobre la superficie del metal es evidente a escala macrométrica y corroborada a escala micrométrica. Como se mencionó anteriormente el ensuciamiento en este caso, está asociado a la formación de capas de sulfuro de hierro. Lo anterior se confirma con el análisis por difracción de rayos X, donde es evidente la presencia de sulfuros de hierro.

Es de resaltar nuevamente, la influencia que tiene la naturaleza de cada crudo [17,18] sobre el fenómeno de ensuciamiento así como la temperatura [23,30] de operación, los cuales determinan el mecanismo de ensuciamiento presente en esta investigación. Sin embargo, para el caso de la composición, no es posible relacionar una variable con la ganancia en masa, debido a la sinergia de variables en el proceso. Esto último se debe a la utilización de diferentes crudos reales, los cuales no permitieron el control de variables implicadas en el ensuciamiento (porcentaje de azufre, TAN, concentración de sal entre otras).

Por último, aunque el medio corrosivo utilizado para evaluar la resistencia a la polarización del metal no fue el más acertado para el análisis (dado que el medio corrosivo real para el metal debió ser el mismo crudo), sí provee información importante sobre el efecto que posee la capa formada sobre la superficie del cupón permitiendo establecer la posibilidad de que esta capa generada posea características protectoras.

5 CONCLUSIONES

El sistema de limpieza empleado luego de ser realizados los ensayos de ensuciamiento, permitió el posterior análisis gravimétrico y superficial de los cupones de acero al carbono SA 516 Gr 70 expuestos a dichos ensayos. Sin embargo, luego de ensayos de ensuciamiento a temperatura de 300°C, se dificulta la limpieza de los cupones expuestos, dado que la viscosidad del crudo presente en la superficie del material es mayor a la presentada a una temperatura de 220°C.

Los ensayos de ensuciamiento en un reactor discontinuo están limitados a la concentración inicial de especies reaccionantes, por lo que establecer variables con respecto al tiempo no sería acertado para tiempos extensos de reacción debido al agotamiento de especies reaccionantes. Lo anteriormente mencionado depende en gran medida de la temperatura de operación debido a que la temperatura dictamina el tipo de reacciones que pueden ocurrir en un sistema de crudo.

De acuerdo con el análisis micrográfico de la superficie del acero al carbono, el contenido final de sal total del crudo remanente y el contenido específico de metales, se observa que el mecanismo de ensuciamiento a una temperatura de 220°C está dado por la cristalización de sales sobre la superficie del acero al carbono SA 516 Gr 70.

Dadas las condiciones experimentales, naturaleza del crudo y acero utilizado para la realización de los ensayos de ensuciamiento, se observa la presencia de capas

del sulfuro de hierro sobre la superficie del acero al carbono SA 516 Gr 70 para una temperatura de 300°C, estableciendo así que para esta temperatura la causa de ensuciamiento se deba procesos de corrosión del acero con el medio.

Los ensayos de resistencia a la polarización realizados a los cupones expuestos a ensayos de ensuciamiento corroboran la presencia de una capa sobre la superficie del metal, la cual otorga capacidades protectoras al material, frente al ataque de un medio corrosivo.

Un aumento en la temperatura de experimentación significa un cambio en el mecanismo de ensuciamiento que se presenta sobre la superficie del acero al carbono SA 516 Gr 70. Sin embargo las propiedades del crudo otorgan la severidad del fenómeno de ensuciamiento presentado lo cual se ve reflejado en el aumento de masa de los cupones luego de los ensayos de ensuciamiento.

6 RECOMENDACIONES

Para la realización de estudios posteriores de ensuciamiento en intercambiadores de calor por efecto de sales presentes en el crudo, se recomienda la utilización de mezclas sintéticas con cantidades específicas de cada una de las sales a estudiar, así como de las demás variables. Esto permitirá el control experimental de los ensayos, además de poder establecer la relación directa entre la naturaleza y el contenido de sal, con el ensuciamiento generado.

Se recomienda realizar estudios con un reactor continuo o con sistema de recirculación (Annulus test), para observar el efecto que pueda tener la renovación de crudo sobre el fenómeno de ensuciamiento y así realizar ensayos para tiempos superiores al utilizado en el presente trabajo. De esta forma se garantiza la continuidad de especies reaccionantes.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zaid S, Saleh R, Sheikholeslami R, Watkinson A P. "Fouling Characteristics of a Light Australian Crude Oil". Engineering Conferences International. Art. 31. 2003.
- [2] Yeap B.L, Wilson D. I, Polley G.T, Pugh S.J. Mitigation of crude oil refinery heat exchanger fouling through retrofits based on thermo-hydraulic fouling models. Chemical Engineering Research and Design. Vol 82: 53–71. 2004.
- [3] Srinivasan M y Watkinson A. P. "Fouling of some Canadian crude oils" Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications. Engineering Conferences International. Art. 26. 2003.
- [4] Bott T. R. "Chemical reaction fouling" In: Fouling of heat exchanger. Elsevier. Chapter XI. 1995.
- [5] Bansal B, Chena X. D, Steinhagenb H. M. Analysis of classical deposition rate law for crystallization. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. Vol 47: 1201-1210. 2008.
- [6] Xu Zhao y Xiao Dong Chen. A critical review of basic crystallography to salt crystallization fouling in heat exchangers. Heat transfer engineering. Vol. 34: 8–9. 2013.
- [7] Chong T. H y Sheikholeslami R. Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation Chemical Engineering Science. Vol 56: 5391–5400. 2001.
- [8] Bott T R. Aspects of crystallization fouling. Experimental thermal and fluid science. Vol 14: 356-360. 1997.
- [9] Bott T R. Fouling of heat exchangers. Encyclopedia of chemical processing. Taylor and Francis. 1043-1052. 2007.
- [10] Ishiyama E. M, Pugh SJ, Paterson W R, Kennedy J, Polley GT y Wilson D I. Management of crude preheat train subject to fouling. Heat Transfer Engineering. Special Edition, Vol 12: 1-10. 2013.

- [11] Watkinson A P. Deposition from crude oils in heat exchangers. Heat Transfer Engineering. Vol 28 N 3: 177–184. 2007
- [12] Bennett Christopher A. A theory describing asphaltene adhesion fouling inside heat exchanger tubes. Heat Transfer Engineering. Vol. 33 N 15: 1246-1250. 2012.
- [13] Young A, Venditti S, Berrueco C, Yang M, Waters A, Davies H, Hill S, Millan M y Crittenden B. Characterization of crude oils and their fouling deposits using a batch stirred cell system. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2009.
- [14] Watkinson A P, Wilson D. Chemical Reaction Fouling: A Review A. P. Experimental Thermal and Fluid Science. Vol 14: 361- 374. 1997
- [15] Bott T R. “Crystallization and scale formation” In: Fouling of heat exchanger. Elsevier. Chapter VIII. 1995.
- [16] Bota Gheorghe M, Dingrong Qu, Srdjan Nesic y H. Alan Wolf. Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. Nace International, corrosion conference. Art 10353. 2010.
- [17] Dettman D, Nana Li, Wickramasinghe D, Zhengron X, Elliot G.et al. The influence of naphthenic acids and sulfure compounds structure on global crude corrosivity under vacumm destillation conditions. Nace international. Art 1326. 2012.
- [18] Ding-Rong Qu, Xiu Jiang, Wei Ke y Yu-Gui Zheng I. Correlation between the corrosivity of naphthenic acids and their chemical structures. Anti-Corrosion Methods and Materials. Vol 54 N 4: 211–218. 2007.
- [19] Kane R y Cayard M S. A comprehensive study on naphthenic acid corrosion. NACE Corrosion. Art 02555. 2002.
- [20] Tebbal S y Kane R. Review of critical factors affecting crude corrosivity. NACE. Corrosion. Art 607. 1996
- [21] Yang M, Young A y Crittenden B. Use of CFD to correlate crude oil fouling against surface temperature and surface shear stress in a stirred fouling

- apparatus. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2009.
- [22] Hong E y Watkinson A P. Precipitation and Fouling in Heavy Oil–Diluent Blends. *Heat Transfer Engineering*. Vol 30 (10–11):786–793. 2009.
 - [23] Wang W y Watkinson A P. Iron sulphide and coke fouling from sour oils: review and initial experiments. *International conference heat exchanger fouling and cleaning-Canada*. 2011.
 - [24] Tharanivasan A K, Svrcek W Y, Yarranton H W, Taylor S D, Merino-Garcia D, Rahimi P. M Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends. *Energy & Fuels*. Vol 23: N 8:3971-3980. 2009.
 - [25] Varadaraj R y Brons, C. Molecular origins of heavy oil interfacial activity part 1: fundamental interfacial properties of asphaltenes derived from heavy crude oils and their correlation to chemical composition. *Energy & Fuels*. Vol. 21, N 1: 195–198. 2007.
 - [26] Pedersen K y Chistensen P. Phase behavior of petroleum reservoir fluids. *Taylor & Francis*. pp 1-11 2007.
 - [27] Danesh A. PVT phase behavior of petroleum reservoir fluids. *Elsevier*. 3^o ed. pp 22-29. 2003.
 - [28] Tarek Ahmed. *Reservoir engineering handbook*.. Gulf Professional Publishing Second Ed. 1-7 p.
 - [29] Crittenden B D, Kolaczowski S T and Downey I L. Fouling in crude oil preheat exchangers. *Trans. Inst. Chem. Engrs*. 70, (1992) Part A, pp.547 – 557
 - [30] Srinivasan M. Heat exchanger fouling of some Canadian crude oil, M.A.Sc. Thesis. The University of British Columbia, Vancouver, Canada. 2008
 - [31] Knudsen J G, Dahcheng L, Ebert W A. The determination of the threshold fouling curve for a crude oil. *Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation*, Begell House, pp. 265–272. 1999.
 - [32] Polley G T, Wilson D I, Yeap B L, Pugh S J. Use of crude oil fouling threshold data in heat exchanger design. *Applied Thermal Engineering*. Vol 22: 763–776. 2002.

- [33] Polley G T, Wilson D I, Yeap B L, Pugh S J. Evaluation of laboratory crude oil threshold fouling data for application to refinery pre-heat trains. *Applied Thermal Engineering*. Vol 22:777-788. 2002.
- [34] Cuervo Camargo Sandra Milena, Orozco Parra Maritza, Muñoz Pinto Diego Armando, Laverde Cataño Dionisio. Estudio del ensuciamiento generado por un crudo pesado colombiano sobre un acero al carbono bajo condiciones de precalentamiento. Trabajo de grado 2014.
- [35] NACE SP0775 2013 Standard practice preparation, installation, analysis and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations.
- [36] ASTM D664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.
- [37] ASTM D4294. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.
- [38] ASTM D 512. Standard Test Methods for Chloride Ion In Water.
- [39] Ishiyama E M, Paterson W R, Wilson D I. Thermo-hydraulic channeling in parallel heat exchangers subject to fouling, *Chemical Engineering Science*. Vol 63: 3400 – 3410. 2008.
- [40] Ishiyama E M, Paterson W R, and Wilson D I. The Effect of Fouling on Heat Transfer, Pressure Drop, and Throughput in Refinery Preheat Trains: Optimization of Cleaning Schedules. *Heat Transfer Engineering*. Vol 30: 805–814. 2009.
- [41] Ishiyama E M, Heins A V, Paterson W R, Spinelli L, Wilson D I. Scheduling cleaning in a crude oil preheat train subject to fouling: Incorporating desalter control. *Applied Thermal Engineering*. Vol 30: 1852 – 1862. 2010.
- [42] Ishiyama E M, Paterson W R, Wilson D I. Wilson Platform for Techno-economic Analysis of Fouling Mitigation Options in Refinery Preheat Trains. *Energy & Fuels*. Vol 23: 1323–1337. 2009.
- [43] Ishiyama E M, Paterson W R, and Wilson D I. Exploration of Alternative Models for the Aging of Fouling Deposits. *AIChE Journal*. Vol 57 N 11: 3199–3209. 2011.

- [44] Smith A D. Analysis of fouling rate and propensity for eight crude oil samples in annular test section. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2013.
- [45] Wang W y Watkinson A P. Deposition from a sour heavy oil under incipient coking conditions: effects of surface material and temperature. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2013.
- [46] Petkovic B y Watkinson A P. Fouling of a heated rod in a stirred tank system. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2013.
- [47] Dreiser C, Bart H J y Kratz L J. Kinetics and quantify of crystallization fouling on polymer surface: impact of surface characteristics and process conditions. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2013.
- [48] Yépez Omar. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. Fuel. Vol 84: 97–104.2005.
- [49] Qu D R, Zheng Y G, Jing H M, Yao Z M, Ke W. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. Corrosion Science. Vol: 48: 1960–1985. 2006.
- [50] Laredo Georgina C, López Carla R, Regina E. Álvarez, José L. Cano. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. Fuel. Vol: 83: 1689–1695. 2004.
- [51] Lane M R y Harris J S. Impact of mixing on crude oil fouling test. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.
- [52] Coletti F, Díaz Bejarano E, Martinez J y Macchietto S. Heat exchanger design with high shear stress: reducing fouling or throughput. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.
- [53] Díaz Bejarano E, Coletti F y Macchietto S. Crude oil fouling deposition, suppression, removal- and how to tell the difference. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.

- [54] Harris J S, Lane M R y Smith D. Investigating the impact of boiling conditions on the fouling of a crude oil. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.
- [55] Verhess P, Mahulkar A V, Van Green K M y Heynderickx G J. Thermal fouling of heat exchanger tubes due to heavy hydrocarbon droplest impingement. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.
- [56] Wang W y Watkinson A P. Deposition from a sour heavy oil under incipient coking conditions: wall shear stress effects and mechanism. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com2015.
- [57] Diaz Bejarano E y Coletti F. Modelling shell-side crude oil fouling in shell and tube heat exchanger. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com
- [58] Peña D Y, González R, Quiroga H, Serna A. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5cr-1/2mo utilizado en las unidades de destilación. Revista ION. Vol 23: 99-110. 2010

BIBLIOGRAFÍA

ASTM D 512. Standard Test Methods for Chloride Ion In Water.

ASTM D4294. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.

ASTM D664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

Bansal B, Chena X. D, Steinhagenb H. M. Analysis of classical deposition rate law for crystallization. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. Vol 47: 1201-1210. 2008.

Bennett Christopher A. A theory describing asphaltene adhesion fouling inside heat exchanger tubes. Heat Transfer Engineering. Vol. 33 N 15: 1246-1250. 2012.

Bota Gheorghe M, Dingrong Qu, Srdjan Nesic y H. Alan Wolf. Naphthenic acid corrosion of mild steel in the presence of sulfide scales formed in crude oil fractions at high temperature. Nace International, corrosion conference. Art 10353. 2010.

Bott T R. "Crystallization and scale formation" In: Fouling of heat exchanger. Elsevier. Chapter VIII. 1995.

Bott T. R. "Chemical reaction fouling" In: Fouling of heat exchanger. Elsevier. Chapter XI. 1995.

Bott T. R. Aspects of crystallization fouling. Experimental thermal and fluid science. Vol 14: 356-360. 1997.

Bott T. R. Fouling of heat exchangers. Encyclopedia of chemical processing. Taylor and Francis. 1043-1052. 2007.

Chong T H y Sheikholeslami R. Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation Chemical Engineering Science. Vol 56: 5391–5400. 2001.

Coletti F, Díaz Bejarano E, Martinez J and Macchietto S. Heat exchanger design with high shear stress: reducing fouling or throughput. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.

Crittenden B. D, Kolaczowski S. T and Downey I. L. Fouling in crude oil preheat exchangers. Trans. Inst. Chem. Engrs. 70, (1992) Part A, pp.547 – 557.

Cuervo Camargo Sandra Milena, Orozco Parra Maritza, Muñoz Pinto Diego Armando, Laverde Cataño Dionisio. Estudio del ensuciamiento generado por un crudo pesado colombiano sobre un acero al carbono bajo condiciones de precalentamiento. Trabajo de grado 2014.

Danesh A. PVT phase behavior of petroleum reservoir fluids. Elsevier. 3º ed. pp 22-29. 2003.

Dettman D, Nana Li, Wickramasinghe D, Zhengron X, Elliot G. et al. The influence of naphthenic acids and sulfure compounds structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions. Nace international. Art 1326. 2012.

Diaz Bejarano E y Coletti F. Modelling shell-side crude oil fouling in shell and tube heat exchanger. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com

Díaz Bejarano E, Coletti F y Macchietto S. Crude oil fouling deposition, suppression, removal- and how to tell the difference. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.

Ding-Rong Qu, Xiu Jiang, Wei Ke y Yu-Gui Zheng I. Correlation between the corrosivity of naphthenic acids and their chemical structures. Anti-Corrosion Methods and Materials. Vol 54 N 4: 211–218. 2007.

Dreiser C, Bart H J y Kratz L J. Kinetics and quantify of crystallization fouling on polymer surface: impact of surface characteristics and process conditions. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2013.

Harris J S, Lane M R y Smith D. Investigating the impact of boiling conditions on the fouling of a crude oil. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.

Hong E y Watkinson A P. Precipitation and Fouling in Heavy Oil–Diluent Blends. Heat Transfer Engineering. Vol 30 (10–11):786–793. 2009.

Ishiyama E M, Heins A V, Paterson W R, Spinelli L, Wilson D I. Scheduling cleaning in a crude oil preheat train subject to fouling: Incorporating desalter control. Applied Thermal Engineering. Vol 30: 1852 – 1862. 2010.

Ishiyama E M, Paterson W R, y Wilson D I. Exploration of Alternative Models for the Aging of Fouling Deposits. AIChE Journal. Vol 57 N 11: 3199–3209. 2011.

Ishiyama E M, Paterson W R, y Wilson D I. The Effect of Fouling on Heat Transfer, Pressure Drop, and Throughput in Refinery Preheat Trains: Optimization of Cleaning Schedules. Heat Transfer Engineering. Vol 30: 805–814. 2009.

Ishiyama E M, Paterson W R, Wilson D I. Thermo-hydraulic channeling in parallel heat exchangers subject to fouling, Chemical Engineering Science. Vol 63: 3400 – 3410. 2008.

Ishiyama E M, Paterson W R, Wilson D I. Wilson Platform for Techno-economic Analysis of Fouling Mitigation Options in Refinery Preheat Trains. Energy & Fuels. Vol 23: 1323–1337. 2009.

Ishiyama E. M, Pugh S J, Paterson W R, Kennedy J, Polley GT y Wilson D I. Management of crude preheat train subject to fouling. Heat Transfer Engineering. Special Edition, Vol 12: 1-10. 2013.

Kane R y Cayard M S. A comprehensive study on naphthenic acid corrosion. NACE Corrosion. Art 02555. 2002.

Knudsen J G, Dahcheng L, Ebert W A. The determination of the threshold fouling curve for a crude oil. Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation, Begell House, pp. 265–272. 1999.

Lane M R y Harris J S. Impact of mixing on crude oil fouling test. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.

Laredo Georgina C, López Carla R, Regina E. Álvarez, Cano José L. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. Fuel. Vol: 83: 1689–1695. 2004.

NACE SP0775 2013. Standard practice preparation, installation, analysis and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations.

Pedersen K. y Chistensen P. Phase behavior of petroleum reservoir fluids. Taylor & Francis. pp 1-11 2007.

Peña D Y, González R, Quiroga H, Serna A. Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5cr-1/2mo utilizado en las unidades de destilación. Revista ION. Vol 23: 99-110. 2010

Petkovic B y Watkinson A P. Fouling of a heated rod in a stirred tank system. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2013.

Polley G T, Wilson D I, Yeap B L, Pugh S J. Evaluation of laboratory crude oil threshold fouling data for application to refinery pre-heat trains. *Applied Thermal Engineering*. Vol 22:777-788. 2002.

Polley G T, Wilson D I, Yeap B L, Pugh S J. Use of crude oil fouling threshold data in heat exchanger design. *Applied Thermal Engineering*. Vol 22: 763-776. 2002.

Qu D R, Zheng Y G, Jing H M, Yao Z M, Ke W. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. *Corrosion Science*. Vol: 48: 1960–1985. 2006.

Smith A D. Analysis of fouling rate and propensity for eight crude oil samples in annular test section. *Heat Exchanger Fouling and Cleaning*. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2013.

Srinivasan M y Watkinson A. P. “Fouling of some Canadian crude oils” *Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications*. Engineering Conferences International. Art. 26. 2003.

Srinivasan M. Heat exchanger fouling of some Canadian crude oil, M.A.Sc. Thesis. The University of British Columbia, Vancouver, Canada. 2008.

Tarek Ahmed. *Reservoir engineering handbook*. Gulf Professional Publishing Second Ed. 1-7 p.

Tebbal S y Kane R. Review of critical factors affecting crude corrosivity. *NACE. Corrosion*. Art 607. 1996.

Tharanivasan A K, Svrcek W Y, Yarranton H W, Taylor S D, Merino-Garcia D, Rahimi P M. Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends. *Energy & Fuels*. Vol 23: N 8:3971-3980. 2009.

Varadaraj R y Brons C. Molecular origins of heavy oil interfacial activity part 1: fundamental interfacial properties of asphaltenes derived from heavy crude oils and their correlation to chemical composition. *Energy & Fuels*. Vol. 21, N 1: 195-198. 2007.

Verhess P, Mahulkar A V, Van Green K M and Heynderickx G J. Thermal fouling of heat exchanger tubes due to heavy hydrocarbon droplet impingement. *Heat Exchanger Fouling and Cleaning*. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2015.

Wang W y Watkinson A P. Deposition from a sour heavy oil under incipient coking conditions: effects of surface material and temperature. *Heat Exchanger Fouling and Cleaning*. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2013.

Wang W y Watkinson A P. Deposition from a sour heavy oil under incipient coking conditions: wall shear stress effects and mechanism. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com 2015.

Wang W y Watkinson A P. Iron sulphide and coke fouling from sour oils: review and initial experiments. International conference heat exchanger fouling and cleaning-Canada. 2011.

Watkinson A P, Wilson D. Chemical Reaction Fouling: A Review A. P. Experimental Thermal and Fluid Science. Vol 14: 361-374. 1997.

Watkinson A P. Deposition from crude oils in heat exchangers. Heat Transfer Engineering. Vol 28 N 3: 177-184. 2007.

Xu Zhao y Xiao Dong Chen. A critical review of basic crystallography to salt crystallization fouling in heat exchangers. Heat transfer engineering. Vol. 34: 8–9. 2013.

Yang M, Young A y Crittenden B. Use of CFD to correlate crude oil fouling against surface temperature and surface shear stress in a stirred fouling apparatus. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2009.

Yeap B L, Wilson D I, Polley G T, Pugh S J. Mitigation of crude oil refinery heat exchanger fouling through retrofits based on thermo-hydraulic fouling models. Chemical Engineering Research and Design. Vol 82: 53-71. 2004.

Yépez Omar. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. Fuel. Vol 84: 97-104. 2005.

Young A, Venditti S, Berrueco C, Yang M, Waters A, Davies H, Hill S, Millan M y Crittenden B. Characterization of crude oils and their fouling deposits using a batch stirred cell system. Heat Exchanger Fouling and Cleaning. Published online www.heatexchanger-fouling.com. 2009.

Zaid S, Saleh R, Sheikholeslami R, Watkinson A P. "Fouling Characteristics of a Light Australian Crude Oil". Engineering Conferences International. Art. 31. 2003.