

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDRÓLISIS DE LAS SALES EN CRUDOS CON  
ALTA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS**

**DAISY XIMENA SAAVEDRA BOLIVAR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDRÓLISIS DE LAS SALES EN CRUDOS CON  
ALTA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS**

**DAISY XIMENA SAAVEDRA BOLIVAR**

Trabajo de Grado para optar al título de  
Magíster en Ingeniería Química

**Director:**

**DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO**

Ingeniero Metalúrgico, PhD.

**Co- Director:**

**HAYDEE QUIROGA BECERRA**

Ingeniera Química, PhD

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por haber sido mi compañero y guía durante el tiempo que duró esta experiencia.

Al profesor Dionisio y la Doctora Haydée por todo el acompañamiento y la asesoría brindada como mis directores durante el desarrollo de esta investigación.

A la universidad Industrial de Santander, en especial al Grupo de Investigación en Corrosión por su gestión para poder llevar a cabo el proyecto.

Al Instituto Colombiano del Petróleo quien brindó la infraestructura para el desarrollo de la investigación.

Al Departamento Administrativo de Ciencia Tecnología e Innovación COLCIENCIAS por su apoyo financiero.

## *Dedicado*

*A mis padres, por ser los pilares de mi vida y por su incondicional apoyo.*

*A mis hermanos Yenny, Jerson y Katherine, y a mi sobrina Danna  
compañeros inseparables... mi corazón siempre con ustedes.*

*A mis abuelitas Rita por todo su cariño y Faustina porque desde dónde  
está siempre me acompaña.*

*A mis amigos y compañeros Yennifer, Yeimmy, Andres, Angel, Libardo  
,Jose y Carlos porque sin ustedes esto no habría sido tan gratificante a  
pesar de las adversidades.*

*A todos los que de una u otra forma me acompañaron durante esta  
experiencia.*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	14
<b>1. OBJETIVOS</b>	18
1.1. OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	19
2.1. DESTILACIÓN DE CRUDO	20
2.1.1. Crudos de oportunidad	21
2.1.2. Desalado del crudo.	21
2.2. CORROSIÓN EN SISTEMAS DE CIMA	23
2.2.1 Corrosión por HCl a partir de la hidrólisis de las sales cloradas	25
2.2.2. Corrosión por H <sub>2</sub> S	26
2.2.3. Corrosión por ácidos orgánicos débiles.	26
2.3. ÁCIDOS NAFTÉNICOS	29
<b>3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	31
3.1. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS	31
3.1.1. Selección de crudos	31
3.1.2. Caracterización de Crudos	31
3.1.2.1. Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo con Espectrofotómetro de emisión óptica (ICP –OES)	31
3.1.2.2 Método Sal Aruba ASTM D512	32
3.1.2.3. Determinación del número total ácido (TAN) ASTM D664.	32

3.2. EVALUACIÓN DE LA HIDRÓLISIS DE LAS SALES INORGÁNICAS PRESENTES EN LOS CRUDOS	32
3.2.1. Puesta a punto de la unidad y condiciones para el desarrollo de las pruebas de Hidrólisis.	34
3.2.2. Desarrollo de las pruebas de Hidrólisis.	35
3.2.3. Caracterización de los condensados y crudos viscorreducidos.	35
3.3. BALANCE DE MASA Y EVALUACIÓN DE FORMACIÓN DE HCl	36
3.4. ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROLISIS DE LAS SALES PRESENTES EN LOS CRUDOS	36
<b>4 RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>38</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS	38
4.2. EVALUACIÓN DE LA HIDRÓLISIS DE LAS SALES INORGÁNICAS PRESENTES EN LOS CRUDOS	41
4.2.1. Caracterización de los crudos viscorreducidos.	41
4.2.2. Evaluación de la formación de cloruros en los condensados.	43
4.3. BALANCE DE MASA Y EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO (HCl) A PARTIR DE LAS SALES CLORADAS.	44
4.4 ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROLISIS DE LAS SALES PRESENTES EN LOS CRUDOS	48
4.4.1. Cinética de la reacción de formación de HCl a partir de la Hidrólisis de las sales cloradas.	50
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>57</b>
<b>6. FUTUROS TRABAJOS</b>	<b>58</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>59</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Representación de un equipo de desalado de crudos	22
<b>Figura 2.</b> a). Corrosión en uno de los platos superiores de la torre de destilación, b) Corrosión en un intercambiador de calor acoplado a una torre de destilación primaria [15].	24
<b>Figura 3.</b> Mecanismos de corrosión en la cima de las torres de destilación atmosférica.	27
<b>Figura 4.</b> Mecanismos de control para el control de la corrosión en el sistema de cima	28
<b>Figura 5.</b> Moléculas de ácidos nafténicos	29
<b>Figura 6.</b> Esquema Unidad Viscorreductora	33
<b>Figura 7.</b> Concentración de cloruros formado en cada uno de los crudos respecto a la temperatura.	49
<b>Figura 8.</b> Linealización de la ecuación de Arrhenius para la reacción de hidrólisis del $MgCl_2$ para el Crudo Teca	51
<b>Figura 9.</b> Linealización de la ecuación de Arrhenius para la reacción de hidrólisis del $MgCl_2$ para el crudo Teca Descarboxilado.	52
<b>Figura 10.</b> Linealización de la ecuación de Arrhenius para la reacción de hidrólisis del $CaCl_2$ para el crudo Mezcla Teca.	54

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Condiciones para la realización de las pruebas de Hidrólisis	35
<b>Tabla 2.</b> Caracterización preliminar de crudos.	38
<b>Tabla 3.</b> Caracterización aguas de lavado de los crudos seleccionados	39
<b>Tabla 4.</b> Porcentaje de sales cloradas presentes en el crudo	40
<b>Tabla 5.</b> Concentración de cada una de las sales inorgánicas cloradas presentes en el crudo.	41
<b>Tabla 6.</b> Caracterización de los crudos viscorreducidos del crudo Teca	41
<b>Tabla 7.</b> Caracterización de los crudos viscorreducidos del crudo Teca Descarboxilado	42
<b>Tabla 8.</b> Caracterización de los crudos viscorreducidos del crudo Mezcla Teca	42
<b>Tabla 9.</b> Evolución de cloruros en pruebas de hidrólisis para cada crudo.	43
<b>Tabla 10.</b> Concentración inicial de sales inorgánicas para el crudo Teca	44
<b>Tabla 11.</b> Cloruros formados a partir de cada sal para el crudo Teca	45
<b>Tabla 12.</b> Concentración inicial de sales inorgánicas para el crudo Teca Descarboxilado	46
<b>Tabla 13.</b> Cloruros formados a partir de cada sal para el crudo Teca Descarboxilado	46
<b>Tabla 14.</b> Concentración inicial de sales inorgánicas para el crudo Mezcla Teca	47
<b>Tabla 15.</b> Cloruros formados a partir de cada sal para el crudo Mezcla Teca	47

<b>Tabla 16.</b> Velocidad de reacción y Constantes de velocidad para la reacción de hidrólisis del $MgCl_2$ en el crudo Teca	50
<b>Tabla 17.</b> Velocidad de reacción y constantes de velocidad para la reacción de hidrólisis del $MgCl_2$ en el crudo Teca Descarboxilado	52
<b>Tabla 18.</b> Velocidad de reacción y constantes de velocidad para la reacción de hidrólisis del $CaCl_2$ en el crudo Mezcla Teca	53

## RESUMEN

### **TITULO: ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDRÓLISIS DE LAS SALES EN CRUDOS CON ALTA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS \***

**Autor:** SAAVEDRA BOLIVAR, Daisy Ximena\*\*

**Palabras claves:** Sales cloradas inorgánicas, hidrólisis de sales, ácido clorhídrico, corrosión en unidades de cima, ácidos nafténicos.

**Descripción o contenido:** El trabajo de investigación que se describe en este documento consiste en estudiar el comportamiento de las sales inorgánicas tales como cloruro de magnesio, cloruro de calcio y cloruro de sodio, como medio principal para la formación de ácido clorhídrico (HCl) en las unidades aguas arriba de las torres de destilación atmosférica, producto de la hidrólisis de estas sales, lo que ha representado un gran problema de corrosión en esta sección para la industria del petróleo.

Este estudio, para representar el proceso de formación del ácido clorhídrico, empleó una planta piloto viscorreductora de crudo a presión atmosférica en la cual fueron procesados crudos colombianos con rangos de contenidos de sales inorgánicas comprendidos entre 4,12, 5,21 y 5,78 Libras de sal/ 1000 barriles de crudo, y temperaturas entre 150 °C y 350°C. A su vez, se consideró el efecto de la concentración de los ácidos nafténicos presentes en cada crudo para evaluar su influencia en la formación de ácido clorhídrico.

Producto de las pruebas de hidrólisis realizadas en la planta piloto se obtuvieron dos corrientes, una de condensado y otra de crudo viscorreducido. Los condensados fueron caracterizados empleando un electrodo de ion selectivo para ión cloruro con el cual se determinó la concentración de cloruros en las muestras. A los crudos se les analizó el contenido de metales por Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo con Espectrofotómetro de emisión óptica (ICPOES), la concentración de sal por el método sal Aruba ASTM D512 y la acidez del crudo por la norma ASTM D664.

Se realizó balance de masa para determinar el porcentaje de evolución a cloruros por cada prueba, obteniendo porcentajes de formación por el orden del 96,2% – 100% para el cloruro de magnesio y del 3,1% para el cloruro de calcio.

---

\*Trabajo de investigación.

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de ingeniería Química, Director: LAVERDE CATANO, Dionisio Antonio, Codirector: QUIROGA BECERRA, Haydée.

## ABSTRACT

**TITLE: KINETIC STUDY OF SALTS HYDROLYSIS IN CRUDES WITH HIGH CONCENTRATION OF NAPHTHENIC ACIDS\***

**Author:** SAAVEDRA BOLIVAR, Daisy Ximena\*\*

**Keywords:** Inorganic Chloride salts, salt hydrolysis, hydrochloric acid, corrosion in overhead system, naphthenic acids.

**Description:** The investigation herein studies the behaviour of inorganic salts such as magnesium chloride, calcium chloride and sodium chloride, as primary means for the formation of hydrochloric acid (HCl) in overhead system of atmospheric distillation unit, as a result of these salts hydrolysis, which has become a major corrosion problem in this section for petroleum industry.

To represent the formation of hydrochloric acid, this study used a visbreaker pilot plant at atmospheric pressure in which Colombian crudes were processed with inorganic salts containing between 4.12, 5.21 and 5.78 pounds of salt / 1000 barrels of crude oil, and temperatures between 150 ° C and 350 ° C. Likewise, the effect of naphthenic acids concentration existing in each oil was taken into account, as a way to assess their possible influence on the formation of hydrochloric acid.

The outcome of hydrolysis tests carried out in a pilot plant were two kinds of streams, a condensed one and a viscosity reduced crude. The condensed crudes were characterized using an ion selective electrode for chloride ion by which the chloride concentration in the samples was determined. Metal content in crudes was analyzed by spectroscopy with inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer (ICPOES), the concentration of salt through Aruba salt method ASTM D512, and the acidity of crude oil via ASTM D664 standard.

Mass balance was made to determine the percentage of chloride evolution per test, obtaining formation rates on the order of 96.2% - 100% for magnesium chloride and 3.1% for the calcium chloride.

---

\*Research work

\*\* Physicochemical Faculty of Engineering, School of Chemical Engineering, Director: LAVERDE CATAÑO, Dionisio Antonio, Codirector: QUIROGA BECERRA, Haydée.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente la industria del petróleo se ha visto en la necesidad de recurrir a la explotación de crudos pesados o de oportunidad debido a la disminución de las reservas de crudos livianos o convencionales y el incremento de la demanda energética mundial. El procesamiento de crudos pesados representa altos costos por los problemas de corrosión e integridad que genera, ocasionando paradas inesperadas de las unidades y poniendo en riesgo la vida de las personas.

En el proceso de refinación de crudos, la destilación primaria es la etapa inicial para obtener combustibles de mayor valor de los crudos. Actualmente, la mayoría de refinerías a nivel mundial se proyectan a procesar crudos más pesados y ácidos, y con mayor contenido de contaminantes que afectan la integridad de los equipos que los procesan por altos niveles de ensuciamiento y corrosión.

La corrosión en los equipos es un problema que afecta el margen de producción de las refinerías, ya que genera pérdidas por daños en equipos y paradas no programadas durante el procesamiento del crudo, y casos más dramáticos como lo es el daño a la integridad del personal de trabajo, el cual pudo haberse generado por explosiones desencadenadas por fugas causadas por la corrosión en los materiales de los equipos entre otros.

Uno de los sistemas más afectados por la corrosión en una unidad de destilación primaria de crudos es el sistema de cima de la torre de destilación atmosférica debido a que en este sistema se presenta corrosión acuosa por HCl, especies sulfuradas y ácidos orgánicos débiles, además de corrosión bajo depósito debido

a la sublimación de sales de amonio y amina producto de la neutralización de los ácidos y en algunos casos corrosión por erosión en las líneas de cima.

La principal fuente de formación de HCl se atribuye a la hidrólisis de las sales inorgánicas presentes en el crudo [1,2,3,4]. Estas sales, como el cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ), cloruro de calcio ( $CaCl_2$ ) y cloruro de sodio ( $NaCl$ ), que no son retiradas completamente en el desalador, ingresan a la sección de precalentamiento y luego llegan al horno atmosférico donde las condiciones de temperatura están entre 200 y 370°C; hidrolizándose para formar HCl y el hidróxido metálico. En este intervalo de temperatura, buena parte de la concentración de  $MgCl_2$  ya se ha hidrolizado previamente y el  $NaCl$  se caracteriza por no ser reactivo a estas condiciones. Como producto de estas reacciones de hidrólisis se obtiene ácido clorhídrico, el cual es transportado junto con el crudo a las unidades de destilación atmosférica, causando corrosión severa en la cima de esta unidad.

Los crudos no solo tienen contenidos importantes de sales inorgánicas, también poseen cloruros orgánicos, que se caracterizan por no ser removidos en la desalación e hidrolizan también en el horno atmosférico. La presencia de cloruros orgánicos es atribuida al tratamiento del crudo con aditivos químicos para fracturamiento de pozos, como el tetracloruro de carbono, el tricloroetileno, (2-cloroetil) benceno, tricloroetano entre otros, que al hidrolizarse producen HCl, igual que las sales inorgánicas.

Para controlar la corrosión en los sistemas de cima se emplea la inyección de NaOH en la corriente de salida del desalador, en concentraciones entre 1 a 3 libras por cada mil barriles aproximadamente, con el fin de sustituir los cationes de

magnesio y calcio por sodio, convirtiendo la mayoría de los cloruros en cloruros de sodio ya que su hidrólisis es más lenta. Otro tratamiento de control de la corrosión consiste en emplear aminas neutralizantes y aminas inhibidoras fílmicas para ajustar el valor del pH, como parámetro de control del proceso de corrosión en las torres de destilación primaria. Las aminas neutralizantes se adicionan, disueltas en agua, en los sistemas de cima [1]. Una de ellas es la monoetanolamina (MEA), la más empleada; estas reaccionan con los ácidos, fuertes y débiles, para formar sales de amina, solubles en agua e higroscópicas, que de no tener precaución en la dosificación puede causar corrosión bajo depósitos cuando se forman antes que aparezca la primera gota de agua (salt point > dew point) o cuando la solución está saturada y logran precipitar sobre el metal. Las aminas inhibidoras fílmicas se inyectan directamente en el sistema de cima y crean una película protectora en la superficie del equipo, donde una alteración en el proceso que resulte en condiciones de bajo pH del punto de rocío puede generar la eliminación del inhibidor, junto con la escala protectora de la aleación.

La presencia de ácidos nafténicos en los crudos es otro factor que influye en la generación de corrosión en las unidades de destilación de crudo, debido a que muchos de los crudos poseen altos valores de TAN o acidez presente en el crudo y dónde se han generado alternativas para controlar su potencial corrosivo generando mezclas con crudos con menos contenido de acidez y contaminantes, manejando diferentes tipos de inhibidores como mezclas de óxidos metálicos, entre otros. Estudios expresan que la presencia de ácidos nafténicos contribuye a la aceleración de la hidrólisis de las sales inorgánicas [2], y en un segundo grado esta la influencia de las arcillas de caolín que son fuente contaminante del crudo, como promotores de la liberación de cloruros [3].

La presente tesis abarca una caracterización realizada a tres crudos con diferente tipo de acidez y concentración de sales inorgánicas cloradas, con el fin de evaluar el comportamiento de estas últimas en la formación de ácido clorhídrico (HCl) y la posible influencia de los ácidos nafténicos sobre estas reacciones de formación. Se determinaron los porcentajes de formación de HCl a partir de cada una de las sales presentes en el crudo y se realizó un estudio cinético de las reacciones de hidrolisis de cada sal.

Esta tesis hace parte del proyecto acordado en convenio con el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la universidad Industrial de Santander y el Instituto Colombiano del Petróleo ICP, con el apoyo financiero del Departamento Administrativo de Ciencia Tecnología e Innovación COLCIENCIAS, titulado “MODELADO DE LOS MECANISMOS DE DAÑO QUE SE PRESENTAN DURANTE EL PROCESAMIENTO DE CRUDOS DE OPORTUNIDAD “, proyecto de cofinanciación, convocatoria 502 de 2010.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluación del comportamiento cinético de la hidrólisis de las sales en crudos con alta concentración de ácidos nafténicos

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar la concentración de las sales cloradas y los ácidos nafténicos en los crudos objeto de estudio.
- Evaluar el grado de liberación de cloruros por parte de las diferentes sales en presencia de ácidos nafténicos.
- Determinar la cinética de la hidrólisis de las sales a partir de correlaciones experimentales que muestre su comportamiento en presencia de los ácidos nafténicos.

## 2. MARCO TEÓRICO

En la cima de la torre de destilación atmosférica (TDA), se presenta corrosión ácida, corrosión bajo depósito y/o ensuciamiento; estos mecanismos de daño se encuentran controlados por dos variables físicas, temperatura de rocío de la mezcla de gases de cima o punto de rocío, dew point (Dp) y punto de formación de sal neutralizante del ácido, salt point (Sp).

La corrosión es un fenómeno que puede presentarse como una reacción química directa o electroquímica gradual en un material por su medio ambiente, dando por resultado de la conversión del metal en un óxido, una sal u otro compuesto. Los metales que han experimentado corrosión pierden su resistencia y otras propiedades mecánicas y físicas.

Una de los principales problemas en la industria de la refinación de crudos es la corrosión en equipos y líneas por causa de los contaminantes que hacen parte de los crudos que están siendo procesados. Actualmente, las refinerías están obligadas a procesar crudos de oportunidad, que son crudos más pesados, con un mayor grado de acidez y contenido de sales inorgánicas, generando mayor corrosión en equipos y líneas [4].

Para combatir la corrosión en los sistemas de cima de las unidades de destilación atmosférica se utilizan rutinariamente inhibidores de corrosión y aminas neutralizantes, obteniendo generalmente buenos resultados. Sin embargo, algunas veces los programas de control de corrosión no son efectivos en la prevención de fallas de equipos [5]. La principal causa para que los programas de tratamiento químico no funcionen se debe a que no se toman en cuenta las condiciones en el área donde se forma el punto inicial de condensación y la

potencial depositación de sales producto de las aminas neutralizantes que son usadas para controlar el pH del sistema [6].

## **2.1. DESTILACIÓN DE CRUDO**

Para la obtención de productos derivados del petróleo existe una gran variedad de procesos. El primer proceso al que se somete el crudo, es la destilación atmosférica cuyo principio es la separación de los componentes del petróleo a través del punto de ebullición de cada compuesto; en este proceso separa diferentes fracciones del crudo como Nafta, Jet, Diesel, Gasóleos, productos que son materia prima de combustibles comerciales y corrientes intermedias a procesarse en unidades posteriores.

Fundamentalmente, los compuestos más volátiles, es decir los que tienen menor punto de ebullición, ascienden por la torre a través de platos instalados en forma tangencial al flujo de vapores. En estos platos, se encuentran instalados varios dispositivos conocidos como copas de burbujeo. Estas copas tienen perforaciones o espacios laterales cuyo fin es la de condensar los hidrocarburos y compuestos condensables a las condiciones fisicoquímicas del plato, haciendo que estos hidrocarburos llenen el espacio entre las copas inundando el plato. La parte incondensable, los compuestos volátiles, escapan de la copa por los espacios libres o perforaciones con dirección hacia el plato superior, en el que volverá a atravesarlo para entrar nuevamente en las copas instaladas en dicho plato, de esta manera el proceso se repite cada vez que los vapores incondensables atraviesen un plato. Al final, en el último plato, se obtendrá un hidrocarburo "relativamente" más ligero junto con los vapores que no son retenidos en las etapas anteriores, y extraídos mediante corrientes laterales [7].

**2.1.1. Crudos de oportunidad [8].** Actualmente los altos precios de los crudos presentan oportunidades a las refinerías para incrementar sus ganancias con el procesamiento de crudos de oportunidad. Los crudos de oportunidad son crudos que se pueden adquirir a un bajo precio debido a que sus propiedades son desconocidas, o con problemas para su procesamiento, siendo crudos más pesados con mayor contenido de sales, azufre y de acidez nafténica.

Para una refinería, una estrategia satisfactoria para el procesamiento de crudos de oportunidad es el conocimiento de los problemas y riesgos inherentes asociados a su procesamiento. Con estos conocimientos se pueden anticipar a cualquier problema implementando medidas de mitigación efectivas.

Dependiendo del origen los crudos de oportunidad presentan al menos una de las siguientes características:

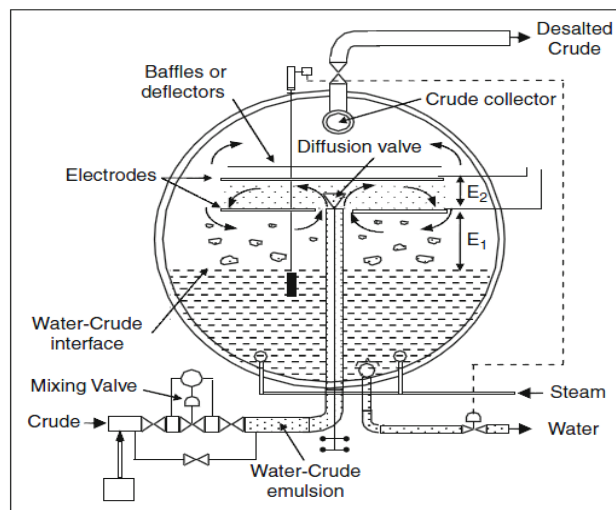
- Numero de acidez total TAN > 1 mg KOH/g
- Contenido de azufre > 1%
- Baja gravedad API < 26

Además de estas propiedades, también se pueden presentar problemas de procesamiento debido a altos niveles de agua, sales, metales, sólidos y asfaltenos.

**2.1.2. Desalado del crudo.** El desalado se emplea para eliminar las sales inorgánicas como el  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e impurezas que tienen los petróleos crudos. El proceso consiste en precalentar el crudo para disminuir la viscosidad, inyectar agua de lavado exenta de sales y con un pH de 5 [9], generar una mezcla íntima entre ambos e igualmente contactarla con el agua que trae el crudo desde su almacenamiento. Para obtener la mezcla se usan válvulas emulsificadoras o

mezcladores estáticos. Después, esta se envía a un acumulador donde se hace fluir la corriente uniformemente a través de un campo eléctrico de alto voltaje generado por electrodos. Posteriormente se separan las fases para obtener agua residual de lavado con contenido de impurezas de acuerdo a especificaciones requeridas de contenido de agua y sales en el crudo. La figura siguiente es la representación de un equipo de desalado.

**Figura 1.** Representación de un equipo de desalado de crudos



Fuente: Fundamentals of Petroleum Refining [10]

El máximo de sal permitido en el flujo de crudo está dado de acuerdo a especificaciones requeridas por el usuario que desea tratar el crudo. Pero en lo posible, debería reducirse el contenido de sal del crudo desalado a menos de 5 libras de sal por cada 1.000 barriles de crudo [11]. Además, intervienen en el proceso de desalación, factores como la presión requerida, la temperatura, la viscosidad y el caudal que están ligados al tipo y tamaño del equipo [12]. Las sales presentes en el crudo son removidas para evitar que se genere corrosión, depósitos, taponamiento o incrustaciones que impidan el correcto funcionamiento de los diferentes equipos. Lamentablemente el proceso de desalado no es cien por ciento efectivo en la remoción de las sales, en un desalador de alta eficiencia

se logra remover sales hasta llegar a un 0,1% en peso y en uno de menor eficiencia se logra un 0,4% en peso [13], lo que hace que estas puedan convertirse en otras sustancias tales como el ácido clorhídrico (HCl), que generan graves daños a la sección de cima de las torres de destilación atmosférica de crudo.

## **2.2. CORROSIÓN EN SISTEMAS DE CIMA [5, 6, 8]**

La corrosión en sistema de cima de unidades de destilación de crudo está sujeta a múltiples factores:

- Ácido Clorhídrico (HCl) [14,15,16,17], formado de la hidrolisis de las sales cloradas de calcio y magnesio principalmente. Se atribuye este fenómeno como el principal responsable de la corrosión ácida en los sistemas de cima.
- Dióxido de carbono, que proviene de los crudos que son producidos en campos con extracción con CO<sub>2</sub> y crudos con alto contenido de ácidos nafténicos.
- Ácidos orgánicos débiles de bajo peso molecular, tales como, los ácidos acético, fórmico, propionico y butanoico, provientes de crudos con alto contenido de ácidos nafténicos. Estos ácidos generan corrosión en los sistemas de cima de las unidades de destilación atmosféricas a temperaturas por debajo de los 218°C [18], causando pérdida de material, ensuciamiento y en algunos casos corrosión bajo depósitos.
- Sulfuro de Hidrogeno (H<sub>2</sub>S) [14,15,16], proveniente de crudos agrios, incrementa significativamente la corrosión de los sistemas de cima..

En la Figura 2, se puede apreciar el daño causado en las unidades de cima de las torres de destilación por los mecanismos nombrados anteriormente.

**Figura 2.** a). Corrosión en uno de los platos superiores de la torre de destilación, b) Corrosión en un intercambiador de calor acoplado a una torre de destilación primaria [15].



a)



b)

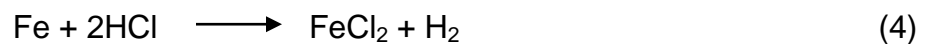
Fuente: Quej Aké, Luis Manuel [15]

La mitigación de este tipo de corrosión puede ser realizada por cambios en los procesos, materiales más resistentes, cambios de diseño e inyección de químicos neutralizantes e inhibidores de corrosión. Cambios en los procesos incluyen acciones para reducir la cantidad de gas ácido que pueda llegar a estar presente en el sistema de cima y condensarse, así como prevenir la acumulación de agua en los platos de las torres, adicional a esto se puede recurrir al mejoramiento de material de las secciones de la unidad de destilación que incluye el cambio a metalurgias más resistentes al HCl y demás posibles mecanismos de daño. La aplicación de químicos incluye la inyección de aminas neutralizantes para incrementar el pH y un inhibidor de corrosión fólmico (amina fólmica) para proteger el metal.

**2.2.1 Corrosión por HCl a partir de la hidrolisis de las sales cloradas.** Las sales inorgánicas de cloruro como NaCl, MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub>, que están contenidos en la salmuera que viene con el crudo y no son removidas 100% en el proceso de desalado y neutralización [17,19], se hidrolizan y liberan HCl. La hidrólisis del MgCl<sub>2</sub> ocurre alrededor de 120 °C (250°F), y la del CaCl<sub>2</sub> comienza a una temperatura algo mayor, el NaCl es más estable y no se hidroliza de forma significativa [11,12] a las temperaturas alcanzadas en una unidad de crudos. A continuación se pueden apreciar las reacciones y el intervalo de temperatura de hidrolisis de las sales:



El vapor de ácido clorhídrico formado no es corrosivo a temperaturas por encima del punto de rocío del agua, por esto no hay corrosión por ataque ácido en el sistema de precalentamiento, donde no está presente el agua en estado líquido. Sin embargo, en los sistemas de cima donde el agua se condensa, el ácido se torna altamente corrosivo, el pH se reduce por efecto del mismo ácido y corroe el material del equipo. La reacción que se lleva a cabo a esas condiciones es la siguiente:



Del mecanismo de corrosión generado al disminuirse el pH y efectuarse la reacción anterior; se produce la liberación de hidrogeno gaseoso y cloruro ferroso altamente soluble en agua.

Como ya es sabido, a temperaturas a partir de 121°C (250°F) y superiores, las sales de Magnesio y Calcio se hidrolizan [20,21], siendo estas dos la fuente más común de formación de ácido clorhídrico. Aunque cabe la posibilidad que este ácido también puedan provenir de la descomposición de aditivos orgánicos que contienen cloruros [21,22, 23].

**2.2.2. Corrosión por H<sub>2</sub>S** [1, 8]. El sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) está presente en algunas ocasiones en cierta cantidad en el crudo, ya que se forma por la descomposición térmica de compuestos de azufre. Algunos crudos contienen H<sub>2</sub>S disuelto. Una causa importante de corrosión en los procesos de refinería es el ataque por los iones bisulfuro, los cuales se originan por la reacción entre ácido sulfhídrico y amoníaco. En los sistemas de cima la corrosión generada es por H<sub>2</sub>S húmedo que se produce por la presencia de agua en el sistema.

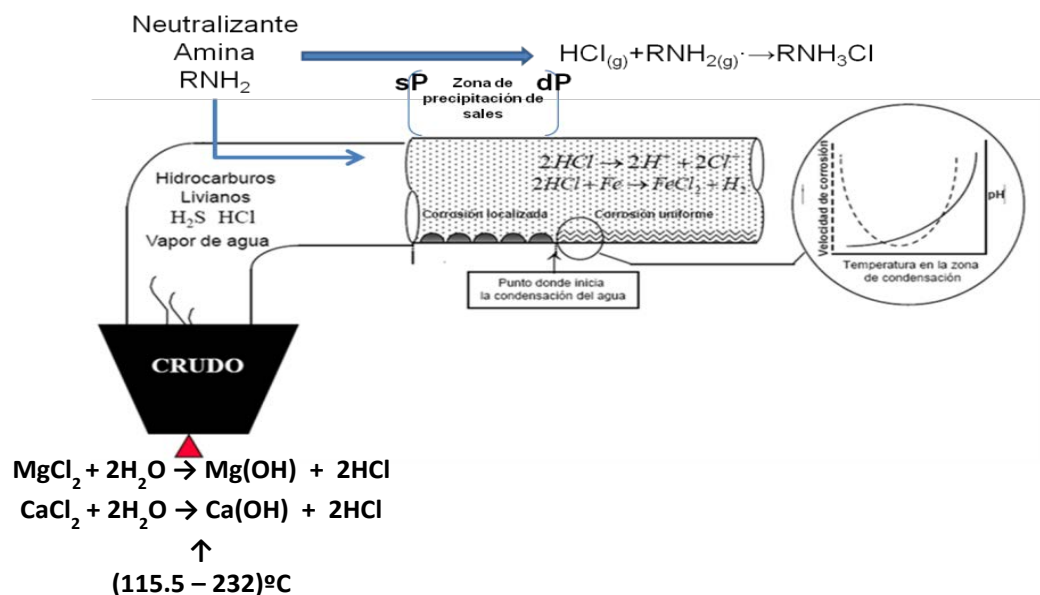
**2.2.3 Corrosión por ácidos orgánicos débiles.** Los ácidos orgánicos débiles son ácidos carboxílicos producto de la descomposición térmica de los ácidos nafténicos. El inicio del cracking térmico de los ácidos nafténicos ocurre por encima de los 360 a 430°C (la temperatura de inicio de la descomposición térmica varía según la fuente consultada). Es decir, por encima de los 500°C todos los ácidos de este tipo se habrán descompuesto térmicamente, lo que genera una molécula de ácido carboxílico y una olefina [24].

En el condensado de los sistemas de cima, muestras analizadas por cromatografía iónica detectan niveles de ácidos carboxílicos como el fórmico, acético, propiónico, butírico y pentanóico, estas especies hacen parte del equilibrio iónico que controla el pH de los condensados del sistema de cima, entre mayor sean estos contenidos de ácidos carboxílicos o también denominados ácidos débiles, mayor es el consumo de aminas neutralizantes para controlar el pH, lo

que causa un incremento en el potencial de depositación de sales de amina en los sistemas de cima de las unidades de destilación de crudo [4]. Una regla de dedo dice que por cada 0.5 de incremento de TAN, se multiplica por tres el consumo de amina neutralizante [24].

En la Figura 3, se muestra una descripción de como ocurren los principales mecanismos de corrosión en las unidades de cima de las torres de destilación atmosférica.

**Figura 3.** Mecanismos de corrosión en la cima de las torres de destilación atmosférica.

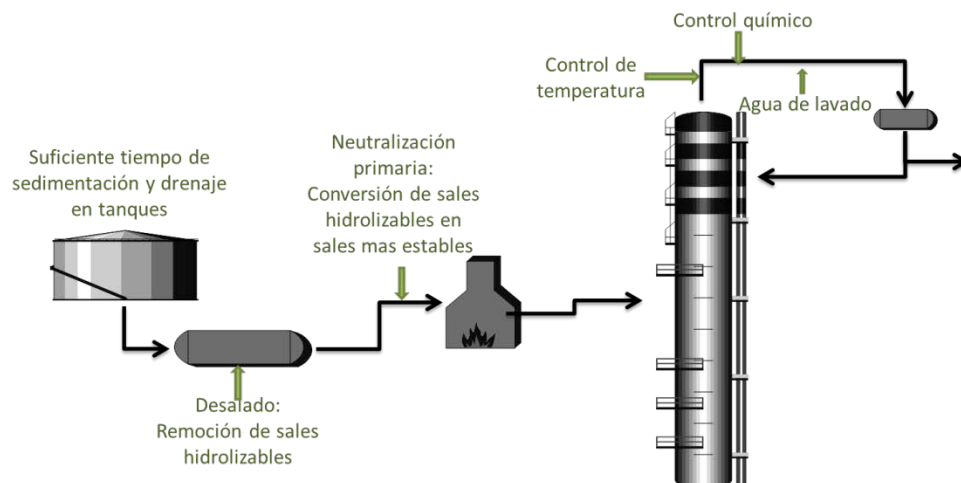


Fuente: David Ernesto, Castellanos Barajas [25]

La industria del petróleo tiene una gran variedad de tratamientos para reducir el ataque por ácido presente en las aguas de condensación. Una de las alternativas incluye controles antes de iniciar el proceso en la torre de destilación y otras del control de la corrosión en la cima de la torre. Dentro de los tratamientos empleados antes del inicio del proceso de destilación, se encuentra el aumento

del tiempo de sedimentación y mejora del drenaje en los tanques de recibo de crudo, al igual que la remoción de las sales empleando desaladores y finalmente la conversión a sales de mayor temperatura de descomposición mediante la adición de hidróxido de sodio para evitar la hidrólisis de las mismas en la sección de precalentamiento del crudo; otras estrategias aplicadas incluyen controles en la línea de cima aplicando una neutralización de los ácidos mediante inyección de amoníaco o aminas orgánicas [5,22,26,27,28], y adicionando compuestos que permiten la formación de una película que inhibe la corrosión, sistemas de agua de lavado [27,28,29], y control de la temperatura en el circuito de cima [30,31] el gran riesgo de aplicar una o más de estas estrategias es que se puede generar corrosión bajo deposito, ensuciamiento y otros problemas operacionales [28]. Uno de los recursos utilizados de manera general por la industria, es la neutralización del ácido con compuestos amoniacales o aminas los cuales puedes propiciar el ensuciamiento y/o corrosión bajo depósitos dependiendo de las condiciones a las que sean empleadas pues depende de factores como la dieta de crudo que se está alimentando a la unidad.

Figura 4. Mecanismos de control para el control de la corrosión en el sistema de cima

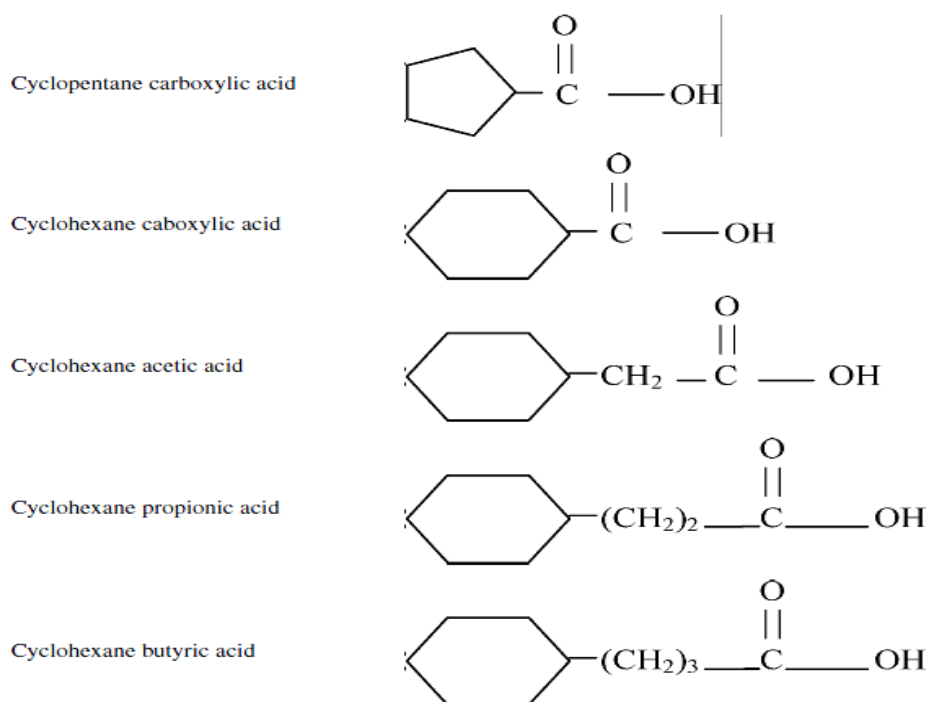


Fuente: David Ernesto, Castellanos Barajas. [1, 25]

## 2.3 ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Ácidos nafténicos es el nombre utilizado para todos los ácidos orgánicos con grupo carboxilo presentes en los crudos, representados por la formula general para los ácidos nafténicos  $\text{RCOOH}$ , donde R corresponde a un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo. La mayoría de estos ácidos se cree que tienen la siguiente fórmula química  $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , donde R es un anillo de ciclopentano o ciclohexano y n es generalmente mayor de 12. Las cantidades de los ácidos nafténicos presentes en los crudos varían de un crudo a otro. Los ácidos nafténicos son ácidos orgánicos, las variaciones en el peso molecular, punto de ebullición, y la estructura de anillo puede influir en su reactividad química. A continuación se muestran algunas moléculas de ácidos nafténicos.

**Figura 5.** Moléculas de ácidos nafténicos



Fuente: J. Paton, G.W. Littlecott [32]

Los ácidos nafténicos son formados a relativamente bajas temperaturas, para su destilación estos son expuestos a temperaturas superiores a su punto de ebullición, las cuales son lo suficientemente altas para iniciar el proceso de degradación por cracking térmico. En las operaciones de la refinería los ácidos nafténicos presentes en el crudo sufren dos procesos térmicos, la destilación de los ácidos hacia los productos medios como el ACPM y gasóleos y el cracking térmico generando la formación de ácidos carboxílicos débiles, los cuales por su bajo peso molecular se condensan en el sistema de cima de las unidades de destilación [24].

En la literatura que estudia los mecanismos de corrosión en los sistemas de cima, consideran la presencia de ácidos carboxílicos entre los fenómenos que influyen en un incremento de la corrosión en el sistema [5, 6, 17,24].

### 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se muestra la metodología empleada, equipos y condiciones utilizadas en la evaluación del problema de investigación. Esta sección se compone de las siguientes partes: Selección y caracterización de crudos, Descripción de las condiciones para el desarrollo de las pruebas de hidrólisis, Caracterización de los productos obtenidos y el Análisis cinético del comportamiento de las sales cloradas y su evolución a ácido clorhídrico.

#### 3.1 SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS

Los crudos seleccionados debían cumplir características tales como ser crudos pesados y ácidos y, en lo posible, tener alto contenido de sales cloradas.

**3.1.1 Selección de crudos.** Con base en un estudio realizado a los diferentes crudos que son procesados por la empresa ECOPETROL S.A y teniendo en cuenta los criterios de selección primarios establecidos para escoger los crudos a emplear en el desarrollo y evaluación de la evolución a HCl por parte de las sales cloradas presentes en los crudos, se seleccionaron tres crudos pesados con diferente grado de acidez.

**3.1.2 Caracterización de Crudos.** Para la caracterización de los crudos que se emplearon en el desarrollo de las pruebas de hidrólisis se analizó el contenido de metales por ICP-OES, la concentración de sal por el método sal Aruba ASTM D512, acidez del crudo por la norma ASTM D664.

**3.1.2.1. Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo con Espectrofotómetro de emisión óptica (ICP –OES).** En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el argón a la antorcha del plasma, acoplado

inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. la información es procesada por el sistema informático.

**3.1.2.2 Método Sal Aruba ASTM D512.** Consiste en tomar una muestra de crudo y por cada 50 ml de muestra adicionar 75 ml de Tolueno y 70 ml de agua desionizada, como una forma de diluir el crudo para poder ser analizado por el método potenciométrico descrito en la norma ASTM D512 que consiste en titular la muestra de crudo con una solución de  $\text{AgCl}_2$  para formar Cloruro de Sodio.

**3.1.2.3. Determinación del número total ácido (TAN) ASTM D664.** Teniendo en cuenta que la viscosidad de los crudos afecta la reproducibilidad de los análisis de TAN, la muestra es tratada previamente con una solución 50% de tolueno, 49.4% de solución Tolueno o Hexano/isopropanol (50:50) y 0.6% de agua desionizada para diluir el crudo. Se toman aproximadamente entre 1 a 5 gramos se disuelve en 100 ml del solvente mencionado y se realiza la titulación potenciométrica de acuerdo al procedimiento descrito en la norma ASTM 664.

## **3.2. EVALUACIÓN DE LA HIDRÓLISIS DE LAS SALES INORGÁNICAS PRESENTES EN LOS CRUDOS**

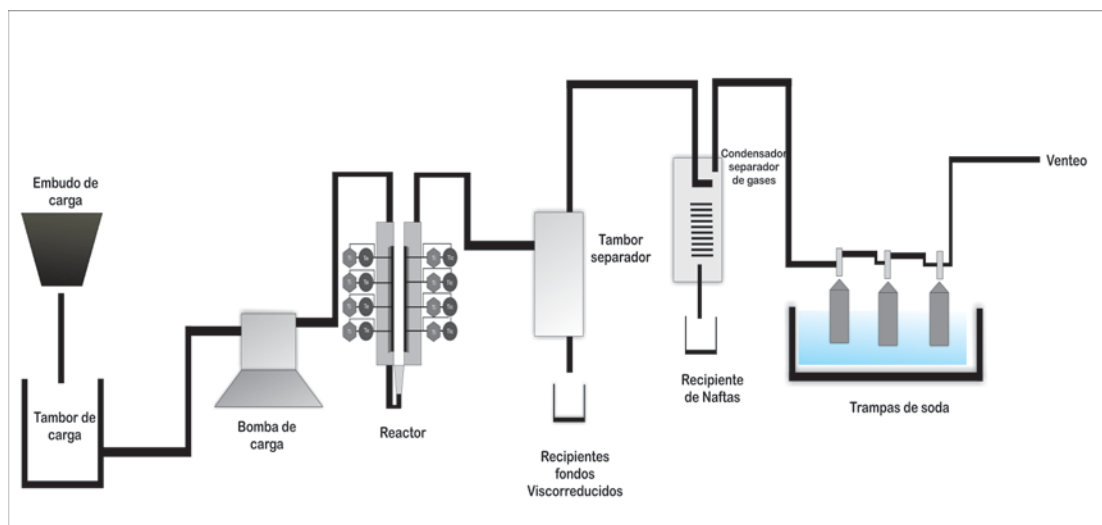
Para este punto de la investigación, se empleó la unidad Viscorreductora U- 3300 ubicada en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), como medio para recrear el fenómeno que ocurre cuando están presentes las sales cloradas inorgánicas en el crudo y a su vez los ácidos nafténicos. La unidad consta de un tambor de carga, para el crudo que se va a alimentar, un reactor tubular con cuatro secciones de

calentamiento controladas, un tambor separador, un condensador separador de gases, un recipiente de naftas y una salida de gases no condensables hacia venteo. Estudios previos realizaron pruebas en una unidad viscorreductora pero no para evaluar la formación de HCl, si no para determinar el daño generado, sobre el material, por las concentraciones de ácido presentes en la sección de cima comparado con lo obtenido en una unidad de destilación real [33].

Durante el desarrollo de estas pruebas experimentales, se realizaron ciertos cambios al funcionamiento normal de la planta, que consistió en cambiar el punto de la toma de los gases no condensables, como forma de garantizar que el ácido clorhídrico como gas (Cloruro de Hidrógeno) no se condense antes de llegar a las trampas de soda que fueron instaladas para facilitar la medición y cuantificación de los cloruros.

En la Figura 6 se puede apreciar un esquema de la planta Viscorreductora empleada.

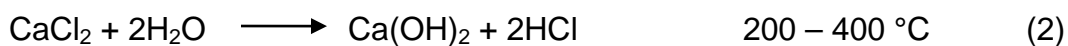
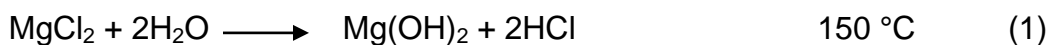
**Figura 6.** Esquema Unidad Viscorreductora



### 3.2.1. Puesta a punto de la unidad y condiciones para el desarrollo de las pruebas de Hidrólisis.

La Unidad Viscosreductora fue puesta a punto previamente antes de dar inicio a las pruebas preliminares o blanco, para garantizar la efectividad de las mismas. La planta tiene un sistema de control para las cuatro resistencias con las que cuenta el reactor, permitiendo mantener la temperatura dentro de los rangos establecidos para cada reacción de hidrólisis.

Las reacciones de cada una de las sales cloradas y su temperatura de hidrólisis se muestran a continuación:



Las temperaturas a manejar por cada sal para cada evaluación de la formación de cloruros se estableció de la siguiente manera: temperatura de 150 °C para el Cloruro de Magnesio, 250°C para el cloruro de Calcio y 350 °C para el Cloruro de Sodio; este último rango de temperatura se emplea teniendo en cuenta los estudios previos desarrollados al respecto, los cuales reportan que al estar presentes los ácidos nafténicos las temperaturas de hidrólisis se pueden reducir incluso en el caso del cloruro de Sodio [2,3,34].

**3.2.2 Desarrollo de las pruebas de Hidrólisis.** Los crudos seleccionados para dar inicio a la parte experimental fueron Teca, Teca Descarboxilado, Mezcla 50% Teca + 50% Teca Descarboxilado. En la Tabla 1. Se muestran las condiciones a las cuales se preparó la planta para la realización de las pruebas de hidrólisis.

**Tabla 1.** Condiciones para la realización de las pruebas de Hidrólisis

Tiempo de Reacción (por temperatura)	Flujo de crudo	Volumen por trampa (NaOH)
6 Horas	5 g/min	250 mL

Se decidió iniciar con estos crudos por su naturaleza, diferentes grados de acidez, concentración de metales, que posiblemente podrían estar asociados a sales inorgánicas, y contenido de sal.

Cada rampa de temperatura establecida para las pruebas de hidrólisis (150°C, 250°C y 350°C) cuenta con tres trampas de soda de 250 ml con concentración 0,05 N de NaOH para poder atrapar allí los cloruro que se generaron durante cada corrida efectiva.

**3.2.3. Caracterización de los condensados y crudos viscorreducidos.** A partir de las pruebas experimentales realizadas en la unidad viscorreductora se generan dos productos principalmente, los condensados y los crudos viscorreducidos. Se realizó una caracterización a estas dos corrientes basándose principalmente en un análisis de la concentración de Cloruros en los condensados empleando un electrodo de ión selectivo para Cloruro HI 4522 (Hanna Instruments) y a los crudos se les analizó el contenido de metales por ICPOES, la concentración de sal por el método sal Aruba ASTM D512 y la acidez del crudo por la norma ASTM D664.

### 3.3. BALANCE DE MASA Y EVALUACIÓN DE FORMACIÓN DE HCl

Se realizó balance de masa teniendo en cuenta las concentraciones iniciales de cloruro aportado por cada sal contenida en cada uno de los crudos empleados en cada experimento y los cloruros obtenidos en las corrientes producto (condensados). A su vez a partir de estos balances, se estableció el porcentaje de formación de HCl o el grado de evolución de cada sal a este ácido.

### 3.4. ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROLISIS DE LAS SALES PRESENTES EN LOS CRUDOS

Las pruebas de hidrólisis se realizaron en la unidad viscorreductora, descrita anteriormente, manejando las tres diferentes rampas de temperatura (150°C, 250°C y 350°C) un flujo de 5gr/min y presión atmosférica. Para el análisis de la cinética de cada una de las reacciones de hidrólisis se tuvo en cuenta que la velocidad de reacción inicialmente está influenciada únicamente por la concentración de las sales presentes en el crudo y que el reactor tubular de la viscorreductora actúa como un reactor continuo. A partir de lo anterior, se propuso una ley de la velocidad de reacción de primer orden respecto a las sales.

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = KC_A \quad (5)$$

Donde  $r_A$  es la velocidad de reacción de A, A es cada una de las sales,  $C_A$  es la concentración de cada sal medida a cada uno de los crudos y K la constante de velocidad de reacción.

Para la determinación de la velocidad de reacción se tuvo en cuenta que la unidad viscorreductora cuenta con reactor tubular en estado estacionario y fluido con

densidad constante. Considerando el reactor como un todo [35], para este efecto la ecuación de diseño del reactor sería de la forma:

$$\left( \frac{\text{Desaparición de } A}{\text{mol/tiempo}} \right) = (-r_A * V) \left( \frac{\text{mol de } A \text{ que reacciona}}{(\text{tiempo})(\text{volumen de fluido})} \right) (\text{Volumen de Reactor})$$

(6)

Que es igual a:

$$F_{A0} * X_A = (-r_A) * V \tag{7}$$

Donde:

$F_{A0}$  = Caudal molar de A en la alimentación ( $\frac{L}{h}$ )

$X_A$  = Grado de conversión de A a productos

$-r_A$  = Velocidad de reacción de A ( $\frac{mmol}{L \cdot h}$ )

V = Volumen del Reactor (L) = 0,6 L

## 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se muestran los diferentes resultados obtenidos de los análisis realizados a cada uno de los crudos y a los productos durante el desarrollo de las pruebas experimentales, así como la discusión del comportamiento de los mismos.

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS

A cada uno de los crudos les fue analizado el contenido de sal por la técnica sal en crudos Aruba ASTM D512, la concentración de ácidos por la norma ASTM D664 y el contenido de metales por ICP-OES. En la Tabla 2 se pueden apreciar los resultados de la caracterización.

**Tabla 2.** Caracterización preliminar de crudos.

Análisis		Teca		
		Teca	Descarboxilado	Mezcla Teca*
% de Agua por Karlfisher (% peso)		0,4	0,06	0,08
Sal en crudos Aruba D512 (ptb)		4,12	5,28	5,71
Número ácido D664 mg KHO/g crudo		6,84	1,5	2,8
Cuantitativo hidrocarburo liviano ICPOES mg/kg	Ca	367	213,3	271
	Mg	3,57	1,28	3,22
	Na	5,07	8,92	4,94

\*Mezcla 50% Crudo Teca + 50% Crudo Teca descarboxilado

A partir de la caracterización se observa que los tres crudos tienen una alta concentración de Calcio, pero baja con respecto a Sodio y magnesio, lo que difiere de la regla de dedo empleada y reportada bibliográficamente por otras industrias a nivel internacional, que trabajan con petróleo, donde expresan que la proporción de cada una de las sales presentes en el crudo está dada por la relación 70% Cloruro de Sodio, 20% Cloruro de Calcio y 10% Cloruro de Magnesio

[2,3,6,27,33,34]. Muchos de los crudos colombianos con alto contenido de sales presentan una mayor concentración de Calcio respecto a los otros metales.

Como forma de asegurar que tanto de ese Calcio, Sodio y Magnesio se encontraba de forma inorgánica en el crudo, y que podría evolucionar a ácido clorhídrico, se le realizaron una serie de lavados a cada crudo a partir de la prueba sal en crudos Aruba D512; en donde el crudo fue tratado inicialmente con tolueno para reducir su viscosidad y luego lavado con agua desionizada, para que esta última pueda arrastrar los metales, cloruros y demás sustancias inorgánicas que pueda contener el crudo.

Las proporciones de mezcla empleadas en la prueba Aruba están dadas por la siguiente relación: donde por cada 50 ml de crudo se adicionan 75 ml de tolueno y 75 ml de agua. Para cada prueba Aruba fueron analizados 400 ml de crudo, lo que correspondería a un volumen de 600 ml de Tolueno y de agua en base a la relación establecida por la prueba.

Las fases agua y crudo son separadas, y el agua de lavado es analizada por potenciometría empleando Nitrato de Plata como agente titulante. El resultado es reportado en libras de sal por cada mil barriles (Lb de sal /1000Bls).

En la Tabla 3 se muestra el contenido de metales presentes en el agua producto de los lavados realizados a cada crudo, y la concentración de sal de cada uno.

**Tabla 3.** Caracterización aguas de lavado de los crudos seleccionados

Análisis		Teca		
		Teca	Descarboxilado	Mezcla Teca
Sal en crudos Aruba D512 (ptb)		4,12	5,28	5,71
Cuantitativo hidrocarburo liviano ICPOES mg/L	Ca	20,49	18,98	35,12
	Mg	0,977	0,95	1,01
	Na	6,14	8,351	12,48

De acuerdo a los metales extraídos al crudo en el agua de lavado, se puede considerar que la concentración obtenida de cada uno de ellos pertenece al Magnesio, Calcio y Sodio inorgánico presente en el crudo, más exactamente al cloruro del metal o sal clorada.

En la Tabla 4. se muestran los porcentajes en los que se encuentran presentes cada una de las sales inorgánicas en el crudo de acuerdo a lo obtenido a través del análisis de sal Aruba.

**Tabla 4.** Porcentaje de sales cloradas presentes en el crudo

<b>Crudo</b>	<b>Teca</b>		
	<b>Teca</b>	<b>Descarboxilado</b>	<b>Mezcla Teca</b>
<b>Metales</b>			
Total Metales (mg/L)*	41,42	42,42	72,96
Calcio (%)	74	68	73
Magnesio (%)	4	4	2
Sodio (%)	22	28	25

\*Metales medidos en el agua de lavado convertido a base crudo por la proporción de mezcla empleada para la prueba Sal Aruba,

Ya conociendo los porcentajes de cada una de las sales, a partir de ellos se determinó la concentración de cada sal, partiendo de la concentración de sal medida por el método sal en crudos Aruba. Para dar mayor claridad en la concentración de cada sal, se tuvo en cuenta que el valor de Sal Aruba está reportado como concentración de cloruro de sodio principalmente. Por tal efecto se prefirió emplear este dato convirtiéndolo a concentración de Cloro y se determinó la cantidad de cloro asociado a cada sal con los porcentajes hallados anteriormente. En la Tabla 5. se muestran los valores de la concentración de cloro aportados por cada una de las sales con base en la concentración de sal en el crudo.

**Tabla 5.** Concentración de cada una de las sales inorgánicas cloradas presentes en el crudo.

<b>Crudo</b> <b>Sales</b>	<b>Teca</b>		
	<b>Teca</b>	<b>Descarboxilado</b>	<b>Mezcla Teca*</b>
Sal Aruba como Cloro (mg/L)	7,2	9,2	9,9
CaCl <sub>2</sub> como Cloro (mg/L)	5,3	6,2	7,2
MgCl <sub>2</sub> como Cloro (mg/L)	0,3	0,4	0,2
NaCl (mg/L)	1,5	2,6	2,4

## 4.2 EVALUACIÓN DE LA HIDRÓLISIS DE LAS SALES INORGÁNICAS PRESENTES EN LOS CRUDOS

A continuación se reportan los resultados de la caracterización de las corrientes producto de las pruebas de hidrólisis.

**4.2.1. Caracterización de los crudos viscorreducidos.** En las Tablas. 6. 7 y 8 a continuación, se encuentra la caracterización realizada a los crudos viscorreducidos, de cada crudo, generados a cada una de las temperaturas empleadas en las pruebas en la unidad viscorreductora.

**Tabla 6.** Caracterización de los crudos viscorreducidos del crudo Teca

<b>Muestra</b>	<b>Sal en crudos Aruba D512 (ptb)</b>	<b>TAN mg KOH/g</b>	<b>Calcio (mg/L)</b>	<b>Sodio (mg/L)</b>	<b>Magnesio (mg/L)</b>
<b>Crudo Teca</b>	4,12	6,84			
Crudo Teca VR. 6H 350°C	2,31	5,305	23,9	3,912	1,22
Crudo Teca VR. 6H 250°C	2,61	7,252	12,25	3,58	0,819
Crudo Teca VR. 6H 150°C	2,19	7,123	12,84	3,764	0,884

**Tabla 7.** Caracterización de los crudos viscorreducidos del crudo Teca  
Descarboxilado

Muestra	Sal en crudos Aruba D512 (ptb)	TAN mg KOH/g	Calcio (mg/L)	Sodio (mg/L)	Magnesio (mg/L)
<b>Crudo Teca Descarboxilado</b>	5,28	1,485			
Crudo Teca Descarb. VR. 6H 350°C	4,14	1,562	18,71	6,92	0,554
Crudo Teca Descarb. VR 6H 250°C	4,9	1,856	18,128	9,129	0,63
Crudo Teca Descarb. VR. 6H 150°C	4,65	1,716	18,1	6,064	0,375

**Tabla 8.** Caracterización de los crudos viscorreducidos del crudo Mezcla Teca

Muestra	Sal en crudos Aruba D512 (ptb)	TAN mg KOH/g	Calcio (mg/L)	Sodio (mg/L)	Magnesio (mg/L)
<b>Crudo Teca 50% Descarb. + 50% Teca Nare</b>	5,71	6,2			
Crudo Teca blend. VR. 6H 350°C	5,12	4,01	28,75	7,656	0,943
Crudo Teca blend. VR. 6H 250°C	5,25	4,4	18,8	7,424	0,488
Crudo Teca blend. VR. 6H 150°C	4,9	5,5	18,27	6,956	0,478

De la caracterización de los crudos viscorreducidos se observa que el valor de la concentración del TAN, para la mayoría de ellos, incrementa entre 150°C y 250°C, esto debido a que la concentración de agua presente en el crudo disminuye, lo que hace que el ácido presente se concentre. Ya a 350°C esta concentración desciende debido en gran parte a la descarboxilación térmica de las moléculas de ácido presentes. Para el caso de la concentración de sal presente en los crudos se observa que el valor de la concentración va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura, esto hace relación a la concentración de sal que se convirtió a HCl.

**4.2.2. Evaluación de la formación de cloruros en los condensados.** La unidad Viscorreductora es un sistema que incluye un reactor que trabaja en continuo, y es una planta que se ajusta a condiciones más reales de trabajo de una unidad de tratamiento de crudos, lo que hace que los resultados se acerquen en cierta proporción a condiciones que se manejan en las refinerías. Como lo que se buscaba era recrear el comportamiento de estas sales cloradas durante el procesamiento de crudos, aparte de escoger un sistema en continuo se trabajó con el contenido de agua propio de cada crudo, sin adición de vapor o aumento de concentración para conservar condiciones reales, se empleó un flujo de 5 g/min y un tiempo de corrida de 6 horas por cada rampa. Los cloruros fueron atrapados en trampas de soda y las muestras fueron analizadas empleando ión selectivo para Cloruro HI 4522 (Hanna Instruments). La proporción de formación de cloruro por cada sal en cada rampa no podía ser determinada exactamente a partir de las mediciones realizadas, para esto se realizaron balances de masa para cada especie.

En la Tabla 9 se muestran las concentraciones de cloruro medidas en cada una de las rampas de temperatura empleadas en las pruebas de hidrólisis.

**Tabla 9.** Evolución de cloruros en pruebas de hidrólisis para cada crudo.

Crudo	Teca	Teca Descarboxilado	Mezcla Teca
Temperatura (°C)	Cloruros Condensado (ppm)	Cloruros Condensado (ppm)	Cloruros Condensado (ppm)
150	18,9	24,3	28,8
250	25,7	25,6	45,5
350	26,1	25,9	46,1

Según se aprecia, la formación de cloruros tiende a ser mayor a la temperatura de 150°C, en este caso permite considerar que este valor puede estar asociado a una mayor evolución a ácido clorhídrico por parte del Cloruro de Magnesio que es la sal que inicia a hidrolizarse a más baja temperatura con respecto a las otras.

### 4.3. BALANCE DE MASA Y EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO (HCl) A PARTIR DE LAS SALES CLORADAS.

La concentración inicial de metales medida a las aguas de lavado de los crudos se asume como la inicial de Cloruro de Calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), Cloruro de Magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ) y Cloruro de Sodio ( $\text{NaCl}$ ). Bajo este concepto, en la Tabla 5 se mostró la concentración de cada una de las sales presentes en cada crudo con relación al cloro aportado por cada una de ellas. Así mismo, se tomaron estos valores y se convirtieron dichas concentraciones, con base a la estequiometría (Ecuaciones 1, 2 y 3), nuevamente como concentración de cada sal pero esta vez en milimoles por litro (mmol/L). Finalmente se tiene que:

#### Para el Crudo Teca:

La realización del balance de masa para la evaluación de la formación de ácido clorhídrico (HCl), incluye evaluar la concentración inicial y final de cada una de las sales durante cada prueba. En la Tabla 10. se aprecia la concentración inicial de cada una de las sales en el crudo Teca.

**Tabla 10.** Concentración inicial de sales inorgánicas para el crudo Teca

Cloruro de Calcio (mmol/L)	Cloruro de Magnesio (mmol/L)	Cloruro de Sodio (mmol/L)
8,13	0,39	2,44

Debido a que no se conoce de manera específica cuánto hay o cuánto cloruro del medido en cada trampa de soda fue aportado por cada sal, se asume inicialmente conversión completa del cloruro de magnesio a  $150^\circ\text{C}$ , basado también en el valor de cloruros medido a esa temperatura en las trampas. Con base en esto, se obtiene que por estequiometría se forman 0,77 mmol HCl/L aportados por el

Cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ). En la Tabla 11 se pueden ver los valores calculados por estequiometría de la concentración de cloruros aportados por cada sal.

**Tabla 11.** Cloruros formados a partir de cada sal para el crudo Teca

Temperatura (°C)	Cloro en condensados
	mmol de $Cl^-$ /L
150	0,5
250	0,72
350	0,74

Al asumir conversión completa del cloruro de magnesio, se aprecia que la concentración de cloruro aportado por el  $MgCl_2$  es mayor que la obtenida en los condensados a las tres temperaturas, lo que inmediatamente indica que no hay formación de cloruros a partir del Cloruro de Calcio ni del Cloruro de sodio. El porcentaje de formación total de cloruros a partir del Cloruro de Magnesio es del 94,9%. Los porcentajes de formación de cloruro por parte del  $MgCl_2$  a 150°C fue del 64%, a 250°C del 93,4% y a 350°C del 94,9%. La no presencia de Cloruro aportado principalmente por el cloruro de Calcio que sería el segundo más opcionado para hidrolizar a estos rangos de temperatura se debió en parte, y tal cómo lo describe Murray Gray [26], a la poca penetración del vapor de agua en los granos de sal, lo que disminuye la hidrólisis, debido a la posible presencia de asfaltenos en el crudo los cuales intervienen cuándo se tiene una baja concentración de sales como pasa en este caso. Murray y colaboradores definieron que una concentración alta de sales está por encima de las 400 ppmw (mg/kg).

#### Crudo Teca Descarboxilado:

En la Tabla 12. Se muestra la concentración inicial de sales presentes en el crudo.

**Tabla 12.** Concentración inicial de sales inorgánicas para el crudo Teca

Descarboxilado		
Cloruro de Calcio (mmol/L)	Cloruro de Magnesio (mmol/L)	Cloruro de Sodio (mmol/L)
9,46	0,473	4,28

Conservando el mismo principio aplicado de que se convierte todo el cloruro de magnesio se obtiene que por estequiometría esta sal es capaz de formar 0,95 mmol HCl/L. En la Tabla 13. se aprecia la concentración de Cloruro formado por las sales presentes en el crudo.

**Tabla 13.** Cloruros formados a partir de cada sal para el crudo Teca

Descarboxilado	
Temperatura (°C)	Cloro en condensados de Cl <sup>-</sup> /L mmol
150	0,7
250	0,7
350	0,73

Se observa que la concentración de cloro aportada por el  $MgCl_2$  supera la concentración de cloruro formado en los condensados, lo que, al igual que en el crudo Teca, indica que sólo se hidroliza el cloruro de magnesio. Los porcentajes de formación de cloruros, por temperatura son: a 150°C fue de 72,4%, a 250°C de 76,2% y a 350°C de 77%. La concentración de cloruro de los condensados para este crudo manejó rangos muy similares entre sí, y al comparar con los del crudo teca; se observó que manejaban cierta relación también, pero la conversión fue menor debido a la mayor concentración de Cloruro de Magnesio presente.

Crudo 50% Teca + 50% Teca Descarboxilado:

La Tabla 14. muestra la concentración inicial de sales presentes en el crudo Teca Mezcla. Se aplicó el mismo principio que en los crudos anteriores donde se asume

que se convierte todo el cloruro de magnesio el cual es capaz de formar 0,74mmol HCl/L.

**Tabla 14.** Concentración inicial de sales inorgánicas para el crudo Mezcla Teca

Cloruro de Calcio (mmol/L)	Cloruro de Magnesio (mmol/L)	Cloruro de Sodio (mmol/L)
11,01	0,316	4,02

En la Tabla 15. se aprecia la concentración de Cloruro formado por las sales presentes en el crudo.

**Tabla 15.** Cloruros formados a partir de cada sal para el crudo Mezcla Teca

Temperatura (°C)	Cloro en condensados de Cl /L	mmol
150	0,8	
250	1,3	
350	1,3	

Para éste caso también se aprecia que hay conversión completa por parte del  $MgCl_2$  a 150°C. Así mismo, la concentración restante de cloruro en los condensados correspondería a los formados a partir del cloruro de Calcio que a 150°C fue del 0,8%, a 250°C del 3% y finalmente a 350°C del 3,1%. En este caso se logra apreciar un movimiento de la temperatura de hidrólisis del cloruro de Calcio hacia 150 °C lo que puede deberse a su comportamiento normal de hidrólisis de la sal a esta temperatura, o posiblemente pudo haber sido por una pequeña influencia de los ácidos nafténicos presentes en el crudo.

Para los tres crudos en general, se observó una conversión del cloruro de Magnesio  $MgCl_2$  que está entre el 77% -100%, porcentajes que están incluso por encima de los reportados teóricamente, y que expresan que el cloruro de magnesio puede hidrolizarse en un 40% - 60% [2,3,6,26,32,33] y hasta un 90% [34] a 350°C, sin ningún tipo de catalizador, no es apropiado atribuir el incremento en el porcentaje de evolución del cloruro de magnesio a los ácidos nafténicos,

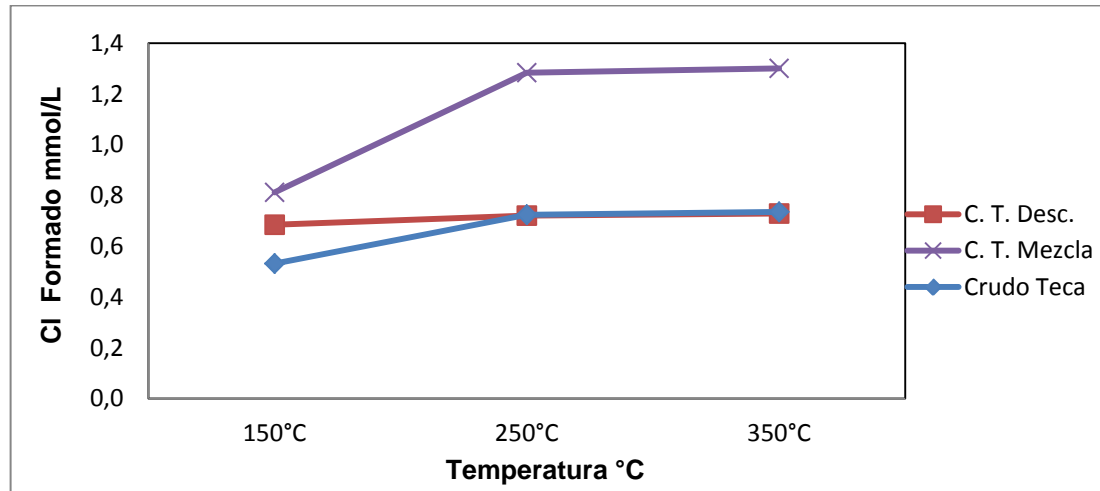
pues los estudios que se han realizado previamente indican que esta sal evoluciona según el medio y no requiere de agentes que catalicen su potencial a formar productos.

#### **4.4 ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROLISIS DE LAS SALES PRESENTES EN LOS CRUDOS**

A partir de los resultados obtenidos durante la experimentación y teniendo en cuenta que lo que se busca con la presente tesis es evaluar el comportamiento cinético de la hidrólisis de las sales en crudos con alta concentración de ácidos nafténicos y con esto, sentar un precedente que permita establecer alternativas para contrarrestar los efectos corrosivos generados por sustancias tales como el ácido clorhídrico. Como punto inicial antes de evaluar el comportamiento cinético, en la Figura 7 se muestran los valores de concentración de cloruro obtenido para cada crudo a las diferentes temperaturas de hidrólisis de cada sal, es importante ver el comportamiento del crudo respecto a la concentración de cloruro formado por las sales presentes en cada uno de ellos a las diferentes temperaturas de trabajo.

Se observa que las concentraciones de cloruro para el crudo Teca Mezcla están por encima de los crudos Teca y Teca descarboxilado. Este comportamiento se debe en parte a la concentración de sales que posee el crudo.

**Figura 7.** Concentración de cloruros formado en cada uno de los crudos respecto a la temperatura.



De acuerdo a las condiciones de experimentación, se estableció que la ley de la velocidad de reacción se puede ajustar a una primer orden respecto a las sales cloradas inorgánicas, La expresión para la velocidad de reacción sería la siguiente:

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A \quad (5)$$

Donde  $C_A$  es la concentración de cada una de las sales medidas a cada uno de los crudos.

Se emplea esta ecuación cinética para analizar los resultados obtenidos, teniendo en cuenta las concentraciones de cloruro formado por cada sal en los balances de masa, y evaluando su comportamiento, se determinó que su formación se debe únicamente a las reacciones de hidrólisis de cada sal que cumplen una cinética de primer orden.

**4.4.1 Cinética de la reacción de formación de HCl a partir de la Hidrólisis de las sales cloradas.** Como se observó en los resultados obtenidos en el balance de masa, se identificaron porcentajes de conversión a HCl para el crudo Teca y Teca Descarboxilado a partir del Cloruro de Magnesio, el crudo Mezcla Teca alcanzó la conversión completa para esta sal y porcentajes de hasta el 3,1% para el cloruro de calcio. A continuación se muestra el cálculo de las constantes de la velocidad de reacción y la energía de activación para las diferentes reacciones de hidrólisis que se presentaron con cada uno de los crudos:

#### Crudo Teca

La Tabla 16 muestra los valores calculados para la velocidad de reacción y la constante cinética de la velocidad de reacción de formación de HCl a partir del contenido de sales del crudo Teca.

**Tabla 16.** Velocidad de reacción y Constantes de velocidad para la reacción de hidrólisis del  $MgCl_2$  en el crudo Teca

Temperatura (°C)	$-r_A$ (mmol/L*h)	K (L*h/mmol)
150	0,35	2,85
250	0,51	19,84
350	0,51	26,39

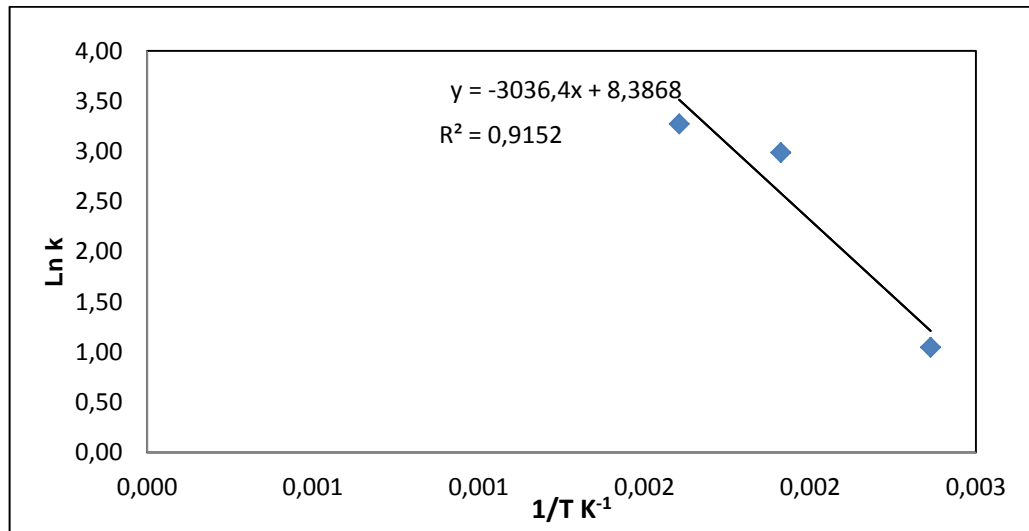
Se aprecia que el valor de las constantes cinéticas de la velocidad de reacción aumenta al aumentar temperatura. Para hacer un análisis más preciso del comportamiento de la velocidad de reacción con la temperatura, es adecuado calcular la Energía de activación de Arrhenius para el sistema. La Linealización de la ecuación de Arrhenius permite calcular la energía de activación.

$$K = e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (9)$$

Ecuación de Arrhenius linealizada:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

**Figura 8.** Linealización de la ecuación de Arrhenius para la reacción de hidrólisis del  $MgCl_2$  para el Crudo Teca



Se observa que hay una relación lineal entre la constante de la velocidad de reacción con la temperatura, confirmando la formación de ácido clorhídrico a partir del cloruro de magnesio. En este caso la energía de activación del sistema fue de 25,24 KJ/mol.

### Crudo Teca Descarboxilado

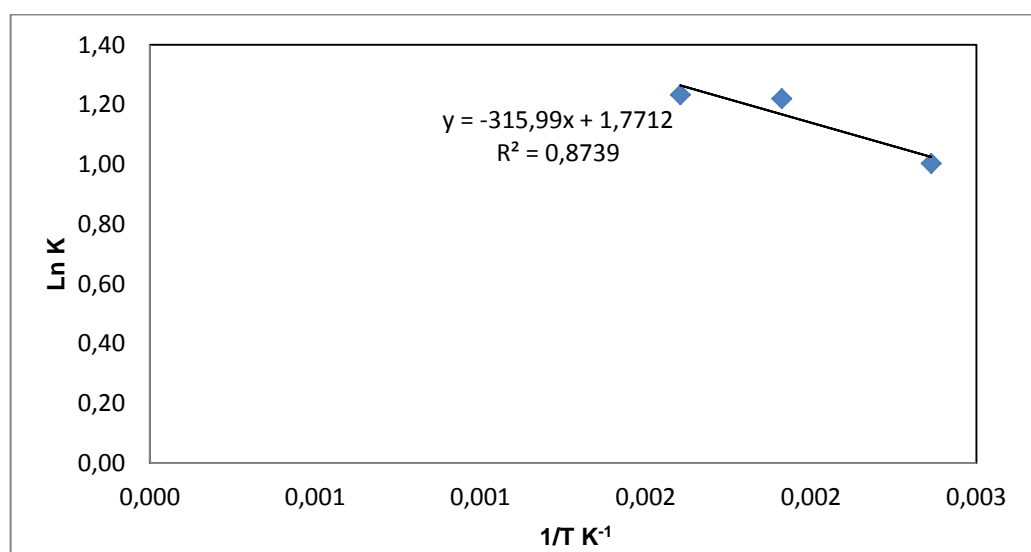
En la Tabla 17 se encuentran los valores calculados para la velocidad de reacción y la constante cinética de la velocidad de reacción de formación de HCl a partir del contenido de sales del crudo Teca descarboxilado

**Tabla 17.** Velocidad de reacción y constantes de velocidad para la reacción de hidrólisis del  $MgCl_2$  en el crudo Teca Descarboxilado

Temperatura (°C)	$-r_A$ (mmol/L*h)	K (L*h/mmol)
150	0,364	2,73
250	0,384	3,39
350	0,389	3,43

Para este crudo, se observa que el valor de las constantes cinéticas de la velocidad de reacción no se ve afectada por el aumento de la temperatura. Como se aprecia en la Tabla 17 la mayoría de la concentración de ácido clorhídrico se obtuvo a 150°C de ahí su baja formación para los otros rangos de temperatura y por consiguiente el no efecto de la misma sobre las constantes cinéticas de reacción.

**Figura 9.** Linealización de la ecuación de Arrhenius para la reacción de hidrólisis del  $MgCl_2$  para el crudo Teca Descarboxilado.



Para el crudo teca descarboxilado se obtuvo una energía de activación de 2,627KJ/mol este valor está relacionado con el bajo efecto de la temperatura sobre

la constante cinética de reacción y los porcentajes obtenidos de cloruro a partir del cloruro de magnesio que en comparación con el crudo Teca está 20 puntos por encima del crudo descarboxilado, dónde esa mayor formación de cloruro se pudo ver favorecida por que este último tiene un mayor porcentaje de agua (0,4%peso) que el crudo Teca Descarboxilado (0,06% peso).

### Crudo Mezcla Teca

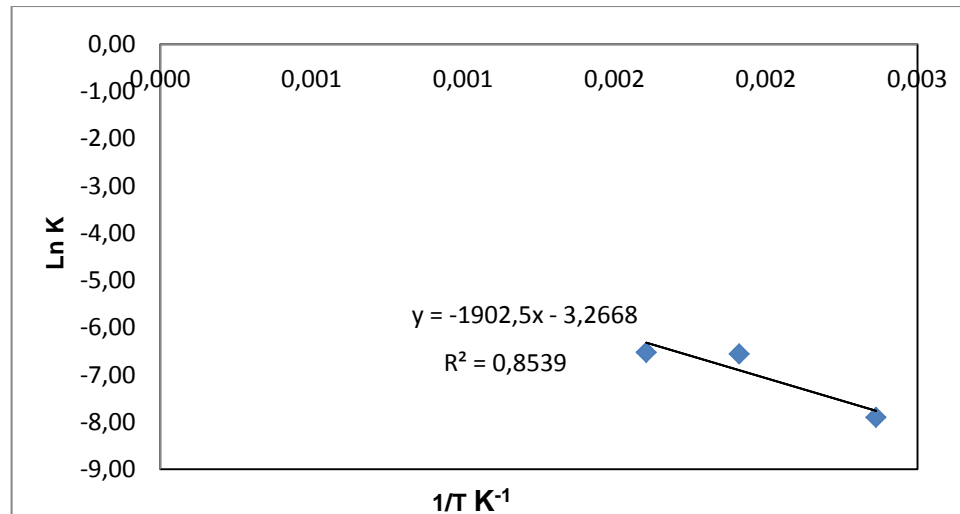
A diferencia de los dos crudos anteriores, este crudo presentó conversión completa para el cloruro de Magnesio, por consiguiente se calcularon las contantes de velocidad de reacción y la energía de activación para el Cloruro de Calcio. En la Tabla 18. se encuentran los valores calculados para la velocidad de reacción y la constante cinética de la velocidad de reacción de formación de HCl a partir del contenido de sales del crudo Teca descarboxilado

**Tabla 18.** Velocidad de reacción y constantes de velocidad para la reacción de hidrólisis del  $\text{CaCl}_2$  en el crudo Mezcla Teca

Temperatura (°C)	$-r_A$ (mmol/L*h)	K (L*h/mmol)
150	0,0040	0,0004
250	0,0152	0,0014
350	0,0157	0,0015

Para esta sal se observa igualmente que las constantes cinéticas de la velocidad de reacción aumentan al aumentar temperatura lo que indica que se está formando HCl a partir del cloruro de Calcio.

**Figura 10.** Linealización de la ecuación de Arrhenius para la reacción de hidrólisis del  $\text{CaCl}_2$  para el crudo Mezcla Teca.



La energía de activación para este sistema donde se involucra el cloruro de calcio fue de 15,82 KJ/mol, confirmando la formación de ácido clorhídrico a partir del cloruro de calcio

Un factor que pudo influir en la baja formación de cloruro a partir del cloruro de calcio es la concentración de agua en el crudo, la cual está por el rango del 0,08% Peso para el crudo Mezcla Teca, y donde se puede decir que evolucionó todo el cloruro de magnesio en parte por ser una concentración muy pequeña de esta sal y que por el mismo mecanismo de hidrólisis consumió la mayor porción de este porcentaje de agua presente, lo que redujo la posibilidad de que el cloruro de calcio pudiera hidrolizarse en mayor proporción.

Los resultados obtenidos muestran que parámetros como el grado de conversión de cada uno de los crudos tratados permiten tomar decisiones en cuanto al procesamiento de estos a manera de prevención de los fenómenos de corrosión que se puedan presentar en las diferentes secciones de las unidades de crudo, en este caso por la formación de ácido clorhídrico que causa corrosión acuosa severa

en los materiales de los condensadores, líneas de tubería y accesorios de la sección de cima de las torres de destilación atmosférica y que para los crudos tratados en esta tesis se destacó el aporte del Cloruro de Magnesio como el principal medio para la formación de dicho ácido seguido de un porcentaje más bajo aportado por el cloruro de calcio.

Para la realización de este trabajo se tuvo en cuenta la Hipótesis de que la formación de HCl a partir de la hidrólisis de las sales en un crudo ácido y pesado se incrementa ante la presencia de ácidos nafténicos en el crudo, en concordancia con lo trabajado por Murray y colaboradores [2,27,34], quien más se ha destacado por tratar esta temática, y dónde él, a partir de crudos modelo, preparó mezclas de crudo, sal y ácidos nafténicos a rangos entre 0,8 y 12 g de KOH /g y con concentraciones constantes de sales por encima de las 400 ppmw.

En el presente trabajo, se buscaba recrear el proceso de tratamiento de crudo con adaptaciones lo más cercanas posibles a la realidad, de ahí que se hubiese escogido la unidad viscorreductora como medio de procesamiento y reacción, y crudos puros o sin ningún tipo de pretratamiento; para comprobar si esta hipótesis se cumplía al trabajar con crudos colombianos. A partir de estas consideraciones, se destacó que los crudos colombianos poseen concentraciones de sal mucho más bajas que las trabajadas por Murray y colaboradores, pero con concentración de ácidos nafténicos dentro de los rangos manejados en sus investigaciones. Al realizar cada una de las pruebas y evaluar los resultados obtenidos, se observó que las sales evolucionaron a diferentes rangos de conversión principalmente por la naturaleza de la reacción de hidrólisis que se lleva a cabo al estar expuesta, cada una de estas sales, a los cambios térmicos manejados durante la experimentación (150 - 350°C), que por la influencia de factores adicionales como los ácidos nafténicos. Las diferentes energías de activación para el cloruro de Magnesio nos dan un indicio de lo dicho anteriormente, ya que se observó que tenía un valor más pequeño para el crudo Teca Descarboxilado que para el crudo Teca, comprobando que para este primer crudo los reactivos, que serían las sales,

se consumen más rápidamente con respecto al segundo y se debe más al medio de reacción que a la influencia en los cambios de temperatura y mucho menos a los ácidos nafténicos que puedan estar presentes, pues la conversión en el crudo Teca Descarboxilado es menor al igual que su concentración de acidez nafténica comparado con el crudo Teca.

La cinética se ajusta a un ecuación de primer orden y se logra comprobar con el comportamiento que se observa al determinar la energía de activación de la reacción. Murray [34], evalúa la cinética de reacción del cloruro de magnesio y también logra obtener un comportamiento que se ajusta a una ecuación cinética lineal, en este caso, las constantes obtenidas tuvieron rangos muy bajos de variación con la temperatura, así que la energía de activación no se hacía apreciable al momento de calcularla, como complemento a esto calcularon las energías libres de Gibbs para el cloruro de magnesio que variaron entre -21,35 KJ/mol a 150 °C y 35 KJ/mol a 350°C, comprobando que el cloruro de magnesio se hidroliza para formar ácido clorhídrico. Para el caso del cloruro de calcio, no se presentó variación apreciable en las energías de Gibbs lo que confirma la baja evolución a ácido clorhídrico que se presenta por esta sal.

## 5. CONCLUSIONES

- Se confirmó que el ácido clorhídrico formado es producto de las reacciones de hidrólisis del cloruro de Magnesio en su mayoría, seguido del aporte del cloruro de Calcio en una baja proporción y ningún aporte por parte del cloruro de Sodio.
- Se puede concluir que no hay efecto por parte de los ácidos nafténicos como agentes que pudieran contribuir a la formación de HCl, puesto que no hubo intervención sobre la concentración de ninguna de las sales a diferencia de los estudios realizados previamente.
- La conversión a ácido clorhídrico por parte del cloruro de magnesio y calcio, fue un factor que permitió identificar que para los crudos tratados, la influencia de los ácidos nafténicos no se presentó.
- La temperatura logra afectar la constante cinética de reacción del cloruro de magnesio para dos de los 3 crudos empleados, reflejándose en un aumento de su valor a medida que aumenta la temperatura, indicando un favorecimiento en la formación de ácido clorhídrico por parte de esta sal.
- La cinética de reacción de las sales inorgánicas cloradas se ajusta a una reacción de primer orden para todos los casos, donde la formación de ácido clorhídrico está relacionada directamente al aporte de las sales.

## 6. FUTUROS TRABAJOS

- Estudiar e Identificar las moléculas de ácido nafténicos y ácidos orgánicos débiles que se encuentran presentes en los crudos que se procesan actualmente en la refinería, y realizar pruebas experimentales que permitan definir el comportamiento de estos ácidos y el mecanismo de reacción para determinar si su presencia en los crudos influye sobre la formación de ácido clorhídrico a partir de las sales cloradas inorgánicas.
- Teniendo en cuenta el aporte que proporcione el primer trabajo propuesto, evaluar la formación de ácido clorhídrico a partir de la hidrólisis de las sales inorgánicas cloradas esta vez empleando dietas de crudos que son actualmente alimentadas en las refinerías colombianas para, empleando cupones de aleaciones de materiales semejantes a las secciones que se ven afectadas por este fenómeno, poder identificar el grado de daño que puedan generar estas concentraciones de ácido clorhídrico formadas sobre el material.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chambers, Brian D. Srinivasan, Sridhar. Yap, Kwei-meng. Kane, Russell D. Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: a comprehensive review. Honeywell Process Solutions. Paper No. 8232
- [2] Gray, Murray R. Eaton, Paul Eugene. Le,T. Inhibition and Promotion of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil and Heavy Oil. En: Petroleum Science and Technology, 2008. Vol. 26, No. 16, p. 1934 — 1944
- [3] Londono, Y. Mikula, R. Eaton, Paul. Gray, Murray R. Interaction of Chloride Salts and Kaolin Clay in the Hydrolysis of Emulsified Chloride Salts at 200–350°C. En: Petroleum Science and Technology, 2009. Vol. 27, No. 11, p. 1163 — 1174
- [4] Ojeda Armaignac, Elaine. Hing Cortón, Romelia. Estudio de la corrosión en el circuito del Tope de la torre de destilación atmosférica de la Refinería “Hermanos Díaz” De Santiago De Cuba (Parte III). En: Tecnología química, 2004. Vol. 14, No. 3.
- [5] Duggan, G.G. and Rechten, R.G. Application of ionic equilibria process simulation for atmospheric distillation overhead systems. En: Nace corrosion 1998. No. 586
- [6] Branden, V. K. Petersen, P. R. Crude Unit Overhead Corrosion Control. En: Nace Corrosion, 1998. No. 585,
- [7] Chatterjee, T., Saraf, D.N. Estimation of product properties for crude distillation units. En: Journal Process Control, 2004. p. 14 61–77

**[8]** Manson, Brad. Scattergood, Glenn. Gardenhire, Jeff. Handling the Challenge. Hydrocarbon Engineering, 2008.

**[9]** Marfisi, Shirley. Salager, Jean Luis. Deshidratación de crudo. Principios y tecnología [online]. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. [Merida, Venezuela]: 2004. Universidad de los Andes. Laboratorio de Formulación, interfaces, Reología y Procesos. Disponible en internet: [http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP\\_Deshidratacion.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf)

**[10]** Fundamentals of Petroleum Refining, Elsevier, 2010. First edition, 78-80 p.

**[11]** Lieberman Norman P. Process design for reliable operation. Houston Texas: Gulf publishing company. Second Edition. p. 189

**[12]** S., Abdul-Wahab, A. Elkamel. C.R., Madhuranthakam. M.B., Al-Otaibi. Building inferential estimators for modeling product quality in a crude oil desalting and dehydration process. En: Chemical Engineering and Processing, 2006. No. 45, p. 568–577

**[13]** H.P.E., Helle, Corrosion Control in Crude Unit. En: Corrosion control.Nu, 2006.

**[14]** Kolmetz, Karl. Kiong Ng, Wai. N Gray, Jeff. Blaschke, Marilyn. Wah Wong, Sing. Design Guidelines for Chemical Treatments in Distillation Columns. AIChE Spring Meeting, 2009.

**[15]** Quej Aké, Luis Manuel. Estudio y caracterización electroquímica del proceso de corrosión en torres de destilación primaria. Tesis Doctoral en ciencias con especialidad metalurgia y materiales. Mexico D.F.: Instituto Politécnico Nacional.

Escuela superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, 2009. 7 p.

**[16]** Duggan, George. Rechten, Randy. Roberts, Lionel. Multiple Corrosion Mechanisms in a Crude Distillation Overhead System. En: Corrosion, 2009. No. 09332

**[17]** Chambers, Brian D. Srinivasan, Sridhar. Yap, Kwei-meng. Kane, Russell D. Corrosion in crude distillation unitoverhead operations: a comprehensive review. En: Eurocorr, 2010. No. 8232 .

**[18]** O'Kane, J.M. Rudd, T. F. Cooke, D. Dean & S.W Powell, F.W.H. Detection and Monitoring of Naphthenic Acid Corrosion in a Visbreaker Unit Using Hydrogen Flux Measurements. En: Corrosion, 2010. No. 10351.

**[19]** MOHSEN, E. Overhead corrosion control in crude distillation unit. En: Corrosion NACE, 1997. No. 132.

**[20]** Bagdasarian, Ara. Feather, Jim. Hull, Bob. Ray Stephenson, Mara. Strong, Russell. Crude Unit Corrosion and Corrosion Control. GE Water & Process Technologies. Technical paper. En: General Electric Company, 2006.

**[21]** Kapusta, S. Ooms, A. Buijjs, J.W. Fan, D. Fort III, W. "Systematic Approach to Controlling Fouling and Corrosion in Crude Unit Overheads and Hydrotreater Reactor Effluents. En: Corrosion NACE International, 2001. No. 01535.

**[22]** Gutzeit, Joerg. Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosión. En; Corrosion, 2000. No. 00694.

**[23]** J. Johnston, Clarida. McConnell, M. Strong, R. Corrosion and Fouling Experiences in Crude Units Using Low Base Strength Neutralizers. En: Corrosion NACE International, 1997. Vol. 10, No. 97499.

**[24]** Troncoso, Enrique. Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo. En: Petrotecnia, 2009.

**[25]** Castellanos Barajas, David Ernesto. Evaluación del impacto integrado de la dieta de crudo y las variables de operación en el punto de rocío y punto de sal, en el circuito de cima de una unidad de destilación atmosférica usando metamodelos. Tesis de maestría. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander – Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Maestría en Ingeniería de Materiales, 2012. 19 -20 p.

**[26]** Coble, N. D. Corrosion Philosophy: Treat the Source, Not the Symptom. En: Corrosion NACE International, 2002. No. 02480.

**[27]** Eaton, Paul. Kaur, H. Gray, Murray. Factors Affecting Salt Hydrolysis in Heavy Crudes. En: Eurocorr, 2009. No. 8295.

**[28]** Giesbrecht, W. Duggan, G. Controlling Salt Corrosion. En: Hydrocarbon Engineering, 2007.

**[29]** Duggan, R. Rechten and G. Identifying the Impacts of Amine Contamination on Crude Units. En: Corrosion NACE International, 2006. No. 06581.

**[30]** Lordo, S. Desalter Acidification Additives and Their Potential Impacts on Crude Units. En: NACE corrosion & Conference, 2008. No. 556.

**[31]** Lehrer, Edmondson and S. Advances in Neutralizing Amine Technology. En: NACE International, 1994. No. 94514.

**[32]** Garveric, Linda. Corrosión in the Petrochemical industry. En: Technology & Engineering, 1994. 326 p.

**[33]** Paton, J. Littlecott, G.W. Relationship Between Pilot Plant and Industrial Case Studies of Corrosion Control in Overhead Systems. En: Corrosion. Marzo, 1977. No. 105.

**[34]** Gray, Murray R. Eaton, Paul Eugene. Le, T. Kinetics of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil. En: Petroleum Science and Technology, 2008 b. No. 26, 1924–1933 p.

**[35]** Shalaby, H.M. Refining Of Kuwait's Heavy Crude Oil: Materials Challenges. Workshop on Corrosion and Protection of Metals. Arab School for Science and Technology, 2005, Kuwait. December 3-7.

**[36]** Teoría y Técnica de desalado. Presentación de entrenamiento - Nalco an Ecolab Company, 2013.

**[37]** Levenspiel, Octave. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Editorial Reverté, Segunda edición, 1988. 51- 55p.

