

Evaluación de la formación de ácido clorhídrico a partir de la hidrólisis de las sales inorgánicas en crudos con presencia de ácidos nafténicos

Evaluation of hydrochloric acid formation from hydrolysis of inorganic salts in crudes with naphthenic acids content

Avaliação da formação do ácido clorídrico a partir da hidrólise de sais inorgânicos dos ácidos naftênicos do petróleo

Daisy Ximena Saavedra Bolívar^{1*}; Haydée Quiroga Becerra²; Dionisio Laverde Cataño¹

¹Grupo de Investigación en corrosión, Universidad Industrial de Santander (UIS), Carrera 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia.

² Instituto Colombiano del Petróleo, Km 7 vía a Piedecuesta, Santander, Colombia.

*ximena.saavedrab@gmail.com

Fecha Recepción: 28 de febrero de 2014

Fecha Aceptación: 25 de noviembre de 2014

Resumen

La formación de ácido clorhídrico en las unidades aguas arriba de las torres de destilación atmosférica, producto de la hidrólisis de sales inorgánicas tales como cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y cloruro de calcio ($CaCl_2$) principalmente, ha representado un gran problema de corrosión en esta sección para la industria del petróleo. En el presente estudio se recreó el proceso de formación del ácido clorhídrico empleando crudos colombianos con diferentes rangos de contenidos de sales comprendidos entre 1,87 y 2,62kg de sal/159m³ de crudo (4,12 - 5,78 Libras de sal/ 1000 barriles de crudo), manejando temperaturas entre 150 y 350°C. A su vez se tuvo en cuenta la concentración de los ácidos nafténicos presentes en cada crudo para evaluar su posible influencia en la formación de ácido clorhídrico. Los crudos fueron procesados en una planta piloto viscorreductora de crudo a presión atmosférica.

Los porcentajes de formación de HCl, producto del balance de masa, mostraron rangos de evolución cloruros por el orden del 96,2 – 100% para el cloruro de magnesio y del 3,1% para el cloruro de calcio. Se observó que en los crudos tratados, la evolución a ácido clorhídrico se debió principalmente al proceso normal de hidrólisis de las sales.

Palabras clave: Sales inorgánicas, hidrólisis de sales, crudos, ácidos nafténicos, corrosión en unidades de cima.

Abstract

Formation of Hydrochloric Acid in overhead system of atmospheric distillation unit resulting from the hydrolysis of inorganic salts such as Magnesium Chloride ($MgCl_2$) and Calcium Chloride ($CaCl_2$) mainly has been a major problem of corrosion in this section for petroleum industry. This paper shows the formation of Hydrochloric Acid in Colombian crudes with different content of inorganic salts and the salt concentration was between 1.87 to 2.62kg of salt/159m³ of crude oil (4.12 to 5.78 pounds of salt /1000 barrels of crude oil) temperatures used were between 150 - 350°C. Concentration of naphthenic acids present in each oil was taken into account as a way to assess their possible influence on the formation of hydrochloric acid. Crudes were processed in a visbreaker pilot plant at atmospheric pressure.

Cita: Saavedra Bolívar DX, Quiroga Becerra H, Laverde Cataño D. Evaluación de la formación de ácido clorhídrico a partir de la hidrólisis de las sales inorgánicas en crudos con presencia de ácidos nafténicos. rev.ion. 2015;28(1):7-17.

The rates of formation of HCl, obtained from the mass balance showed evolution ranges in the order of 96.2 - 100% for Magnesium Chloride and 3.1% Calcium Chloride. It was observed that in the crude used hydrochloric acid evolution was mainly due to the normal process of hydrolysis of salts.

Keywords: *Inorganic salts, salt hydrolysis, crude oil, naphthenic acids, corrosion in overhead system.*

Resumo

A formação de ácido clorídrico (HCl) no topo das unidades de destilação atmosférica, tem representado inumeráveis problemas de corrosão na indústria do petróleo devido à hidrólise de sais inorgânicos tais como o cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e o cloreto de cálcio ($CaCl_2$). No presente estudo foi simulado o processo de formação do ácido clorídrico utilizando diferentes tipos de crus da Colômbia contendo sais inorgânicos na faixa de 1,87 - 2,62kg sal/159m³ de cru (4,12-5,78 libras sal/1000 barris de cru) e temperaturas na faixa de 150 - 350°C. A concentração dos ácidos naftênicos nos diferentes tipos de crus foi também analisada no intuito de avaliar a sua influência na formação do ácido clorídrico. O processamento das amostras foi realizado numa planta piloto de viscorredução de petróleo à pressão atmosférica.

A evolução do teor de cloretos, obtido no balanço de massa para a formação de ácido clorídrico, esteve na faixa de 96,2 - 100% para o cloreto de magnésio e só de 3,1% para o cloreto de cálcio. Observou-se também que essa evolução deveu-se, principalmente ao processo normal de hidrólise de sais.

Palabras-chave: *petróleo, óleo cru, sais inorgânicos, hidrólise, ácidos naftênicos, corrosão.*

Introducción

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. 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 [1-4]. 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 desalinizador, ingresan a la sección de precalentamiento y luego llegan al horno atmosférico hidrolizándose para formar HCl. El horno atmosférico se encuentra a un intervalo de temperatura entre 220 y 370°C. A

esta 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.

Para controlar la corrosión en los sistemas de cima se emplea la inyección de NaOH en la corriente de salida del desalinizador, en concentraciones entre 0,5 a 1,36kg/159m³ de crudo (1 a 3libras/1000 barriles de crudo), con el fin de transformar la mayoría de los cloruros en cloruros de sodio por tener una hidrólisis más lenta. Otro tratamiento de control de la corrosión es la adición de aminas neutralizantes y aminas inhibidoras filmicas directamente al sistema de cima 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 [1,5-8]. La más empleada es la monoetanolamina (MEA), 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). Las aminas inhibidoras filmicas se inyectan directamente, crean una película protectora en la superficie del equipo, donde un bajo pH del punto de rocío puede generar la eliminación del inhibidor, junto con la película protectora de la aleación.

La presencia de ácidos nafténicos en los crudos es otro factor al que se le ha atribuido que influye en la generación de corrosión en las unidades de destilación de crudo [9]. Estudios previos expresan que la presencia de ácidos nafténicos contribuye a la aceleración de la hidrólisis de las sales inorgánicas para formar ácido clorhídrico [2], y fue probado en crudos modelo donde pudo ser apreciada la influencia de estos ácidos cuando el crudo posee determinados rangos de concentración de sal.

El presente trabajo muestra la 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.

Metodología experimental

Se escogieron tres crudos pesados, ácidos y con alto contenido de sales. Partiendo de estas condiciones, a los crudos les fue analizado el contenido de metales por ICP-OES, la concentración de sales inorgánicas presentes en el crudo por el

método sal Aruba ASTM D512, acidez del crudo por la norma ASTM D664 y porcentaje de agua por Karlfischer, como parte de la caracterización de los mismos. Los crudos fueron procesados en una planta piloto viscorreductora, los condensados producto del procesamiento fueron analizados empleando un electrodo de ión selectivo para Cloruro HI 4522 (Hanna Instruments) para identificar la concentración de cloruros presente. Los crudos viscorreducidos fueron analizados por las mismas técnicas que los crudos puros.

En la Tabla 1 se encuentra la caracterización realizada a los tres crudos. A partir de la caracterización se determinó que los tres crudos tienen una alta concentración de calcio, pero baja concentración con respecto a sodio y magnesio, lo que difiere de las proporciones identificadas y reportadas bibliográficamente por otras industrias, 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 [2,3,10-12]. Muchos de los crudos colombianos con alto contenido de sales presentan una mayor concentración de calcio respecto a los otros metales.

Tabla 1. Caracterización preliminar de crudos.

Análisis	Crudo A	Crudo B	Crudo C*	
% de Agua por Karlfischer (%p)	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 A + 50% Crudo B ** Norma ASTM

Como forma de asegurar y confirmar qué tanta cantidad de 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 ASTM D512; en donde el crudo fue tratado inicialmente con tolueno para reducir su viscosidad y luego lavado con agua desionizada, para que esta última arrastrara los metales, cloruros y demás sustancias inorgánicas que pudiera contener el crudo.

Las proporciones de mezcla empleadas en la prueba Aruba están dadas por la relación donde por cada 50ml de crudo se adicionan 75ml de

tolueno y 75ml de agua. Para cada prueba Aruba fueron analizados 400ml de crudo, lo que correspondería a un volumen de 600ml de Tolueno y de agua en base a la relación establecida por la prueba.

Las fases agua y crudo fueron separadas, y el agua de lavado se analizó por potenciometría empleando Nitrato de Plata como agente titulante. El resultado fue reportado en libras de sal por cada mil barriles (Lb de sal/1000Bls). En la Tabla 2 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 2. Caracterización aguas de lavado de los crudos seleccionados.

Análisis		Crudo A	Crudo B	Crudo C
Cuantitativo hidrocarburo liviano	Ca	20,49	18,98	35,12
	Mg	0,977	0,95	1,01
ICPOES				
(mg/L)	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 3 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 3. Porcentaje de sales cloradas presentes en el crudo.

Metales	Crudo A	Crudo B	Crudo C
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

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 4 se aprecian los valores de la concentración de cloruro aportados por cada una de las sales con base en la concentración de sal en el crudo.

Tabla 4. Concentración de Cloruro aportado por cada una de las sales inorgánicas cloradas presentes en el crudo.

Sales	Crudo A (mmol Cl/L)	Crudo B (mmol Cl/L)	Crudo C (mmol Cl/L)
Sal Aruba como Cloro	10,95	14,21	15,35
CaCl ₂ como Cloro	8,13	9,46	11,01
MgCl ₂ como Cloro	0,39	0,47	0,316
NaCl como cloro	2,44	4,28	4,02

La tabla anterior muestra que hay mayor concentración de cloro aportado por el calcio y un valor de concentración muy pequeña para el cloruro de magnesio, a las condiciones de temperatura.

Evaluación de la hidrólisis de las sales inorgánicas presentes en los crudos

Se empleó una planta piloto viscorreductora de crudo como medio para recrear las condiciones de reacción a las que ocurre la hidrólisis de las sales cloradas inorgánicas en el crudo y a su vez el efecto de los ácidos nafténicos. La Figura 1 muestra el esquema de la planta viscorreductora empleada. Esta unidad fue escogida porque es un sistema que se ajusta a condiciones más reales de trabajo de una unidad de tratamiento de crudos, lo que hace

que los resultados se obtengan en proporciones que están más relacionadas con las que se manejan en las refinerías.

Las temperaturas para evaluar la hidrólisis de cada sal se estableció entre 150 – 350°C, con un intervalo de 100°C para valorar la evolución a ácido clorhídrico de cada una de las sales teniendo en cuenta su temperatura de hidrólisis. El rango de 350°C se empleó considerando los estudios previos desarrollados al respecto, que expresan que al estar presentes los ácidos nafténicos en el crudo, las temperaturas de hidrólisis se pueden reducir incluso en el caso del cloruro de sodio [2,3,12].

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

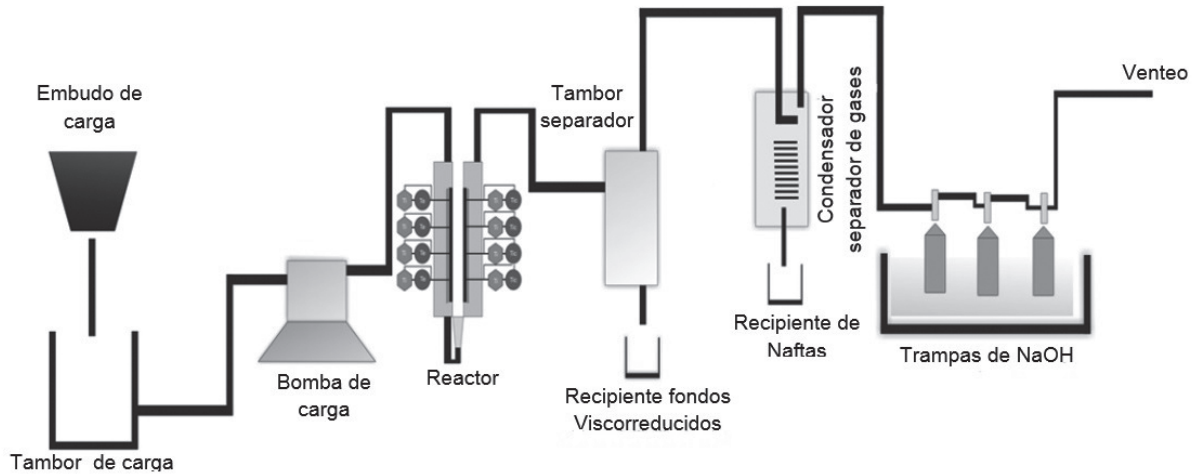
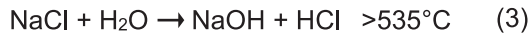
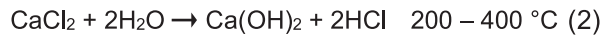
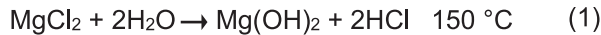


Figura 1. Esquema Planta Piloto viscorreductora de crudos.



Desarrollo de las pruebas de hidrólisis

Los crudos seleccionados fueron identificados de la siguiente forma: Crudo A, Crudo B y Crudo C; el Crudo C es una mezcla de 50% crudo A y 50% Crudo B. En la Tabla 5 se muestran las condiciones a las cuales se preparó la planta para la realización de las pruebas de hidrólisis.

Tabla 5. Condiciones para la realización de las pruebas de Hidrólisis.

Tiempo de Reacción* (h)	Flujo de crudo (g/min)	Volumen por trampa (ml)
6	5	250

*Por temperatura

Se establecieron, por ende, tres rampas de temperatura 150, 250 y 350°C, y cada rampa contó con tres trampas de soda de 250ml con concentración 0,05N de NaOH para poder atrapar allí los cloruros que fueron formados durante cada corrida efectiva.

Determinación de variables cinéticas producto de las reacciones de hidrólisis de las sales presentes en los crudos

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 de la unidad viscorreductora actúa como un reactor en continuo. A partir de lo anterior, se propuso una ley de la velocidad de reacción de primer orden respecto a las sales.

$$-\frac{dC_i}{dt} = -r_i = KC_i \quad (4)$$

Donde r_i es la velocidad de reacción de i , i es cada una de las sales, C_i es la concentración de cada sal medida a cada uno de los crudos y K es la constante cinética.

Para la determinación de la velocidad de reacción se estableció que la unidad se ajustaba a un sistema en continuo y el reactor se tomó como un reactor de mezcla completa. Para este efecto la ecuación de diseño del reactor sería de la forma:

$$F_{i0} * X_i = (-r_i) * V \quad (5)$$

Donde:

F_i = Caudal molar de (i) en la alimentación (L/h)

X_i = Grado de conversión de (i) a productos

$-r_i$ = Velocidad de reacción de (i) (mmol/L*h)

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

Resultados y Análisis

Las condiciones de procesamiento se ajustaron lo más cerca posible a las empleadas normalmente en una refinería, en este caso se trabajó con el contenido de agua propio de cada crudo, sin

adición de vapor o aumento de concentración de sales inorgánicas; se empleó un flujo de 5g/min y un tiempo de corrida de 6h por cada temperatura para evaluar la hidrólisis, retirándose las trampas en cada rampa de temperatura para evaluar la formación de cloruros obtenida. Los cloruros fueron atrapados en trampas de hidróxido de sodio y las muestras fueron analizadas empleando ión selectivo para cloruro HI 4522 (Hanna Instruments). Se realizaron balances de masa para cada sal en cada uno de los crudos, para identificar el porcentaje de cloruro aportado por cada una de ellas. En la Tabla 6 se muestran las concentraciones de cloruro medidas en cada una de las rampas de temperatura empleadas en las pruebas de hidrólisis.

Tabla 6. Evolución de cloruros en pruebas de hidrólisis para cada crudo obtenidos en los condensados.

Temperatura (°C)	Crudo A Cl ⁻ (ppm)	Crudo B Cl ⁻ (ppm)	Crudo C Cl ⁻ (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 para la mayoría de los crudos, ya que las rampas de temperatura de las pruebas de hidrólisis se programaron iniciando por la menor temperatura (150°C) hasta llegar a la máxima temperatura propuesta (350°C), en corridas continuas en la unidad viscorreductora para cada temperatura y cada crudo, lo que indica que a la temperatura final estaría la concentración máxima de cloruro que el crudo pudo generar en la prueba, por lo que al restar lo obtenido en las otras rampas de temperatura (250 y 150°C) permite confirmar que la mayor concentración de cloruros se obtiene a 150°C. En este caso se puede considerar que este valor está asociado a una mayor evolución a ácido clorhídrico por parte del cloruro de magnesio que es la sal que se encuentra a menor concentración y cuya temperatura de hidrólisis está dentro del rango de la primera temperatura propuesta para la experimentación.

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 toma como la inicial de cloruro de calcio (CaCl₂), cloruro de

magnesio (MgCl₂) y cloruro de sodio (NaCl). Bajo este concepto, en la Tabla 6 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), como concentración de cada sal en milimoles por litro (mmol/L). Finalmente se tiene que:

Crudo A: La realización del balance de masa para la evaluación de la formación de ácido clorhídrico (HCl), incluyó evaluar la concentración inicial y final de cada una de las sales durante cada prueba. La concentración inicial de cada una de las sales en milimol por litro (mmol/L) en el crudo A fue de 8,3 para el cloruro de calcio, 0,39 para el cloruro de magnesio y 2,44 para el cloruro de sodio.

Para conocer cuánta cantidad de cloruro del medido en cada trampa de soda fue aportado por cada sal, se asumió inicialmente conversión completa del cloruro de magnesio a 150°C, basado también en el valor de cloruros medidos a esa temperatura en las trampas. Con base en esto, se obtiene que por estequiometría se formaron 0,78mmolCl⁻/L aportados por el Cloruro de magnesio (MgCl₂). En la Tabla 7 se aprecia la concentración de cloruro formado por las sales presentes en el crudo.

Tabla 7. Cloruros formados a partir de cada sal para el crudo A en los condensados.

Temperatura (°C)	Cloruros (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 MgCl₂ 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 fue del 94,9%. La no presencia de cloruro aportado por el cloruro de calcio se debió en parte, y tal como lo describe Eaton [11], 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 actuando como agentes inhibidores de la hidrólisis de las sales inorgánicas

cuando se tiene una baja concentración de sales como pasa en este caso.

Crudo B: Conservando el mismo principio aplicado para el crudo A donde se asumió conversión completa para el cloruro de magnesio se obtiene que por estequiometría esta sal es capaz de formar 0,95mmolCl/L. En la Tabla 8 se aprecia la concentración de cloruro formado por las sales presentes en el crudo.

Tabla 8. Cloruros formados a partir de cada sal para el crudo B en los condensados.

Temperatura (°C)	Cloruros (mmol de Cl ⁻ /L)
150	0,7
250	0,7
350	0,73

Se observa que la concentración de cloro aportada por el MgCl₂ supera la concentración de cloruro formado en los condensados, lo que, al igual que en el crudo A, indica que sólo se hidroliza el cloruro de magnesio. Los porcentajes de formación de cloruros, por temperatura son: a 150°C 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 A; se observó que manejaban cierta relación entre los valores de cloruro obtenidos tal como se muestra en la Tabla 7, pero la conversión fue menor debido a la mayor concentración de cloruro de magnesio presente (0,95mmolCl/L para el Crudo B y 0,78mmolCl/L en el caso del crudo A).

Crudo C: Para este crudo la conversión completa indica que el cloruro de magnesio es capaz de formar 0,74mmol HCl/L. La Tabla 9 se aprecia la concentración de cloruro formado por las sales presentes en el crudo.

Tabla 9. Cloruros formados a partir de cada sal para el crudo C en los condensados.

Temperatura (°C)	Cloruros (mmol Cl ⁻ /L)
150	0,8
250	1,3
350	1,3

Para este caso se obtiene conversión completa por parte del MgCl₂ a 150°C, y la concentración restante de cloruro obtenida en los condensados correspondería al aporte del cloruro de calcio.

Calculando el porcentaje de cloruro aportado por el cloruro de calcio a partir de la concentración total obtenida en cada rampa de temperatura, se observó que a 150°C fue del 0,8% para un total del 3,1% a 250°C y el mismo porcentaje se mantuvo a 350°C. En este caso se logra apreciar que la temperatura de hidrólisis del cloruro de calcio se redujo puesto que se logró formar cloruros a 150°C, temperatura que está por debajo de los límites de evolución de esta sal, aunque estos rangos de temperatura están muy relacionados con el tipo de crudo por lo que este comportamiento se pudo deber a la evolución normal de la hidrólisis de la sal a esta temperatura, aunque no se puede descartar la posible influencia de los ácidos nafténicos presentes en el crudo, pero no puede atribuirse completamente pues el porcentaje de formación de cloruros a esta temperatura es bajo y lo obtenido a 250 y 350°C indican un comportamiento de evolución normal para esta sal.

Para los tres crudos en general, se observó una conversión del cloruro de Magnesio MgCl₂ que está entre 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% [2,3,10-12] y hasta un 90% a 350°C, sin ningún tipo de catalizador, no es apropiado atribuir el incremento en el porcentaje de evolución a ácido clorhídrico por parte del cloruro de magnesio, obtenido en este trabajo, a los ácidos nafténicos, los estudios que se han realizado previamente indican que esta sal, específicamente, evoluciona según el medio y no requiere de agentes que catalicen su potencial a formar productos.

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 los balances de masa, se identificaron porcentajes de conversión a HCl para el crudo A y B, a partir del cloruro de magnesio, el crudo C alcanzó la conversión completa para esta sal y porcentajes de hasta el 3,1% para el cloruro de calcio. Se calcularon para cada crudo las constantes de la velocidad de reacción y la energía de activación para las diferentes reacciones de hidrólisis:

Crudo A: La Tabla 10 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 A.

Tabla 10. Velocidad de reacción y constantes de velocidad para la reacción de hidrólisis del $MgCl_2$ en el crudo A.

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

En este caso 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. Las expresiones son las siguientes:

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

Donde:

A = Constante de Arrhenius

E_a = Energía de activación

R = Constante de los gases ideales

T = Temperatura (K)

Ecuación de Arrhenius linealizada:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

En la Figura 2 muestra 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 25,24kJ/mol.

El error en los ajustes realizados en las simulaciones, en términos estadísticos de χ^2 , fue menor de 10^{-4} entre los datos obtenidos y los simulados. En la Figura 3 se muestra un caso típico de los ajustes realizados (comprobado en la coincidencia aproximada del espectro obtenido experimentalmente y el espectro obtenido por simulación).

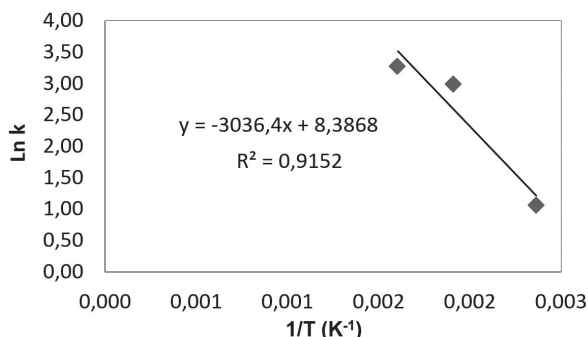


Figura 2. Linealización de la ecuación de Arrhenius para la reacción de hidrólisis del $MgCl_2$ para el Crudo A.

Crudo B: En la Tabla 11 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 B.

Tabla 11. Velocidad de reacción y constantes de velocidad para la reacción de hidrólisis del $MgCl_2$ en el crudo B.

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

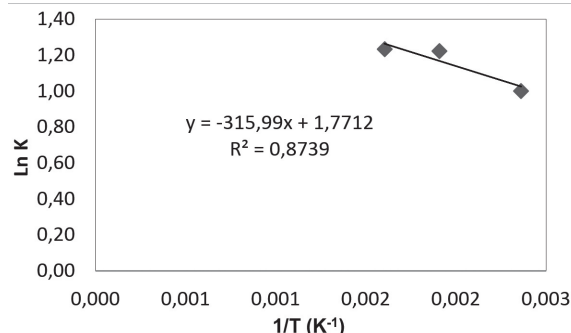


Figura 3. Linealización de la ecuación de Arrhenius para la reacción de hidrólisis del $MgCl_2$ para el crudo B.

Para el crudo B 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 A está 20 puntos por

encima del crudo B, dónde esa mayor formación de cloruro se pudo ver favorecida por que este último tiene un mayor porcentaje de agua (0,4%p) que el crudo B (0,06%p).

Crudo C: A diferencia de los dos crudos anteriores, este crudo presentó conversión completa para el cloruro de Magnesio, esto se determina debido a la concentración de cloruros obtenida y los intervalos de temperatura de hidrólisis, por consiguiente se calcularon las constantes de velocidad de reacción y la energía de activación para el cloruro de calcio que se encuentran en la Tabla 12.

Tabla 12. Velocidad de reacción y constantes de velocidad para la reacción de hidrólisis del CaCl_2 en el crudo C.

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 obtuvo que las constantes cinéticas de la velocidad de reacción aumentan al aumentar temperatura lo que indica la formación de HCl a partir del cloruro de calcio.

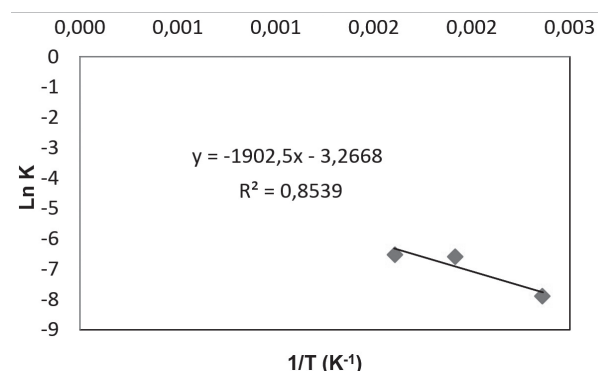


Figura 4. Linealización de la ecuación de Arrhenius para la reacción de hidrólisis del CaCl_2 para el crudo C.

La energía de activación para este sistema donde se involucra el cloruro de calcio fue de 15,82kJ/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%p para el crudo C, 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 debido al 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. Esto no quiere decir que no exista la posibilidad de que se haya generado cloruro a partir del Cloruro de calcio a 150°C de manera simultánea con el cloruro de magnesio a 150°C, o Cloruro de sodio a 250°C, basados en los rangos de temperatura de hidrólisis, puesto que el porcentaje de agua presente en el crudo como se mencionó anteriormente influye directamente en que pueda evolucionar de forma significativa a rangos inferiores a los de sus respectivas temperaturas de hidrólisis ya que puede presentarse saturación en la partícula de sal por exceso de agua o disminución del medio óptimo para que se lleve a cabo la reacción de hidrólisis por baja concentración de agua, como pudo deberse en el caso de los crudos tratados en esta investigación puesto que los porcentajes estaban por el rango de 0,4% para el crudo A, 0,06% para el crudo B y 0,08 para el crudo C, comparados con el 2% en peso empleados en otros estudios [12].

Se destacó que los crudos colombianos poseen concentraciones de sal mucho más bajas que las trabajadas por Murray *et al.* [12], 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, 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.

La cinética se ajusta a una ecuación de primer orden y se logra comprobar con el comportamiento que se observa al determinar la energía de activación de la reacción en los trabajos previos realizados por Murray [12], quien evaluó 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 -21,35kJ/mol a

150°C y -35kJ/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.

Conclusiones

No hay efecto por parte de los ácidos nafténicos como agentes que pudieran contribuir a la formación de HCl, puesto que a pesar que con el crudo C se mostró una disminución en la temperatura de hidrólisis de cloruro de calcio, es decir, que se formaron cloruros a partir de esta sal a una temperatura más baja que la normal de hidrólisis de la misma (200°C), no todos los crudos tienen el mismo comportamiento por lo que también así como pueda deberse a la presencia de ácidos nafténicos, puede ser el comportamiento normal de la sal. Por lo anterior se puede decir que la intervención de los ácidos nafténicos es mínima sobre la concentración de las sales de los crudos empleados; ya que a diferencia de los estudios realizados previamente, donde las concentraciones de sal presentes en el crudo estaban por encima de las 42 ppm, muy por encima de los crudos empleados cuya máxima concentración era de 11,3ppm, se pudo observar que los ácidos nafténicos mostraban intervención como mecanismo para acelerar la formación de cloruros reduciendo la temperatura de hidrólisis de las sales, lo que muestra que la concentración de estas interviene en que los ácidos nafténicos puedan contribuir a la evolución a cloruros o no.

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.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó gracias al soporte del Departamento Administrativo de Ciencia Tecnología e Innovación COLCIENCIAS, por su apoyo financiero, al Instituto Colombiano del Petróleo ICP por su aporte en infraestructura y a la Universidad Industrial de Santander UIS a través del Grupo de Investigación en corrosión GIC por su gestión y apoyo para la realización de las actividades.

Referencias bibliográficas

- [1] Chambers BD, Srinivasan S, Yap K, Kane RD. Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: a comprehensive review. *Corrosion*. 2011;11360:5011-21.
- [2] Gray MR, Eaton PE, Le T. Inhibition and Promotion of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil and Heavy Oil. *Pet. Sci. Technol*. 2008;26:1934-44.
- [3] Londono Y, Mikula R, Eaton PE, Gray MR. Interaction of Chloride Salts and Kaolin Clay in the Hydrolysis of Emulsified Chloride Salts at 200–350°C. *Pet. Sci. Technol*. 2009;27:1163-74.
- [4] Ojeda E, Hing R. 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). *Tecnología química*. 2004;24(3):20-7.
- [5] Nace Internacional. Application of ionic equilibria process simulation for atmospheric distillation overhead systems. Houston, Estados Unidos: Duggan GG, Rechten RG; 1998.
- [6] Nace Internacional. Effect of Organic Chloride Contamination of Crude Oil on Refinery Corrosion. Houston, Estados Unidos: Gutzeit J; 2000.
- [7] Giesbrecht W, Duggan GG, Jackson D. Effective Corrosion Control Techniques for Crude Unit Overheads. *Int. Nace Corrosion*. 2002;477- 94.
- [8] Valenzuela D, Dewan A. Refinery Crude Column

- Overhead Corrosion Control, Amine Neutralizer Electrolyte Thermodynamics, Thermochemical Properties, and Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilib.* 1999;158(1):829-34.
- [9] Heler JJ. Corrosion of refinery equipment by naphthenic acid. *Mater. Prot.* 1963;2(9):90-6.
- [10] Nace Internacional. Crude Unit Overhead Corrosion Control. *Nace Int. Corrosion.* Houston, Estados Unidos: Branden VK and Petersen PR; 1998.
- [11] Eaton P, Kaur H, and Gray MR. Factors Affecting Salt Hydrolysis in Heavy Crudes. *Eurocorr.* 2010;5:3420.
- [12] Gray MR, Eaton P, Le T. Kinetics of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil. *Pet. Sci. Technol.* 2008;6:1924–33.