

**REMOCIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN CRUDOS PESADOS POR
EXTRACCIÓN LÍQUIDA CON 2-METILIMIDAZOL
EN ETANOL**

JOSÉ JAVIER MELÉNDEZ PÉREZ

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2010**

**REMOCIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN CRUDOS PESADOS POR
EXTRACCIÓN LÍQUIDA CON 2-METILIMIDAZOL
EN ETANOL**

JOSÉ JAVIER MELÉNDEZ PÉREZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Químico

**JOSE CARLOS GUTIERREZ - DIRECTOR
HAYDEE QUIROGA - DIRECTOR**

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2010**

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	11
1. MARCO DE REFERENCIA	13
1.1. MARCO DE ANTECEDENTES.	13
1.2. MARCO TEÓRICO.	16
1.2.1. Contexto histórico y geográfico.	17
1.2.2. Contenido de ácidos nafténicos en crudos.	18
1.2.3. Definición de ácido nafténico.	18
1.2.4. Número Acido Total (TAN).	19
1.2.5. Espectrometría de infrarrojo de reflectancia total atenuada (ATR).	19
1.2.6. Corrosión por ácidos nafténicos (NAC).	20
1.2.7. Aplicaciones y usos de los ácidos nafténicos.	25
1.2.8. Clasificación de ácidos nafténicos.	25
1.2.9. Otros problemas relacionados con los ácidos nafténicos.	28
2. METODOLOGÍA	29
2.1. REACTIVOS.	29
2.2. SELECCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.	29
2.3. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN.	30
2.4. VARIABLES RESPUESTA.	31
2.5. RECUPERACIÓN DEL 2-METILIMIDAZOL.	32
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL	33
3.1.1. Porcentajes de remoción acida	33

3.1.2. Análisis de variables del diseño experimental.	34
3.1.3. Modelo ajustado	38
3.1.4. Validez del modelo ajustado	39
3.1.5. Puntos adicionales	42
3.2. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO.	43
3.3. RECUPERACIÓN DEL 2-METILIMIDAZOL.	48
3.3.1. Pruebas de solubilidad.	48
3.3.2. Porcentajes de recuperación.	49
3.3.3. Caracterización del 2-metilimidazol recuperado.	50
4. CONCLUSIONES	52
RECOMENDACIONES	54
REFERENCIAS	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ejemplos de estructuras de ácidos nafténicos	19
Figura 2. Métodos usados para remover acidos nafténicos en crudos	23
Figura 3. Ruptura de la película pasiva en el fenómeno de corrosión por intrusión	24
Figura 4. Comportamiento de los ácidos nafténicos como agentes corrosivos o inhibidores según su peso molecular.	27
Figura 5. Diagrama de Pareto de los efectos estimados	36
Figura 6. Diagrama de efectos principales	37
Figura 7. Diagrama de interacciones	37
Figura 8. Grafica de distribución normal de los residuos	40
Figura 9. Grafica de predichos vs residuos	41
Figura 10. Gráfica de residuos vs orden de corrida	41
Figura 11. Espectro de infrarrojo del crudo sin tratamientos.	44
Figura 12. Espectro de infrarrojo del crudo obtenido de la corrida 11	46
Figura 13. Espectro de infrarrojo del crudo obtenido de la corrida 7	46
Figura 14. Espectro de infrarrojo del crudo obtenido de la corrida 5	47
Figura 15. Espectro de infrarrojo del crudo obtenido de la corrida 14	47
Figura 16. Espectro de infrarrojo del 2-metilimidazol grado analítico (A) y del 2-metilimidazol recuperado (B).	50

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental	30
Tabla 2. Matriz del diseño experimental	31
Tabla 3. Matriz del diseño experimental y variable respuesta	33
Tabla 4. Condiciones experimentales optimas para la región de búsqueda del diseño experimental	34
Tabla 5. Análisis de Varianza	34
Tabla 6. Mejor ANOVA	35
Tabla 7. Coeficientes de regresión del modelo ajustado	38
Tabla 8. Resultados estimados del modelo ajustado	39
Tabla 9. Parametros de los ensayos adicionales al diseño experimental.	43
Tabla 10. Condiciones de extracción correspondiente a los infrarrojos de los crudos presentados	45

RESUMEN

TITULO: REMOCIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN CRUDOS PESADOS POR EXTRACCIÓN LÍQUIDA CON 2-METILIMIDAZOL EN ETANOL*.

AUTORES: Meléndez, Javier; Gutierrez, Jose; Quiroga Haydee**

PALABRAS CLAVES: Ácidos nafténicos, Remoción ácida, Crudos pesados.

Los ácidos nafténicos han sido reconocidos como una de las mayores fuentes de corrosión en la producción y refinación del petróleo. Hoy en día, se han hecho numerosos esfuerzos para tratar de solucionar el problema de los ácidos nafténicos en los crudos y sus fracciones. En esta investigación, se desarrolló un nuevo método para separar ácidos nafténicos de crudos pesados. Se usaron soluciones de 2-metilimidazol en etanol como reactivo de remoción ácida por mezclado con el crudo, y posterior separación de las fases, en donde los ácidos son extraídos del crudo. Las condiciones que permitieron el mayor porcentaje de remoción ácida fue de 15%(p/p) de 2-metilimidazol en etanol, temperatura de 40°C y relación solución extractora/crudo de 0,5:1. El análisis de varianzas (ANOVA) del diseño experimental evaluado a partir de los parámetros mencionados, revelan que el efecto de mayor influencia sobre el porcentaje de remoción ácida es la concentración de la solución. Por otra parte, el efecto de menor influencia es la temperatura. El número ácido total del crudo pesado fue reducido en un 38,6%. Adicionalmente, se encontró un método para recuperar el 2-metilimidazol en tres etapas: i) calentamiento de la solución de extracción hasta sequedad, ii) lavado con hexano del sólido formado para remover compuestos neutros y iii) recristalización del 2-metilimidazol en una mezcla hexano-acetona. Este método permitió alcanzar un porcentaje de recuperación de hasta un 90%.

* Proyecto de grado

** Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Jose Carlos Guitierrez, Haydee Quiroga.

ABSTRACT

TITLE: NAPHTHENIC ACIDS REMOVAL OF HEAVY CRUDE OIL BY LIQUID EXTRACTION WITH 2-METHYLIMIDAZOLE IN ETHANOL *

AUTHORS: Meléndez, Javier; Gutierrez, Jose; Quiroga Haydee **

Keywords: Naphthenic acid, acid removal, heavy crude oil.

Naphthenic acid has been recognized as one of the major sources of corrosion in oil production and refining. Many efforts have been attempted to solve the problem of naphthenic acid in crudes and crude fractions. In this research, a new method was introduced to separate naphthenic acids from heavy crude oil. The 2-methylimidazole solution in ethanol was used as acid removal reagent by mixing with the crude oil and allowing the two phases to separate, with the acids being extracted from the crude oil. Conditions that allowed the highest percentage of acid removal was 15% (w/w) of 2-methylimidazole in ethanol, temperature of 40°C and extracting solution/oil ratio of 0,5:1. Analysis of variance (ANOVA) of experimental design evaluated from parameters mentioned, revealed that the most influential effect on the rate of acid removal is the solution concentration. Moreover, temperature effect is the least influential. The total acid number of the crude oil was lowered by 38.6%. Additionally, was found a method to retrieve 2-methylimidazole which consists in three steps: i) heating the extraction solution to dryness, ii) washing the resulting solid with hexane to remove neutral compounds and iii) base recrystallization with a mixture hexane-acetone. This recovery method could reach up to 90% efficiency.

* Dregree proyect

** Industrial University of Santander. Science faculty. School Chemistry. Directors: Jose Carlos Gutierrez, Haydee Quiroga

INTRODUCCIÓN

En el entorno actual, hay una inminente disminución en las estimaciones de reservas de crudos livianos. Este panorama ha obligado a la industria petrolera a darle mayor importancia a los yacimientos de crudos pesados y extra pesados. La extracción, transporte, producción y refinación de crudos pesados van implícitos a serie de problemas e inconvenientes. Entre estos problemas esta la dificultad en el transporte a través de los oleoductos debido a su alta viscosidad, la baja obtención de hidrocarburos livianos en el proceso de refinación, además de provocar una elevada velocidad de corrosión en zonas donde las temperaturas son elevadas (250-400°C), principalmente en la etapa de refinación. Por estas razones ha aumentado el interés de las compañías petroleras por buscar y adaptar tecnologías que aminoren o eliminen cada uno de los problemas planteados.

La corrosividad de los crudos pesados se debe principalmente a las elevadas concentraciones de ácidos nafténicos presentes. En la industria petrolera la definición de “ácido nafténico” abarca a todos los ácidos carbonílicos presentes en los crudos. Estos compuestos están asociados a varios problemas, aparte del de conferirle una alta corrosividad a los crudos, tales como la desactivación de catalizadores heterogéneos usados en refinerías, La formación de emulsiones entre el crudo y el agua al actuar como tenso activos y la contribución a los depósitos de sal en las tuberías. Debido a esto, la eliminación de los ácidos nafténicos es considerada como uno de los procesos más importantes en el mejoramiento de los crudos pesados.

Las prácticas comerciales utilizadas comúnmente para el control de la corrosión, no han proporcionado resultados enteramente satisfactorios, lo cual encamina la industria petrolera a la investigación de un método adecuado de remoción de

ácidos nafténicos, que mejore la calidad del crudo y con el menor número de efectos adversos.

El instituto colombiano del petróleo está enfocando esfuerzos en un programa de nuevos esquemas de refinación, definiendo líneas de investigación específicas entre las cuales una de ellas está dirigida al estudio de métodos de remoción de ácidos nafténicos. En este macro proyecto, en el cual participa la universidad industrial de Santander a través del convenio 006 del 2006, se está evaluando métodos de remoción como descarboxilación catalítica, adsorción con resinas de intercambio iónico, hidrotratamiento y extracción con solventes, siendo esta última la que pretende abordar este proyecto.

En investigaciones recientes a tomado fuerza la idea de extraer los ácidos nafténicos antes de entrar al proceso de refinación, e incluso antes del proceso de desalado y deshidratación. Esto es debido a que desde tempranas etapas de transporte y procesamiento de los crudos, los ácidos forman micelas finas o mezclas dispersas, que continúan a través de las etapas de refinación formando emulsiones que posteriormente influirán en la formación de jabones y lodos causando taponamientos, incrustaciones y espuma, principalmente en las líneas de transporte y en los platos de las torres.

El presente trabajo provee un método para reducir la corrosividad de crudos pesados por remoción de los ácidos nafténicos por extracción líquido líquido con soluciones etanólicas, evitando la formación de emulsiones.

1. MARCO DE REFERENCIA

1.1. MARCO DE ANTECEDENTES.

Sartori et al. llevaron a cabo un proceso de reducción de acidez de crudos ácidos por adición de aminas poliméricas entrecruzadas con pKa mayor a 9 tales como polivinilamina y algunas resinas de intercambio anicónico con grupos amino. Posterior al proceso de remoción, las aminas poliméricas eran separadas del crudo por filtración o centrifugación y regeneradas por tratamiento con dióxido de carbono en un dispersante adecuado como un hidrocarburo aromático o amoniac. El mejor resultado fue obtenido por agitación y reflujo de un crudo ácido (con valor de Tan de 7,6) con una resina de intercambio aniónico denominada Amberlyst A-21 (preparada por cloro metilación de un copolímero de estireno/divinilbenceno y una subsecuente reacción con una amina) a 100 °C durante 6 horas¹.

Greaney trabajó en un proceso de reducción del contenido de ácidos nafténicos en crudos y sus fracciones, en ausencia de oxígeno y en presencia de hidróxidos de metales del grupo IA, IIA, amoniac y mezclas de estos. Los ensayos se llevaron a cabo a presiones de hasta de 10MPa y temperaturas de hasta 120°C, dependiendo de la viscosidad del hidrocarburo a tratar. Usaron bases como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y amoniac; y co-solventes como etanol, cloruros, glicoles, éteres de corona, poli éteres de cadena abierta en concentraciones entre 0.1 y 5% para evitar la formación de emulsiones².

¹ Sartori G., Savage W., Ballinger B., Dalrymple D. US6281328B1 (2001)

² Greaney M. US6627069B2 (2003)

Pinho et al. reportaron un proceso de reducción de acidez de crudos pesados emulsificados con agua, por descomposición de los grupos carbonilo de los ácidos nafténicos utilizando radiación de microondas. En los procedimientos aplicaron presiones entre 0.7 y 4.5 MPa, temperaturas entre 50 y 350 °C y radiación de microondas de longitud de onda entre 1 mm y 30 cm. Obteniendo reducciones significativas del contenido de ácidos nafténicos³.

Blum et al. informaron de un método para reducir la acidez y la corrosividad de crudos pesados y sus fracciones por adición de óxidos e hidróxidos de metales del grupo IA, óxidos e hidróxidos de metales del grupo IIA y nafténatos de metales del grupo IIA. Haciendo énfasis en el uso de óxidos e hidróxidos de sodio, litio y potasio para el grupo IA; y óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, bario y estroncio para el grupo IIA. El contacto fue llevado a cabo a temperatura ambiente o con aumento de temperatura necesario para el reflujo de la solución (aplicando temperaturas hasta de 200 °C). LA reducción de acidez con óxidos e hidróxidos de metales del grupo IA no requirió la adición de agua, mientras que en los ensayos con óxidos e hidróxidos de metales alcalinotérreos solo se obtuvieron resultados favorables con adición de agua⁴.

Messer et al. evaluaron un método para reducir la corrosividad de los crudos incrementando la relación de cantidad de ácidos nafténicos beta con respecto a los ácidos nafténicos alfa. Los investigadores catalogaron los ácidos nafténicos alfa como ácidos corrosivos de bajo peso molecular y los ácidos nafténicos beta como ácidos no corrosivos de alto peso molecular. En dicha investigación se buscó expresar la corrosividad de los crudos en función del el peso molecular y la estructura de los ácidos nafténicos presentes. El trabajo experimental realizado

³ Pinho A., Cauby R., Cardoso J., Marques E., Mello P. US7507329B2 (2009)

⁴ Blum S, Sartori G., Savage W., Gorbaty M., Ballinger B, Anderson M. US6679987B1 (2004)

consta del mezclado de fracciones de alto contenido de ácidos nafténicos alfa con fracciones de alto contenido de ácidos nafténicos beta⁵.

Huang et al. reportaron un método de des acidificación de cortes de vacío de crudo Daqing usando radiación de microondas. El hidrocarburo fue mezclado con agua destilada e irradiado a presión constante en un microondas de alta resolución SH9402. El procedimiento se realizó variando la relación crudo/solvente, el tiempo de exposición a la radiación, el tiempo de reposo antes de la separación del crudo con la fase acuosa y la potencia de la radiación⁶.

Wang et al. removieron y purificaron ácidos nafténicos de fracciones pesadas de crudo utilizando solución de amoníaco en etilenglicol como solución extractora, evaluando parámetros como temperatura, relación solvente/crudo, tiempo de extracción y concentración de amoníaco en etilenglicol. Posteriormente recuperaron los ácidos por calentamiento de la solución de extracción (120 a 150 °C) para eliminar el amoníaco y revertir la formación de los naftenatos de amonio y purificaron los ácidos por coextracción de la solución de extractora con éter de petróleo⁷.

Gaikar et al. evaluaron la capacidad de carga y constante de equilibrio en la extracción de ácidos nafténicos de crudos con diferentes materiales adsorbentes como zeolitas, bentonita y resinas de intercambio iónico. Los ensayos de adsorción se realizaron con el fin de estudiar la capacidad de carga y la constante de equilibrio de cada uno de los materiales adsorbentes. Los estudios fueron realizados en presencia de tolueno debido al contenido de parafinas e hidrocarburos nafténicos y aromáticos del petróleo, obteniendo comportamientos tipo Langmuir en cada uno de los ensayos. Las resinas de intercambio iónico

⁵ Messer B., Tarlenton B., Beaton M. US0164137A1 (2009)

⁶ Huang M., Zhao S., Li P., Huisingh D. 14 (2006) 736-739

⁷ Wang Y., Chu Z., Qiu B., Liu C., Zhang Y. Fuel 85 (2006) 2489–2493

Indion FFIP, Indion 850 y Tulson A-2X MP mostraron mayores capacidades de carga y constantes de equilibrio que otros materiales⁸.

Zhang et al. investigaron un método para disminuir la acidez de crudos pesados por descarboxilación de ácidos nafténicos utilizando óxido de magnesio y otros óxidos de metales alcalinotérreos como catalizadores. Para simular la matriz del crudo ácido con compuestos carbonílicos aromáticos y saturados, adicionaron algunos ácidos orgánicos como el 2-naftoico, el ciclohexanóico, y el ciclohexilpropanóico, entre otros, a una solución de decano. La efectividad del procedimiento de descarboxilación catalítica fue determinada basándose en la conversión acida y en la formación de CO₂, por análisis GC-TCD+FID. La formación de CO₂ solo fue detectada con el óxido de magnesio y la cantidad producida fue mucho menor a la cantidad estequiométrica correspondiente a la cantidad de ácido convertido, esto es debido a la tendencia que tiene el CO₂ de reaccionar con los óxidos metálicos para formar carbonatos estables⁹.

Shi et al. reportaron un procedimiento de reducción de acidez de crudos pesados por remoción de ácidos nafténicos mediante la formación de líquidos iónicos, en el cual ensayaron diferentes solventes como etanol, propanol, butanol, isopropanol y trietilenglicol y diferentes compuestos básicos derivados de los imidazoles como el 1-metilimidazol, 1-etilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-propilimidazol, 4-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol y 2-etil-4-metilimidazol con el fin de formar compuestos denominados como líquidos iónicos. Los mejores resultados fueron obtenidos usando 2-metilimidazol en etanol como solución extractora¹⁰.

1.2. MARCO TEÓRICO.

⁸ Gaikar V., Maiti D. *Reactive & Functional Polymers* 31 (1996) 155-164

⁹ Zhang A., Ma Q., Wang K., Liu X., Shuler P., Tang Y. *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 103–109.

¹⁰ Shi L., Shen B., Wang G. *Energy & Fuels* 22 (2008) 4177–4181

1.2.1. Contexto histórico y geográfico.

La corrosión de equipos de refinería durante la destilación de crudos se observó por primera vez a comienzos de los 20's. Desde entonces se han presentado incidentes como resultado del proceso de corrosión en equipos de refinación, lo cual ha conllevado a un sinnúmero de pérdidas económicas. Los ácidos nafténicos presentes en el petróleo de la mayoría de las regiones del mundo son considerados en este momento como los principales responsables de los problemas de corrosión¹¹. [5]

Un gran porcentaje de crudos a nivel mundial (entre los cuales están incluidos la mayoría de crudos colombianos) poseen un elevado contenido de ácidos nafténicos, estos crudos generalmente tienen altas viscosidades y son catalogados como crudos pesados. Todo esto hace que sean considerados como crudos de baja calidad, con precios bajos en el mercado e inconvenientes en el proceso de venta a las refinerías. Caso contrario ocurre con los crudos livianos, que salvo algunas excepciones, tienen concentraciones considerablemente bajas de ácidos nafténicos¹². [5] [7] [9]

A partir de los años 80's hasta la actualidad ha incrementado considerablemente el número de trabajos y publicaciones reportados al año relacionados con la corrosión producida por los ácidos nafténicos de los crudos. El creciente interés de las compañías petroleras por adaptar nuevas tecnologías que se ajusten a la extracción, transporte y refinación de los crudos pesados se debe a la inminente disminución de reservas convencionales de crudos livianos y el incremento en las estimaciones de yacimientos de crudos pesados¹³.

¹¹ Zeilanov E., Abbasov V., Alieva L. Petroleum chemistry 49 (2009) 185-192.

¹² Deyab M., Abo H., Eissa E., Taman A. Electrochimica acta 52 (2007) 8105-8110.

¹³ Pabón C., Peña D. UIS, Escuela de ing. Metalurgica (2008).

Las principales reservas de crudo colombiano se encuentran en las regiones de los llanos orientales y el Magdalena Medio. En la actualidad, estas reservas están constituidas en su mayor parte por crudos pesados y extra pesados. Actualmente, las compañías petroleras cuentan con los equipos y procedimientos idóneos para la extracción y procesamiento de crudos livianos, encontrando un reto en la búsqueda de procesos que permitan un eficaz tratamiento de los crudos pesados.

1.2.2. Contenido de ácidos nafténicos en crudos.

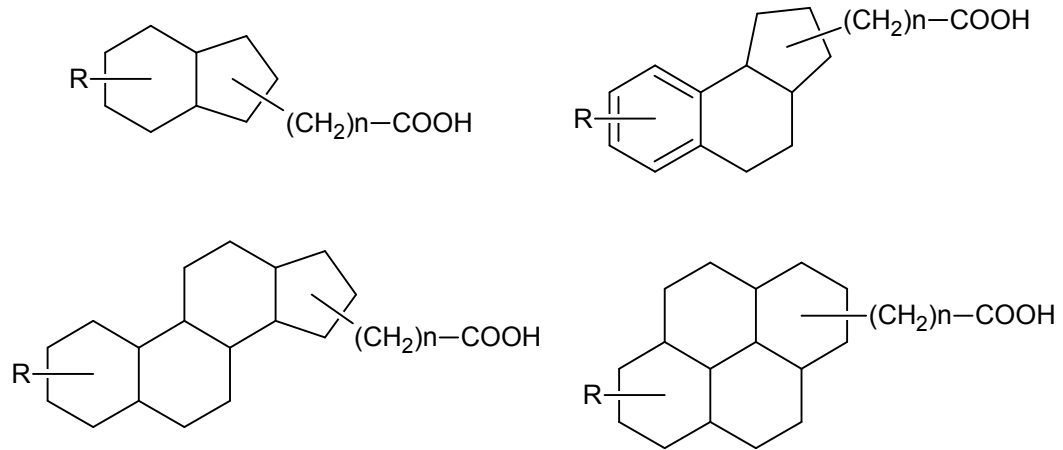
Los crudos, más específicamente los crudos pesados contienen ácidos nafténicos en concentraciones de hasta un 8% en peso. Generalmente, en el fraccionamiento de los crudos el contenido de los ácidos nafténicos incrementa con el aumento del punto de ebullición del corte, alcanzando un máximo a temperaturas entre 300°C y 400°C, a partir del cual empieza a decrecer con el subsecuente aumento de temperatura del corte.

1.2.3. Definición de ácido nafténico.

Por convención es aceptado en la industria del petróleo catalogar como ácidos nafténicos a todos los ácidos orgánicos con grupos carbonilo presentes en los crudos y sus fracciones. La fórmula que representa en forma general a los ácidos nafténicos es RCOOH donde R corresponde a un grupo alquilo, ciclo alquilo o arilo con cualquier grado de insaturación, con o sin sustituyentes. En la mayoría de los casos los ácidos nafténicos tienen como característica en común estar incluidos en la fórmula $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ donde R es un grupo fenil o cualquier otro grupo cicloalquil o cicloaril, parcial o completamente saturado, y n frecuentemente oscila entre 1 y 12. Adicionalmente los ácidos nafténicos pueden presentar heteroátomos como azufre o nitrógeno¹⁴. [8] [9]

¹⁴ Wang Y., Sun X., Liu Y., Liu C. Energy & Fuels 21 (2001) 941-943.

Figura 1. Ejemplos de estructuras de ácidos nafténicos



Fuente: Autor Del Proyecto

1.2.4. Número Acido Total (TAN).

La concentración de ácidos en un crudo es típicamente expresada como un número de neutralización acida o número total ácido (TAN), el cual es el número de mg de KOH necesarios para neutralizar 1 g de crudo. Este valor puede ser determinado basado en la norma ASTM D-664.

1.2.5. Espectrometría de infrarrojo de reflectancia total atenuada (ATR).

La espectroscopia de reflexión interna, también conocida como reflectancia total atenuada, es una técnica no destructiva para la obtención de espectros de infrarrojo de la superficie de sólidos o de materiales muy espesos, siendo la segunda ventaja de interés para este trabajo.

El descenso de la acidez de los crudos generalmente es evidenciado por la disminución del número total ácido o la disminución de la intensidad de la banda a

~1700 cm⁻¹ del espectro de infrarrojo correspondiente a la vibración de los grupos carbonilo de los ácidos nafténicos. [1] [4]

1.2.6. Corrosión por ácidos nafténicos (NAC).

1.2.6.1. Rango de temperaturas de aparición de NAC.

La corrosión nafténica es comúnmente reportada en unidades de destilación atmosféricas y de vacío donde las temperaturas de operación están entre 450°F (230°C) y 750°F (400°C) con un máximo de daños entre 550°F (290°C) y 650°F(350°C). La corrosión es más severa en puntos donde condensan gotas de las corrientes de vapor. Es posible que la corrosión nafténica esté asociada a la temperatura de condensación de algunos ácidos nafténicos¹⁵. [5]

1.2.6.2. Unidades y secciones donde se presenta la NAC.

Los ácidos nafténicos contribuyen a la aparición de fallas prematuras en equipos de unidades de refinación. La experiencia ha demostrado que los lugares más susceptibles al ataque por corrosión nafténica son los componentes de las líneas de transferencia de las unidades, especialmente donde la velocidad del fluido es alta tales como tuberías, válvulas, compuertas, intercambiadores de calor, secciones de alimentación y reflujo en las columnas, torres de fraccionamiento atmosféricas y de vacío, etc.¹⁶. [1] [11]

1.2.6.3. Variables que influyen la NAC

La naturaleza de la corrosión nafténica y los factores que la controlan aun no son completamente comprendidos, por esto, a pesar de los numerosos esfuerzos que

¹⁵ Laredo G., López C., Álvarez R., Cano José. Fuel 83 (2004) 1689-1695.

¹⁶ Wu X., Jing H., Zheng Y., Yao Z., Ke W. Wear 256(2004)133-144.

se han hecho en los últimos años para prevenirla o mitigarla, el problema sigue estando presente. Existe una extrema complejidad e interacción de los factores que afectan el proceso de corrosión. Estos factores son:

- (1) Diferentes corrosividades de los crudos lo cual a su vez depende del número total ácido (TAN), la actividad de los ácidos nafténicos, su composición química, la distribución de puntos de ebullición y las temperaturas de descomposición; y la presencia de otros compuestos corrosivos como sulfuros orgánicos y cloruros en el crudo.
- (2) Los parámetros variables de la refinación del crudo tales como la rata de flujo de alimentación del hidrocarburo y la temperatura de procesamiento.
- (3) La susceptibilidad del material de los equipos a la corrosión¹⁷. [3]

Hoy en día se sabe que la corrosión por ácidos nafténicos en principio está relacionada con el TAN del crudo, la temperatura y la rata de flujo, entre otros. Sin embargo se ha encontrado que el TAN es una estimación poco aproximada de la corrosividad de un crudo. Un crudo con TAN superior a 0,3 mg KOH/g es considerado como corrosivo, aunque este valor no brinda información de cuan corrosivo puede ser el hidrocarburo. De hecho hay información de crudos con valor de TAN bajo que son comparables en corrosividad con otros crudos con alto valor de TAN. Por ejemplo, el crudo liviano de Indonesia con TAN < 0,5 mg KOH/g y el crudo de Nigeria con TAN ~ 0,3 mg KOH/g son considerablemente corrosivos, aunque su valor de TAN no lo sugiera así. Una posible explicación para esta observación es que la corrosión no es causada por todos los ácidos, sino por un grupo de estos. Se ha reportado que cantidades equivalentes de ácidos nafténicos de distinta naturaleza tienen variaciones significativas en su corrosividad¹⁸. [15]

¹⁷ Yépez O. Fuel 86 (2007) 1162-1168.

¹⁸ Laredo G., López C., Álvarez R., Castillo J., Cano J. Energy & Fuels 2004, 18, 1687-1694.

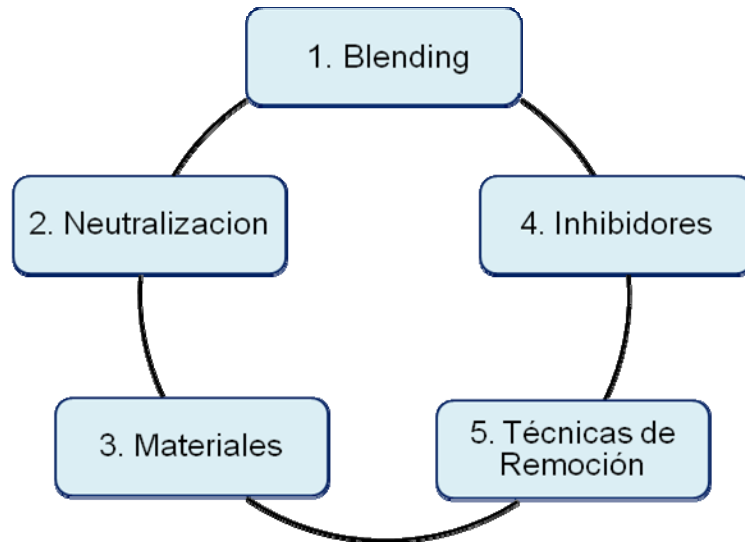
1.2.6.4. Métodos usados actualmente para mitigar la NAC.

La remoción de los ácidos nafténicos en los crudos se considera como uno de los procesos más importantes en el mejoramiento de crudos pesados. En la actualidad, algunas refinerías protegen sus plantas de la corrosión nafténica a través de prácticas industriales comunes como:

- 1) Mezclado o blending de crudos de elevado contenido de ácidos con crudos de baja acidez hasta lograr un nivel aceptable. A pesar de que los ácidos permanecen en la mezcla y la calidad del crudo de bajo TAN es deteriorada.
- 2) Tratamiento caustico, el cual remueve eficazmente los ácidos, aunque genera grandes cantidades de aguas de desecho y emulsiones agua-crudo que son complicadas de tratar.
- 3) Uso de inhibidores, los cuales son difíciles de manejar adecuadamente, debido a que su eficiencia depende estrechamente de la dieta o compuestos alimentados al proceso de refinación.
- 4) Construcción de equipos con aleaciones resistentes a la corrosión como aceros con alto contenido de molibdeno. Como no es posible prever la corrosividad de cada crudo con el cual es alimentado el sistema en todo momento, es casi imposible estimar con suficiente anterioridad que material debe ser usado para la construcción de las unidades y evitar elevadas ratas de corrosión. Adicionalmente los materiales escogidos deben ser tan adecuados como sea posible. La principal desventaja de este método es que genera considerables incrementos en los costos.

5) Uso de técnicas de remoción de ácidos nafténicos, la cual comprende múltiples posibilidades como el uso de resinas de intercambio iónico, radiación de microondas, descarboxilación catalítica, extracción por solventes, etc¹⁹. [5] [9]

Figura 2. Métodos usados para remover acidos nafténicos en crudos



Fuente: Autor Del Proyecto

1.2.6.5. Mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos.

En el pasado hubo ciertas dificultades para diferenciar si la corrosión observada a altas temperaturas era debida a los ácidos nafténicos o los compuestos azufrados. Hoy en día se sabe el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos está influenciado por la presencia de compuestos azufrados debido a la competencia y sinergia de este proceso con el ataque por sulfidación.

El mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos actualmente aceptado involucra la presencia de sulfuro de hidrógeno.

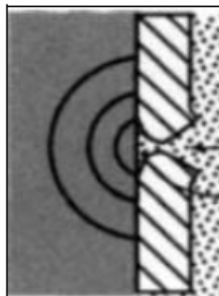
¹⁹ Qu D., Zheng Y., Jing H., Yao Z., Kesdg W. Corrosion science 48 (2006) 1960-1985.



La reacción (1) representa el ataque directo de los ácidos nafténicos al hierro (En el acero al carbón o la aleación que este siendo usada). La reacción (2) representa la corrosión por sulfuro de hidrogeno. Una importante diferencia entre los productos de corrosión de ambas reacciones es que el naftenato ferroso es soluble en el crudo, mientras que el sulfuro de hierro tiende a formar una capa protectora en el metal. La reacción (3) representa el caso en donde el sulfuro de hidrogeno reacciona con el naftenato ferroso para producir sulfato ferroso el cual precipita en el crudo, regenerando al acido nafténico²⁰. [15] [18] [19]

Un factor que hace critica la corrosión nafténica, es la tendencia a destruir las capas formadas como producto de corrosión de otras sustancias (como los sulfatos ferrosos producidos por sulfidación con H₂S), eliminándolas parcialmente. Este fenómeno se conoce como corrosión por intrusión (figura 3), un tipo de corrosión localizada en la cual se elimina la capa protectora formada en zonas específicas, quedando expuesta al continuo ataque de los ácidos nafténicos.

Figura 3. Ruptura de la película pasiva en el fenómeno de corrosión por intrusión



Fuente: Referencia 13

²⁰ Yépez O. Fuel 84 (2005) 97-104.

Otra característica de este mecanismo de corrosión, es que los ácidos nafténicos en fase gaseosa tienen un potencial de corrosión casi despreciable, lo cual significa que no habrá corrosión nafténica en puntos en donde los ácidos estén presentes en forma de vapor.

1.2.7. Aplicaciones y usos de los ácidos nafténicos.

La aplicación de los ácidos nafténicos como ácidos es limitada, aunque estos compuestos pueden ser solubilizados para producir sales metálicas con aplicaciones en varias industrias, como catalizadores, preservantes, inhibidores de corrosión, emulsificantes, dispersantes, disolventes de caucho vulcanizado, insecticidas y aditivos para aceite de madera. La naturaleza corrosiva de los ácidos nafténicos a altas temperaturas y sus múltiples aplicaciones como naftenatos conduce a la búsqueda de procesos que permitan su aislamiento y recuperación de los crudos y sus fracciones²¹. [8]

1.2.8. Clasificación de ácidos nafténicos.

Algunos autores expresan la corrosión nafténica como función del peso molecular y la estructura de los ácidos nafténicos, en el cual los ácidos nafténicos α se caracterizan por ser compuestos corrosivos de bajo peso molecular y los ácidos nafténicos β por ser no corrosivos o inhibidores de alto peso molecular.

Más exactamente, el término “fracción α ” o “ácidos nafténicos α ” es usado para referirse a un grupo de ácidos nafténicos que cumplan al menos dos de las siguientes características:

- (a) Peso molecular entre 125 y 425 g/mol,
- (b) Punto de ebullición menor a 725°F (385°C)

²¹ Barrow M., Headley J., Peru K., Derrick P. Energy & fuels 23 (2009) 2592-2599.

- (c) Presenta un grupo carbonilo que ioniza en soluciones acuosas (con pKa entre 4 y 6,5)
- (d) Neutraliza para formar sales,
- (e) Es soluble en agua a pH de 6 – 9, generalmente entre 0,1 y 2,5 mg/L,
- (f) Forma naftenatos de hierro con baja solubilidad en el crudo (< 0,1mg/L),
- (g) No forma capas protectoras, promoviendo la corrosión nafténica.

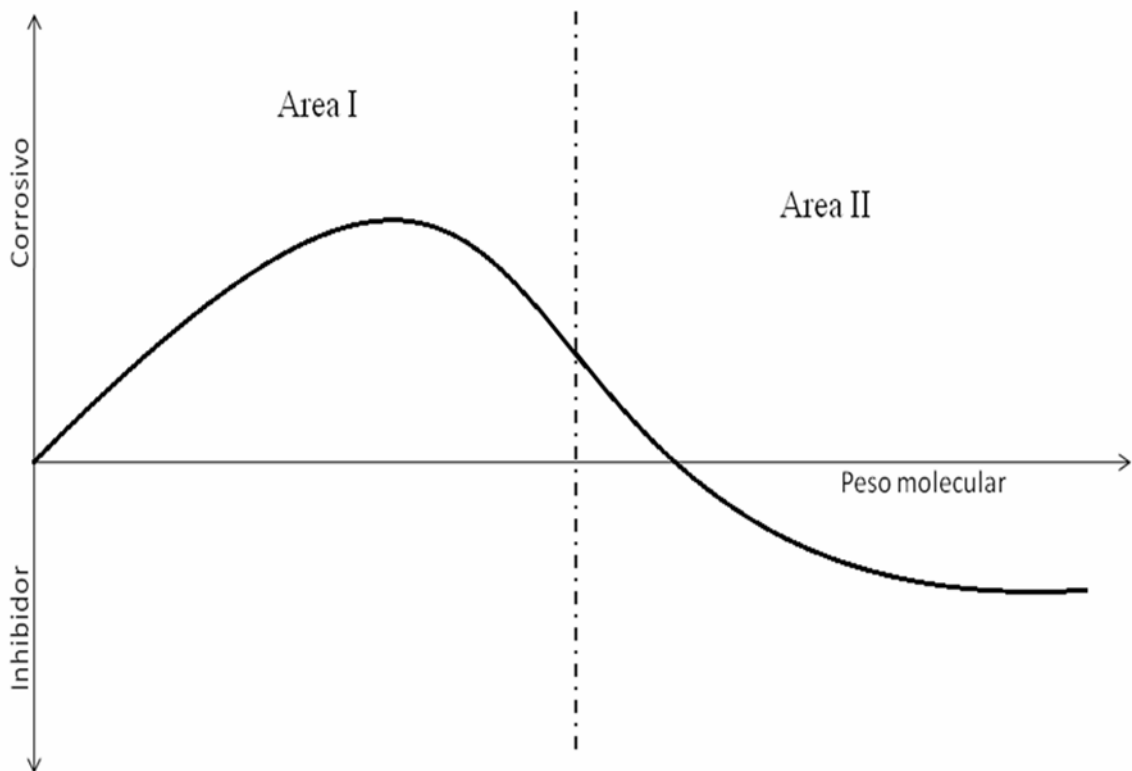
En contraste, el término “fracción β ” o “ácidos nafténicos β ” es usado para referirse a un grupo de ácidos nafténicos cumplan al menos dos de las siguientes características:

- (a) Peso molecular entre 325 y 900g/mol,
- (b) Punto de ebullición mayor a 675°F (360°C)
- (c) Presenta grupos carbonilo que difícilmente ionizan en soluciones acuosas (con pKa entre 5,5 y 7,5)
- (d) No forma sales con facilidad
- (e) Es soluble en agua a pH de 6 – 9, generalmente entre 0 y 0,3mg/L
- (f) Forma naftenatos de hierro solubles en el crudo (> 0,8mg/L),
- (g) Pueden formar capas protectoras, reduciendo la corrosión nafténica. [5]

La fracción α de los ácidos nafténicos por lo general son compuestos monocarbonílicos alifáticos saturados e insaturados mientras que la fracción β suelen tener uno o más grupos carbonilo unidos a un grupo R, el cual es un grupo relativamente grande que puede estar conformado por varios anillos aromáticos y/o alifáticos unidos entre sí (como asfáltenos, fenantrenos, antracenos). En este caso, los grupos R pueden ser lo suficientemente voluminosos como para obstruir el paso de otros ácidos nafténicos en las vecindades, reduciendo la velocidad de corrosión del material.

La figura 4 muestra el comportamiento hipotético de los ácidos nafténicos como agentes corrosivos o inhibidores según su peso molecular (cabe resaltar que hay otros parámetros influyentes señalados con anterioridad). El área I muestra un incremento de la corrosión nafténica con el aumento del peso molecular de los ácidos nafténicos hasta alcanzar un punto máximo (correspondiente a la región de la fracción α), a partir del cual desciende hasta llegar a una región en donde los ácidos nafténicos tienen un comportamiento no corrosivo o inhibidor (correspondiente a la región de la fracción β).

Figura 4. Comportamiento de los ácidos nafténicos como agentes corrosivos o inhibidores según su peso molecular.



Fuente: Referencia 5

1.2.9. Otros problemas relacionados con los ácidos nafténicos.

Los ácidos nafténicos además de generar inconvenientes por otorgar propiedades corrosivas a los crudos pesados a altas temperaturas, también se les atribuye otros problemas como:

- a) Deposición de sales en intercambiadores de calor y en hornos debido a dos factores, (1) el descenso de la solubilidad de muchos de los ácidos nafténicos en el crudo con el aumento de la temperatura y (2) la precipitación de sales nafténicas por vaporización de agua; como consecuencia se da un incremento en la formación de coque dentro de los tubos del horno, provocando una baja eficiencia de intercambio térmico, causando incremento en el uso de combustibles en los hornos.
- b) Exceso de agua en las corrientes de crudo, generando incrementos en el consumo de combustibles para calentar y vaporizar el agua, además de inestabilidad en el proceso por formación de bolsillos de agua
- c) Formación de sales, sedimentos y sólidos causando envenenamiento de catalizadores heterogéneos en unidades de refinería y provocando empeoramiento en la calidad de los combustibles y los asfaltos.
- d) Estabilización de emulsiones formadas entre el crudo y el agua al actuar como tenso activos dando lugar al aumento del contenido de lodos que pueden obstruir el paso del crudo y provocar extensos períodos de parada en instalaciones²²⁻²³⁻²⁴. [3]

²² Ding L., Rahami P., Hawkins R., Bhatt S., Shi Y. Applied Catalysis A: General 371 (2009) 121-130.

²³ Mohamed M., Sorbie K. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 349 (2009) 1–18.

²⁴ Saab J., Mokbel I., Razzouk A., Ainous N., Zydowicz N. Energy and fuels 19 (2005) 525-531.

2. METODOLOGÍA

2.1. REACTIVOS.

2-Metilimidazol 99,9%, diclorometano 99,8% y acetona 99,8% fueron obtenidos de Sigma Chemical Co. Etanol industrial 95% fue obtenido de Suquin Ltda. Hexano 99,9%, heptano 99,9% y éter de petróleo 99,9% fueron obtenidos de Carlo Erba.

El crudo pesado fue obtenido del Instituto Colombiano de Petróleo (ICP) con las siguientes especificaciones:

Punto de muestreo: Cabeza de pozo

Fecha de muestreo: 19 de febrero de 2010

Porcentaje de agua: 34,5%

2.2. SELECCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

Se desarrollo un diseño experimental 2^3 con replicas al centro para proceso de extracción líquido-líquido con soluciones etanólicas de 2-metilimidazol.

Los motivos de la elección de un diseño tipo 2^k con puntos al centro son los siguientes:

- 1) Obtener grados de libertad para el error del diseño sin perjudicar los efectos de interés.
- 2) Detectar La posible presencia de curvaturas en al menos uno de los factores objeto de estudio.

Los factores evaluados junto con sus respectivos niveles se muestran en la tabla 1. Los demás parámetros del proceso, tales como la velocidad de agitación, el

tiempo de agitación y el tiempo de reposo antes de la separación de las fases, permanecieron constantes.

Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental

	-1	0	1
Temperatura (°C)	40	50	60
Relación solución/crudo	0,2	0,35	0,5
Concentración de la sln (%p)	3	6,5	10

Fuente: Autor Del Proyecto

2.3. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN.

Los 13 procedimientos de extracción correspondientes a un diseño 2^3 con 5 replicas al centro se llevaron a cabo en recipientes cilíndricos con diámetro de 7,2 cm y porciones de crudo de 130 g. Se utilizó un agitador mecánico con aspas de 4 cm de diámetro y 1,8 cm de alto. La velocidad de agitación fue de 180 rev/min, el tiempo de agitación de 20 minutos y el tiempo de reposo para la separación de las fases de 1 hora. La proporción de solución extractora, su concentración y la temperatura se mantuvo según lo señalado en la tabla 2.

A cada una de las porciones de crudo tratadas se les realizó una extracción adicional utilizando únicamente etanol como solvente de extracción, con el fin de remover remanentes de 2-metilimidazol en el crudo. A parte del cambio de la solución extractora por solvente, los demás parámetros permanecieron iguales a la extracción inicial.

Tabla 2. Matriz del diseño experimental

Corrida	Temperatura	Rel. sln/crudo	Conc. Sln.
10	40°C	0,2	3%
1	40°C	0,2	10%
9	40°C	0,5	3%
7	40°C	0,5	10%
11	60°C	0,2	3%
8	60°C	0,2	10%
12	60°C	0,5	3%
2	60°C	0,5	10%
13	50°C	0,35	6,5%
3	50°C	0,35	6,5%
4	50°C	0,35	6,5%
5	50°C	0,35	6,5%
6	50°C	0,35	6,5%

Fuente: Autor Del Proyecto

2.4. VARIABLES RESPUESTA.

El análisis de variables del diseño experimental se realizó usando como variable respuesta el porcentaje de remoción acida, calculado a partir de la diferencia del valor de TAN, antes y después del proceso de extracción. Para este propósito se hizo uso del software statgraphics centurión. Adicionalmente se realiza un análisis y seguimiento de los espectros de infrarrojo.

2.5. RECUPERACIÓN DEL 2-METILIMIDAZOL.

Para recuperar el 2-metilimidazol y posibilitar su reutilización, se realizaron pruebas de solubilidad en agua, etanol, acetona, diclorometano, hexano, heptano y éter de petróleo, con el fin de encontrar un solvente o mezcla de solventes que permitiera recrystalizar la base. El 2-metilimidazol recuperado fue caracterizado por espectrometría de infrarrojo y punto de fusión mixto.

La metodología de recuperación de mejores resultados fue la siguiente: La solución extractora es calentada a 100°C hasta sequedad, el sólido formado se lava con hexano con el fin de remover la mayoría de compuestos neutros, dejando cristales grandes con gran cantidad de impurezas ocluidas. Para aumentar el grado de pureza se recrystalizan los cristales, disolviéndolos en una mezcla hexano/acetona a 60°C, y precipitándolos por enfriamiento en un baño de hielo.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1.1. Porcentajes de remoción acida

La tabla 3 muestra los resultados de porcentaje de remoción acida obtenidos para cada uno de los ensayos de extracción.

Tabla 3. Matriz del diseño experimental y variable respuesta

Corrida	Temperatura	Rel. sln/crudo	Conc. Sln.	Remoción acida %
10	40°C	0,2	3%	18,6034
1	40°C	0,2	10%	24,4102
9	40°C	0,5	3%	27,5312
7	40°C	0,5	10%	29,8420
11	60°C	0,2	3%	18,1171
8	60°C	0,2	10%	23,7986
12	60°C	0,5	3%	26,0823
2	60°C	0,5	10%	29,2845
13	50°C	0,35	6,50%	24,4658
3	50°C	0,35	6,50%	24,6084
4	50°C	0,35	6,50%	24,9477
5	50°C	0,35	6,50%	24,7494
6	50°C	0,35	6,50%	25,0335

Fuente: Autor Del Proyecto

El mejor resultado para el diseño experimental del proceso de remoción acida de crudos pesados por extracción líquido líquido con soluciones de 2-metilimidazol en etanol se obtuvo bajo las condiciones descritas en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones experimentales optimas para la región de búsqueda del diseño experimental

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Temperatura (°C)	40,0	60,0	40,0
Rel. sln/crudo	0,2	0,5	0,5
Concentración (%)	3,0	10,0	10,0

Fuente: Autor Del Proyecto

3.1.2. Análisis de variables del diseño experimental.

Tabla 5. Análisis de Varianza

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Valor-p
A:Temperatura	1,20467	1	1,20467	0,0041
B:Rel sln/crudo	27,6165	1	27,6165	0
C:Concentración	79,8905	1	79,8905	0
AB	0,0733703	1	0,0733703	0,3095
AC	0,10316	1	0,10316	0,2362
BC	4,46315	1	4,46315	0,0001
Error total	0,357297	6	0,0595496	
Total	139,011	12		

Fuente: Autor Del Proyecto

En el análisis de variables o ANOVA se evalúa si un efecto es significativo o no lo es, por comparación del cuadrado medio del efecto contra un estimado del error experimental. Un valor-p menor a 0,5 indica que el efecto es significativamente mayor a cero con nivel de confianza del 95%. Según los datos obtenidos en la tabla 5, son significativos los efectos de los tres efectos principales: la temperatura, la concentración de la solución de extracción y la relación solución extractora – crudo, además de una de las interacciones dobles: relación solución crudo / concentración de la solución (BC).

Al determinar los efectos que son significativos, se eliminan aquellos que no lo son para engrosar los grados de libertad del error, obteniendo como resultado el mejor ANOVA, el cual es mostrado en la tabla 6.

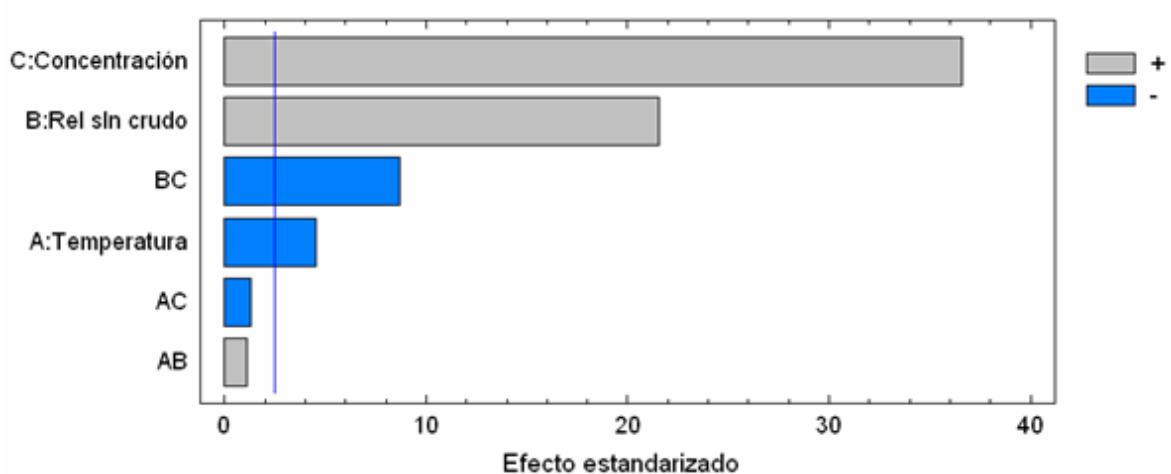
Tabla 6. Mejor ANOVA

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Valor-p
A:Temperatura	1,20467	1	1,20467	0,0041
B:Rel sln/crudo	27,6165	1	27,6165	0
C:Concentración	79,8905	1	79,8905	0
BC	4,46315	1	4,46315	0,0001
Error total	0,5338273	8	0,0667284	
Total	139,011	12		

Fuente: Autor Del Proyecto

El diagrama de pareto permite comparar en forma grafica las magnitudes de los efectos, además de ser un método de apoyo para discriminar los efectos significativos de los no significativos.

Figura 5. Diagrama de Pareto de los efectos estimados

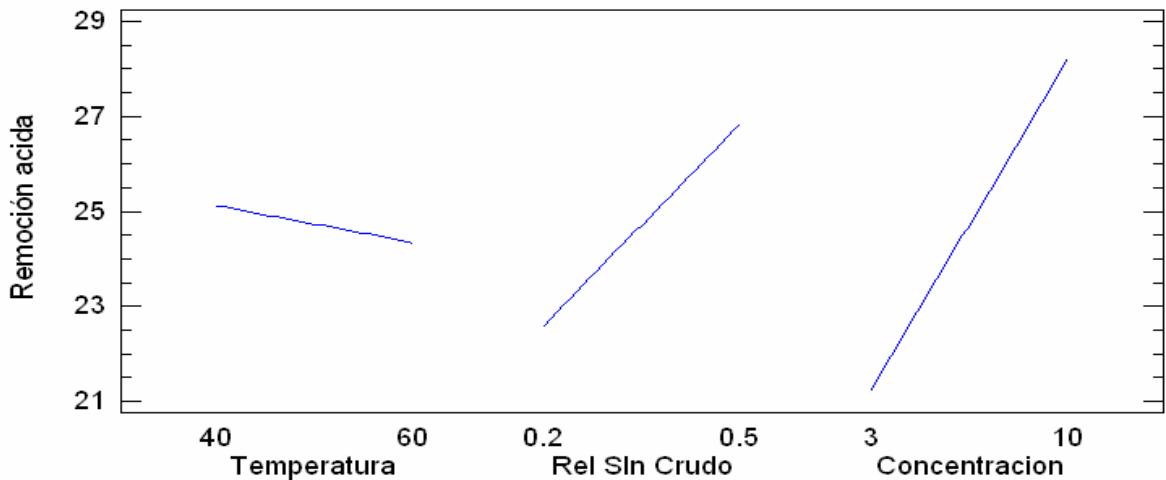


Fuente: Autor Del Proyecto

Según el diagrama de Pareto mostrado en la figura 5, el factor que tiene mayor efecto sobre la variable respuesta es la concentración de la solución extractora, seguido de la relación solución crudo, la interacción BC (Concentración de la solución y relación solución crudo) y la temperatura de extracción. Adicionalmente, se confirma que las demás interacciones dobles y la interacción triple no tienen efecto significativo.

El diagrama de efectos principales (figura 6) indica que la concentración de la solución de extracción es el efecto predominante sobre la remoción ácida del crudo, seguido de la relación solución-crudo, siendo ambos efectos de signo positivo sobre la variable respuesta. Por otra parte, la temperatura es el factor menos influyente de los 3 efectos principales, y su efecto es de signo negativo sobre la variable respuesta.

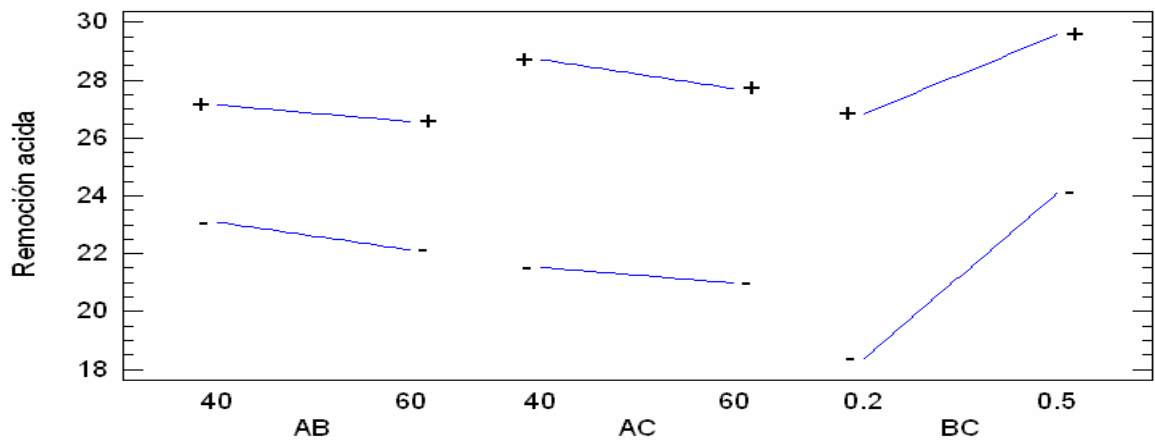
Figura 6. Diagrama de efectos principales



Fuente: Autor Del Proyecto

En el diagrama de interacciones (figura 7) las líneas correspondientes a las interacciones AB y AC son paralelas entre sí, lo cual indica que los efectos de estas interacciones no son significativos. Por otra parte, la interacción entre la relación solución crudo y la concentración es negativa, debido a que el efecto de la primera disminuye con el aumento de la segunda.

Figura 7. Diagrama de interacciones



Fuente: Autor Del Proyecto

3.1.3. Modelo ajustado

La tabla 7 muestra los coeficientes de regresión del modelo ajustado.

Tabla 7. Coeficientes de regresión del modelo ajustado

<i>Coeficiente</i>	<i>Estimado</i>
Constante	12,0803
A:Temperatura	-0,0400582
B:Rel sln crudo	20,2232
C:Concentración	1,65341
BC	-1,42269

Fuente: Autor Del Proyecto

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Remoción acida} = 12,0803 - 0,0400582 \cdot \text{Temperatura} + 20,2232 \cdot \text{Rel Sln Crudo} + 1,65341 \cdot \text{Concentración} - 1,42269 \cdot \text{Rel Sln Crudo} \cdot \text{Concentración}$$

$$R\text{-cuadrado} = 99,743 \%$$

$$R\text{-cuadrado (ajustado por grados de libertad)} = 99,485 \%$$

$$\text{Error estándar estimado} = 0,2440$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,1495$$

El valor R cuadrado indica que el modelo ajustado explica el 99,743% de la variabilidad en la remoción acida. El R cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables, es 99,485%. El error estándar estimado muestra la desviación estándar de los residuales y el error absoluto medio es un promedio del valor de los residuos.

Tabla 8. Resultados estimados del modelo ajustado

<i>Corrida</i>	<i>Valor observado</i>	<i>Valor Ajustado</i>	<i>CL superior 95%</i>	<i>CL inferior 95%</i>
10	18,6034	18,7506	18,2076	19,2936
1	24,4102	24,3033	23,7603	24,8462
9	27,5312	27,4242	26,8813	27,9672
7	29,842	29,9892	29,4462	30,5322
11	18,1171	18,0101	17,4671	18,5531
8	23,7986	23,9458	23,4028	24,4888
12	26,0823	26,2295	25,6865	26,7725
2	29,2845	29,1775	28,6345	29,7205
13	24,4658	24,7288	24,5632	24,8944
3	24,6084	24,7288	24,5632	24,8944
4	24,9477	24,7288	24,5632	24,8944
5	24,7494	24,7288	24,5632	24,8944
6	25,0335	24,7288	24,5632	24,8944

Fuente: Autor Del Proyecto

La tabla 8 contiene los valores de remoción acida generados usando el modelo ajustado. La tabla incluye: 1) el valor observado de remoción acida, 2) el valor predicho de remoción acida usando el modelo ajustado y 3) los limites de confianza para la respuesta media.

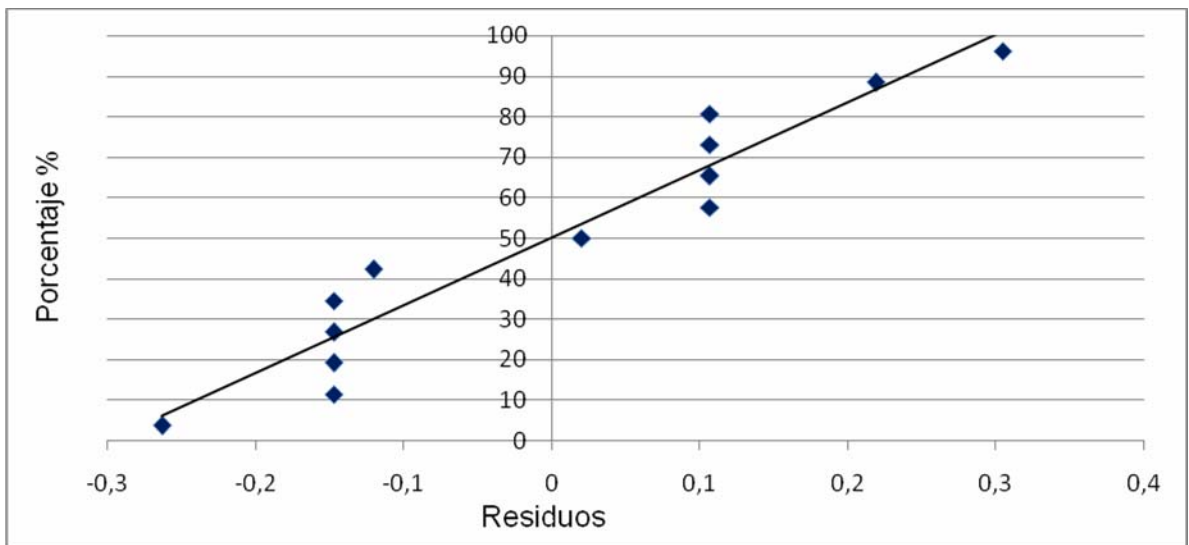
3.1.4. Validez del modelo ajustado

La validez de los resultados obtenidos por un diseño experimental se puede comprobar a través de cumplimiento de tres supuestos:

- 1) Normalidad: Este supuesto puede ser verificado con el análisis de la grafica de distribución normal de los residuos.
- 2) Varianza constante: Este supuesto puede ser verificado con el análisis de la grafica de predichos vs residuos.
- 3) Independencia: Este supuesto puede ser verificado con el análisis de la grafica de residuos vs orden de corrida.

Si los residuos se distribuyen en una tendencia lineal en un grafico de distribución normal, se verifica el supuesto de normalidad (Ver figura 8).

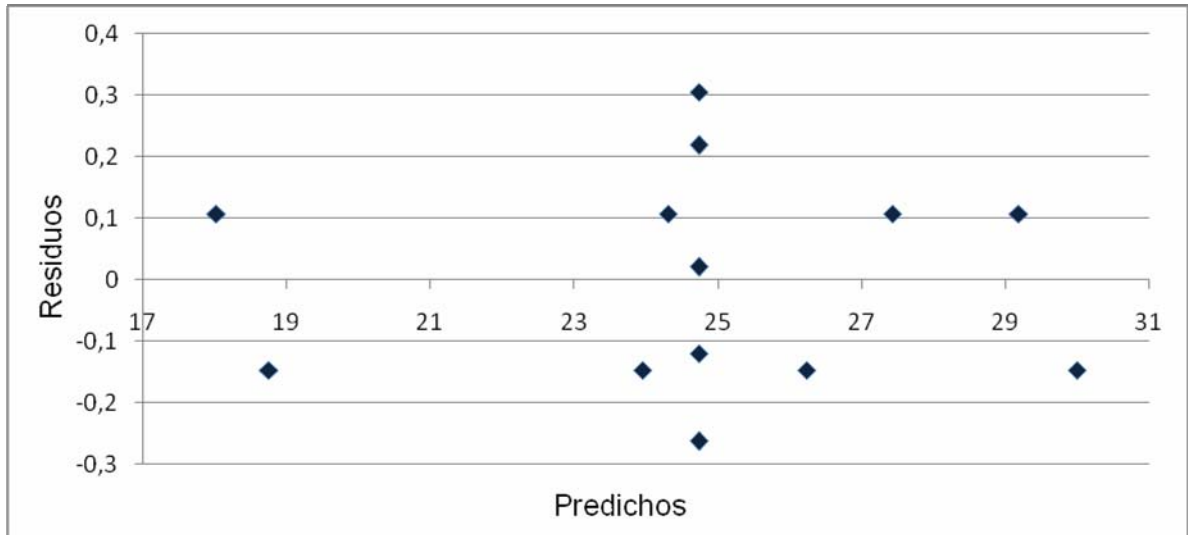
Figura 8. Grafica de distribución normal de los residuos



Fuente: Autor Del Proyecto

Si los residuos se distribuyen uniformemente con respecto a los valores predichos, se verifica el supuesto de varianza constante (Ver figura 9).

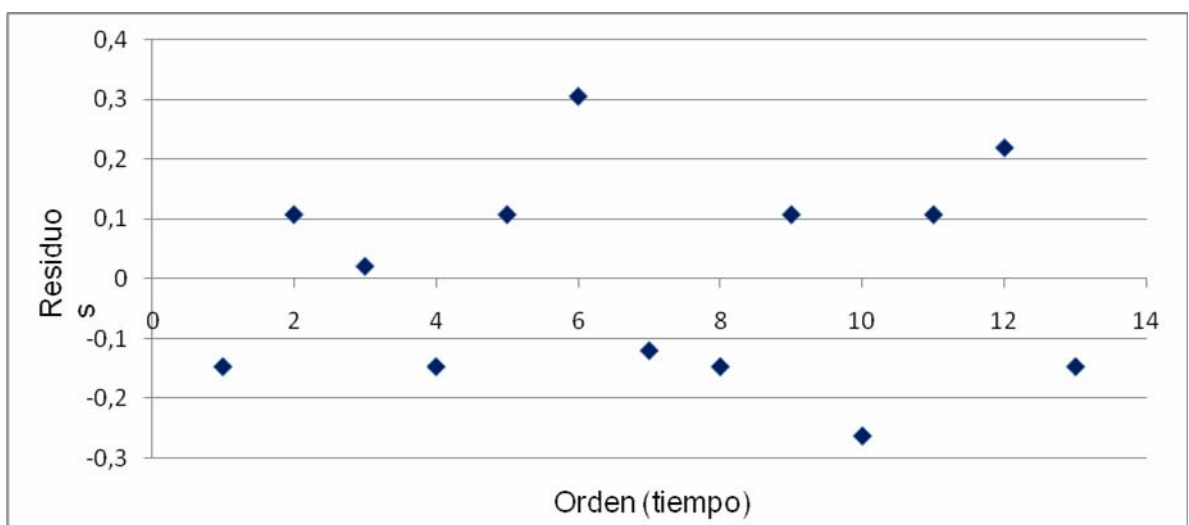
Figura 9. Grafica de predichos vs residuos



Fuente: Autor Del Proyecto

Si los residuos se distribuyen uniformemente con respecto al orden de corrida, se verifica el supuesto de independencia (Ver figura 10).

Figura 10. Gráfica de residuos vs orden de corrida



Fuente: Autor Del Proyecto

3.1.5. Puntos adicionales

Considerando las tendencias, magnitudes y signos de los efectos se evaluaron 2 puntos adicionales a los del diseño experimental. Los aspectos que se tuvieron en cuenta para la selección de los puntos adicionales son las siguientes:

- 1) La temperatura se mantuvo en el nivel bajo (40°C), debido a que este factor tiene un efecto de signo negativo. No se realizaron ensayos con temperaturas inferiores a esta por dos razones: a) la magnitud del efecto es relativamente baja y b) la temperatura de las líneas de transporte en la zona donde el crudo fue muestreado oscila entre 40 y 60 °C. Por tanto, la elección de temperaturas inferiores se reflejaría en la necesidad de refrigerar el crudo, lo cual provocaría inconvenientes en su transporte

- 2) La relación solución extractora – crudo se mantuvo en el nivel alto (0,5), debido a que este factor tiene un efecto significativo de signo positivo. No se realizaron ensayos adicionales con relaciones solución-crudo superiores a esta por dos razones: a) existe una interacción negativa de este factor con el aumento de la concentración y b) el aumento de la cantidad o proporción de solución extractora alimentada al proceso en relación a la cantidad de crudo, comprometería significativamente el flujo de crudo que puede ser procesado en un tiempo dado.

Las condiciones experimentales y los resultados de remoción acida de los ensayos adicionales se muestran en la Tabla H. Los demás parámetros permanecen constantes, tal como están descritos en la metodología de los ensayos de extracción del diseño experimental.

Tabla 9. Parametros de los ensayos adicionales al diseño experimental.

Corrida	Temperatura	Rel. sln/crudo	Conc. Sln.	Remoción acida %
14	40°C	0,5	15%	38,62
15	40°C	0,5	20%	-----

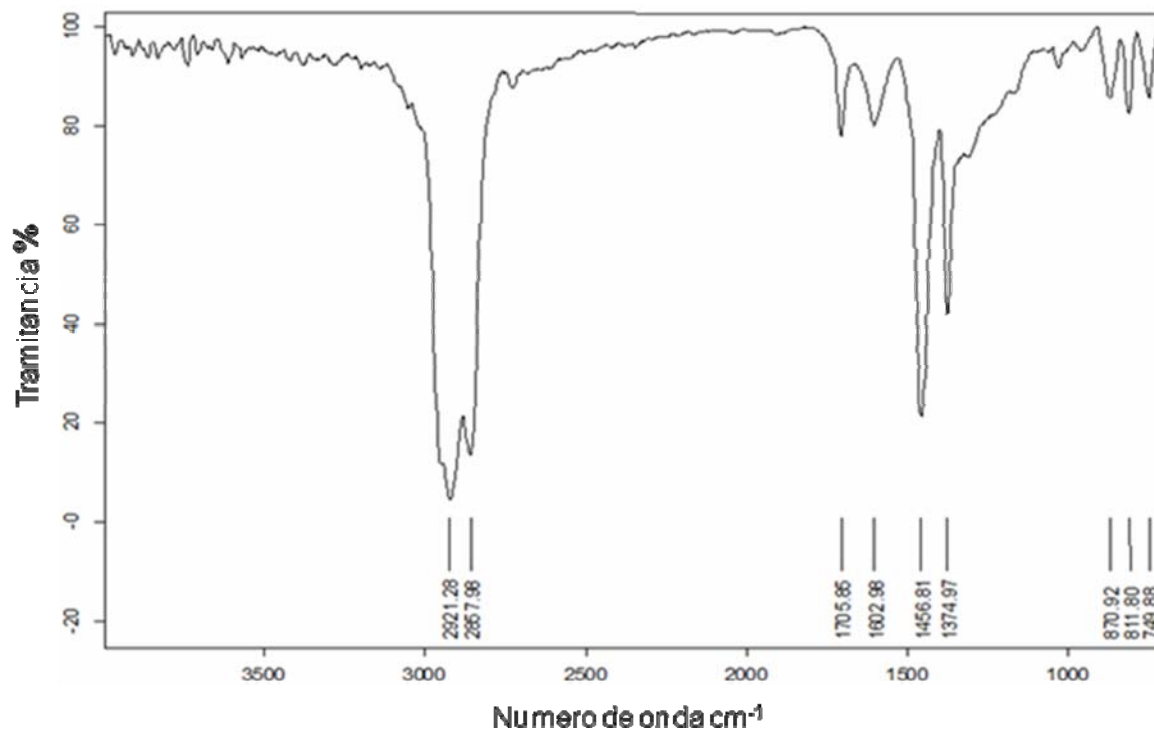
Fuente: Autor Del Proyecto

Tal como se esperaba, el incremento de la concentración de la solución extractora, incrementa la remoción acida en el crudo, obteniendo un porcentaje de remoción del 38,62% para una concentración de la solución extractora del 15%. Por otra parte, el uso de soluciones al 20% conlleva a problemas de separación de las fases y formación de emulsiones muy estables, lo cual hizo imposible la medida del número total acido y la determinación del porcentaje de remoción acida.

3.2. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO.

La figura 11 muestra el espectro de infrarrojo del crudo sin modificaciones o tratamientos, el cual fue obtenido haciendo uso de una celda de reflectancia total atenuada. La interpretación del espectro se muestra a continuación:

Figura 11. Espectro de infrarrojo del crudo sin tratamientos.



Fuente: Autor Del Proyecto

2921 cm^{-1} → Solapamiento de las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétrico de los grupos metilo (-CH₃), metileno (-CH₂) y acetileno (-CH).

2857 cm^{-1} → Solapamiento de las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrico de los grupos metilo (-CH₃), metileno (-CH₂) y acetileno (-CH).

1705 cm^{-1} → Banda producida por la vibración de estiramiento de los grupos carbonilo (-C=O).

1602 cm^{-1} → Banda producida por el estiramiento de anillos aromáticos.

1456 cm⁻¹ → Banda producida por la flexión asimétrica de los grupos metilo y metileno.

1375 cm⁻¹ → Banda producida por la flexión simétrica de los grupos metilo y metileno

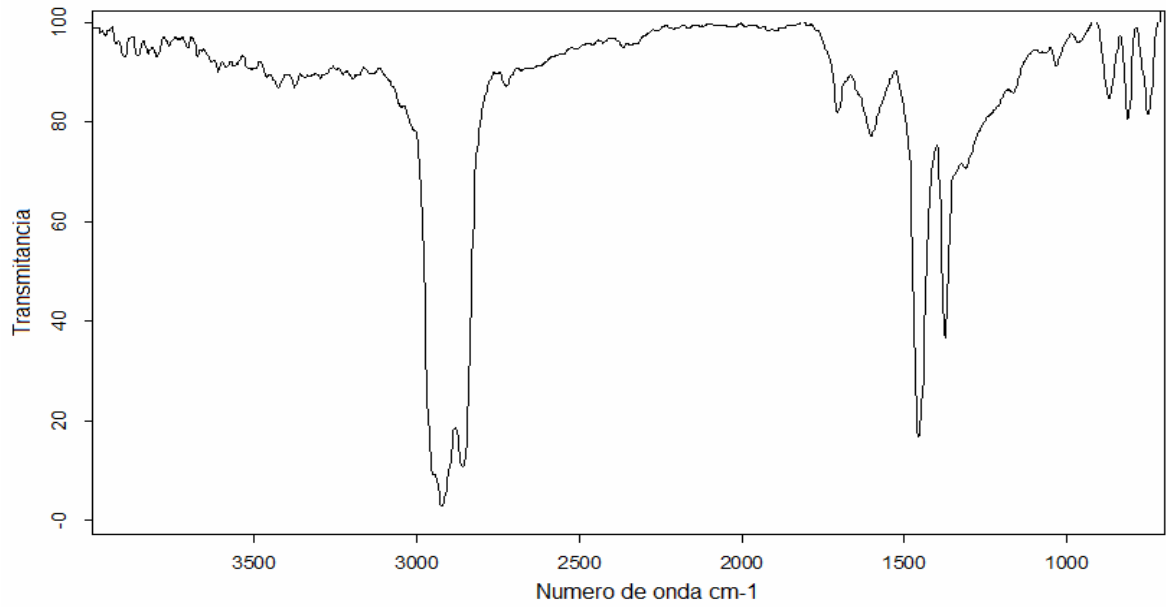
A continuación, se muestra los espectros de infrarrojo de los crudos obtenidos de los procedimientos de extracción presentados en la Tabla 9. Los espectros de la corrida 11 (fig. 12), 7 (fig. 13) y 5 (fig. 14) corresponden respectivamente al mínimo, el máximo y uno de los puntos al centro del diseño experimental, y el espectro de la corrida 14 (fig. 15) corresponde al punto adicional del diseño.

Tabla 10. Condiciones de extracción correspondiente a los infrarrojos de los crudos presentados

Corrida	Temperatura	Rel. sln/crudo	Conc. Sln.	Remoción acida %
11	60°C	0,2	3%	18,1171
7	40°C	0,5	10%	29,8420
5	50°C	0,35	6,50%	24,7494
14	40°C	0,5	15%	38,62

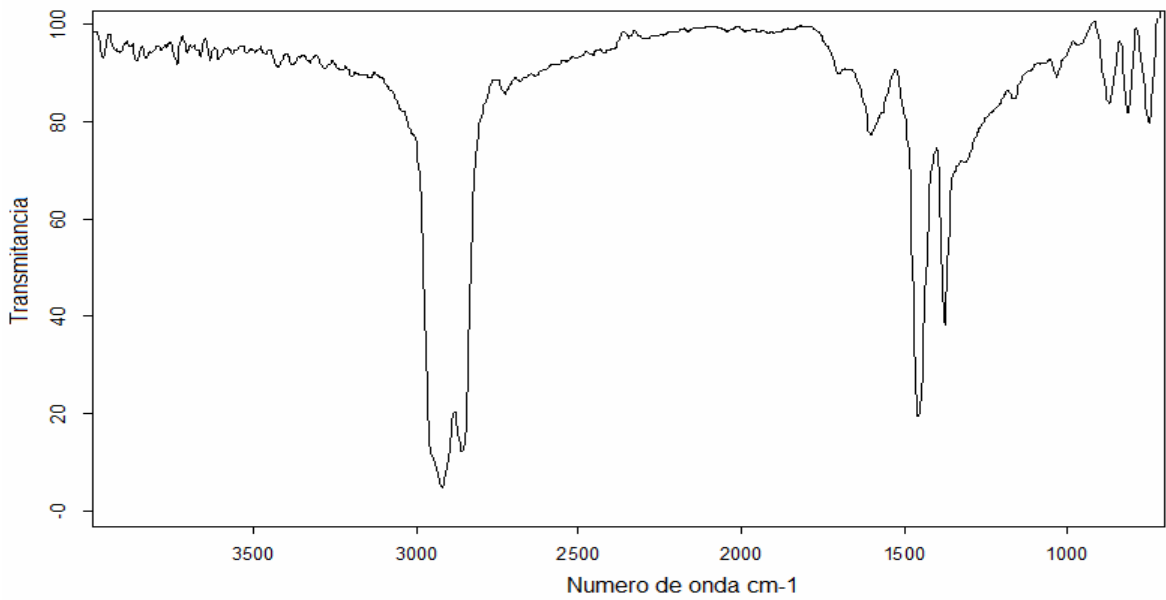
Fuente: Autor Del Proyecto

Figura 12. Espectro de infrarrojo del crudo obtenido de la corrida 11



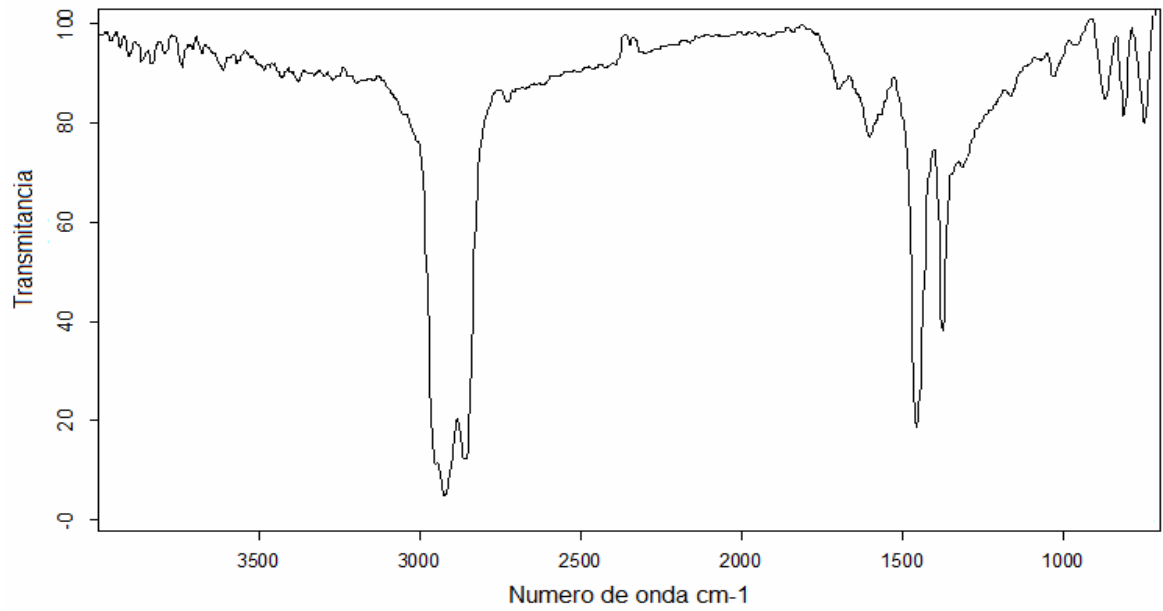
Fuente: Autor Del Proyecto

Figura 13. Espectro de infrarrojo del crudo obtenido de la corrida 7



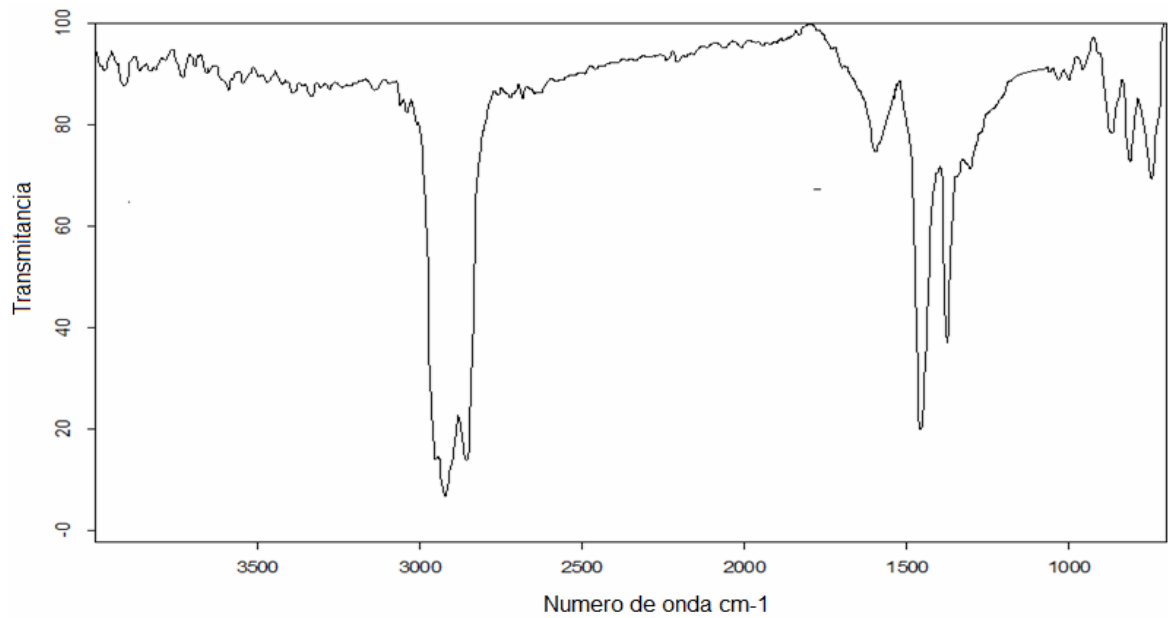
Fuente: Autor Del Proyecto

Figura 14. Espectro de infrarrojo del crudo obtenido de la corrida 5



Fuente: Autor Del Proyecto

Figura 15. Espectro de infrarrojo del crudo obtenido de la corrida 14



Fuente: Autor Del Proyecto

Por comparación de los espectros de infrarrojo se observa que efectivamente entre mayor es el porcentaje de remoción acida, mayor es la disminución de la banda a $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a las vibraciones de los grupos carbonilo de los ácidos nafténicos. Por otra parte, no se puede hacer ningún tipo de correlación cuantitativa entre la disminución de la banda de los grupos ácidos de los infrarrojos con el porcentaje de remoción acida, esto se debe a que no se puede medir el área de estas bandas por falta de resolución con la banda que aparece a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, e inclusive la banda puede solaparse y hacerse imperceptible tal como es el caso del espectro de infrarrojo del crudo obtenido de la corrida 14 (Ver tabla 9 y figura 15).

3.3. RECUPERACIÓN DEL 2-METILIMIDAZOL.

3.3.1. Pruebas de solubilidad.

Según pruebas de solubilidad para el 2-metilimidazol, se obtuvo los siguientes resultados:

Soluble:

- Agua
- Etanol
- Acetona
- Diclorometano

Insoluble:

- Hexano
- Heptano
- Éter de petróleo

3.3.2. Porcentajes de recuperación.

El procedimiento de recuperación por secado, lavado con hexano y recristalizado con una mezcla hexano/acetona del 2-metilimidazol se realizó para los extractos de la corrida 7 (máximo del diseño) y la corrida 14 (punto adicional).

La recuperación para la solución extractora de la corrida 7 fue del 91% de 2-metilimidazol, mientras que para la solución extractora de la corrida 14, la recuperación fue del 88%.

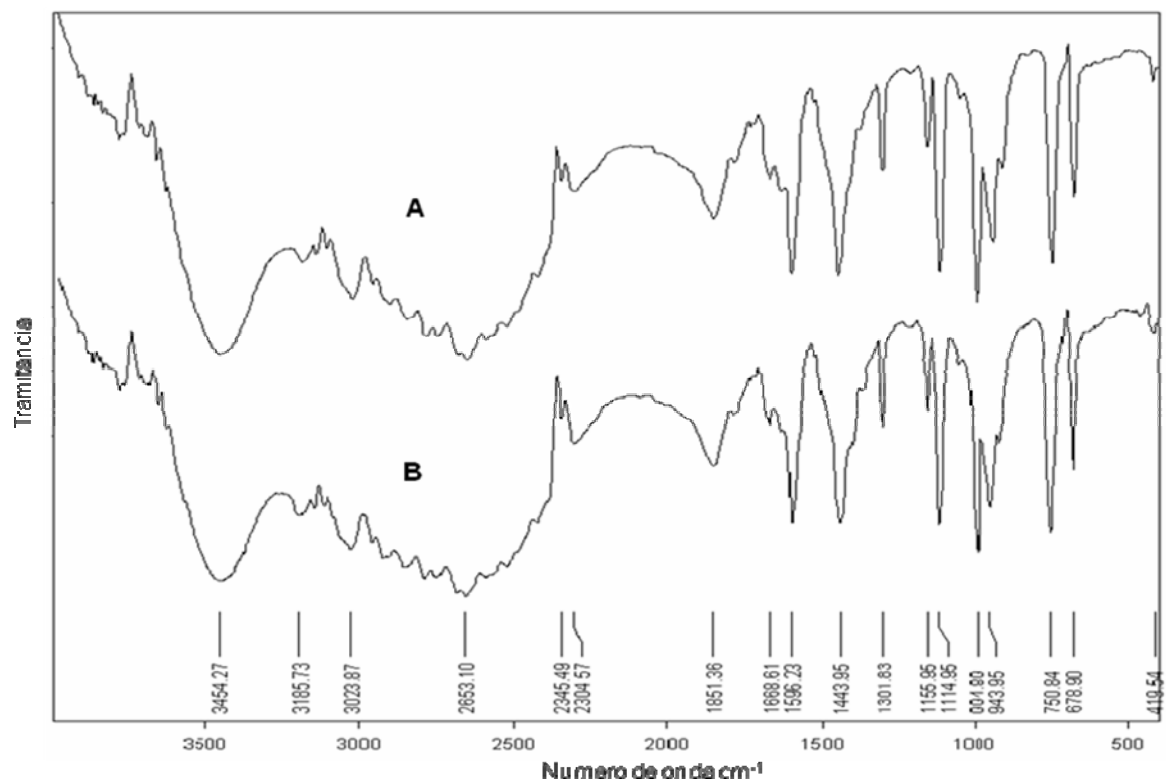
El descenso del porcentaje de recuperación de la base con el aumento de la concentración de la solución extractora sugiere que entre mayor es la concentración de la solución, aumenta la cantidad de 2-metilimidazol que se deposita en el crudo tratado.

La recuperación del 2-metilimidazol no requiere de un considerable grado de pureza para ser reutilizado en el procedimiento de extracción de ácidos nafténicos de crudos, aun así, es importante que base recuperada no contenga ácidos remanentes, para no alimentar el proceso con los compuestos que se desean remover.

3.3.3. Caracterización del 2-metilimidazol recuperado.

3.3.3.1. Infrarrojo.

Figura 16. Espectro de infrarrojo del 2-metilimidazol grado analítico (A) y del 2-metilimidazol recuperado (B).



Fuente: Autor Del Proyecto

La figura 16 muestra los espectros de infrarrojo del 2-metilimidazol grado analítico (A) y del 2-metilimidazol recuperado de la solución de extracción al 15 %p (B). El principal interés en uso de esta técnica es observar si hay diferencias la zona cercana a los 1700 cm⁻¹. La ausencia de bandas adicionales en esta zona indica la ausencia de ácidos nafténicos. Adicionalmente, esta técnica no revela ningún otro

tipo de impureza en la base recuperada, debido al elevado grado de semejanza entre los espectros.

3.3.3.2. Punto de fusión mixto.

La mezcla de la base recuperada con la base analítica funde a una temperatura de 144°C. El punto de fusión obtenido corresponde al punto de fusión del 2-metilimidazol puro. Adicionalmente, el hecho de observar un solo punto de fusión a una temperatura específica y no en un rango, indica nuevamente la ausencia de impurezas en el compuesto recuperado.

4. CONCLUSIONES

Para la región de búsqueda del diseño experimental, los 3 factores evaluados (temperatura, relación solución extractora/crudo y concentración de la solución extractora) tienen un efecto significativamente diferente de cero sobre el porcentaje de remoción acida.

El incremento de la concentración de la solución extractora y relación solución crudo, aumenta el porcentaje de remoción acida, por lo que ambos factores son más efectivos en sus respectivos niveles altos, por otra parte, la temperatura tiene el efecto contrario, es decir, el descenso de esta aumenta el porcentaje de remoción acida, siendo más efectivo este factor en su nivel bajo. Entre los efectos principales, la concentración de la solución extractora tiene el efecto de mayor magnitud, mientras que la temperatura tiene el efecto de menor magnitud sobre la variable respuesta. La interacción entre la concentración de la solución extractora y la relación entre la solución extractora y el crudo es la única que tiene un efecto significativo y de signo negativo.

El mayor porcentaje de remoción acida del crudo para los ensayos de extracción líquido- líquido con soluciones de 2-metilimidazol en etanol realizados, se obtuvo aplicando una temperatura de 40°C, una relación de 0,5 partes de solución extractora por 1 parte de crudo y una concentración de solución extractora del 15%.

El modelo ajustado determinado para predecir el porcentaje de remoción acida para las condiciones descritas en la metodología de este trabajo y la región de búsqueda seleccionada cumple con los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia.

Para el proceso de extracción de ácidos nafténicos de crudos pesados, desarrollado en este trabajo, existe una correlación entre el porcentaje de remoción acida de un crudo y la intensidad de la banda a $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ de su espectro de infrarrojo, es decir, entre mayor sea el porcentaje de remoción acida, habrá una mayor reducción de la banda de infrarrojo correspondiente a las vibraciones de los grupos carbonilo de los ácidos nafténicos. Sin embargo, no es posible establecer la relación de estas dos medidas en forma cuantitativa, debido a que no se puede medir el área de la banda de infrarrojo por falta de resolución con la banda que aparece a 1600 cm^{-1} .

El 2-metilimidazol puede ser recuperado de la solución extractora con un porcentaje de recuperación aproximadamente del 90%, por lavado con hexano y recristalización con una mezcla hexano/acetona. Ni el espectro de infrarrojo, ni el punto de fusión mixto revelan la presencia de impurezas en la base recuperada.

RECOMENDACIONES

Determinar y comparar la corrosividad del crudo antes y después del procedimiento de extracción líquido- líquido con soluciones de 2-metilimidazol en etanol, por pérdida de peso de cupones o probetas metálicas expuestos a condiciones establecidas por la norma ASTM para dicho ensayo.

Determinar si el 2-metilimidazol que permanece remanente en el crudo después del procedimiento de extracción, tiene alguna influencia sobre la corrosividad del crudo, es decir, establecer si este compuesto actúa como un agente corrosivo o actúa como un inhibidor de corrosión bajo las condiciones de refinación del crudo.

Determinar la distribución de pesos moleculares de los ácidos nafténicos presentes en el crudo antes y después del procedimiento de extracción, ya que una elevada concentración de ácidos nafténicos de alto peso molecular en relación a los de bajo peso, supondría mejores resultados de remoción acida para otros crudos con altas concentraciones de ácidos nafténicos de bajo peso molecular, debido a que estos últimos son mas polares, reactivos y corrosivos.

Determinar la magnitud y la dirección del efecto de otros factores para el procedimiento de remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados, por extracción líquido- líquido, tales como el tipo, el tiempo y la velocidad de agitación, y la temperatura y el tiempo de la separación de las fases.

REFERENCIAS

- [1] Sartori G., Savage W., Ballinger B., Dalrymple D. Process for extraction of naphthenic acids from crudes. US6281328B1 (2001)
- [2] Greaney M., Method for reducing the naphthenic acid content of crude oil and its fractions. US6627069B2 (2003)
- [3] Pinho A., Cauby R., Cardoso J., Marques E., Mello P. Process for reducing the naphthenic acidity of petroleum oils or their fractions. US7507329B2 (2009)
- [4] Blum S., Sartori G., Savage W., Gorbaty M., Ballinger B., Anderson M. Process for decreasing the acid content and corrosivity crudes. US6679987B1 (2004)
- [5] Messer B., Tarlenton B., Beaton M. Compositions, configurations and methods of reducing naphthenic acid corrosivity. US0164137A1 (2009)
- [6] Huang M., Zhao S., Li P., Huisingh D. Removal of naphthenic acid by microwave. Journal of Cleaner Production 14 (2006) 736-739
- [7] Wang Y., Chu Z., Qiu B., Liu C., Zhang Y. Removal of naphthenic acids from a vacuum fraction oil with an ammonia solution of ethylene glycol. Fuel 85 (2006) 2489–2493
- [8] Gaikar V., Maiti D. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. Reactive & Functional Polymers 31 (1996) 155-164

- [9] Zhang A., Ma Q., Wang K., Liu X., Shuler P., Tang Y. Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 103–109.
- [10] Shi L., Shen B., Wang G. Removal of Naphthenic Acids from Beijiang Crude Oil by Forming Ionic Liquids. *Energy & Fuels* 22 (2008) 4177–4181
- [11] Zeilanov E., Abbasov V., Alieva L. Petroleum acids and corrosion. *Petroleum chemistry* 49 (2009) 185-192
- [12] Deyab M., Abo H., Eissa E.,Taman A. Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosionfor carbón steel and the inhibitive effect by some ethoxilated fatty acids. *Electrochimica acta* 52 (2007) 8105-8110
- [13] Pabón C., Peña D. Determinación de la corrosividad por acido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B en condiciones fludinamicas mediante gravimetría. UIS, Escuela de ing. Metalurgica (2008).
- [14] Wang Y., Sun X., Liu Y., Liu C. removal of naphthenic acids from a diesel fuel by esterification. *Energy & Fuels* 21 (2001) 941-943
- [15] Laredo G., López C., Álvarez R., Cano José. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. *Fuel* 83 (2004) 1689-1695.
- [16] Wu X., Jing H., Zheng Y., Yao Z., Ke W. Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. *Wear* 256(2004)133-144.
- [17] Yépez O. On the chemical reaction between carboxylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid. *Fuel* 86 (2007) 1162-1168.

- [18] Laredo G., López C., Álvarez R., Castillo J., Cano J. Identification of naphthenic acids and other corrosivity-related characteristics in crude oil and vacuum gas oils from a Mexican refinery. *Energy & Fuels* 2004, 18, 1687-1694.
- [19] Qu D., Zheng Y., Jing H., Yao Z., Kesdg W. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. *Corrosion science* 48 (2006) 1960-1985.
- [20] Yépez O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel* 84 (2005) 97-104
- [21] Barrow M., Headley J., Peru K., Derrick P. Data visualization for the characterization of naphthenic acids within petroleum samples. *Energy & fuels* 23 (2009) 2592-2599
- [22] Ding L., Rahami P., Hawkins R., Bhatt S., Shi Y. Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts. *Applied Catalysis A: General* 371 (2009) 121-130.
- [23] Mohamed M., Sorbie K. Naphthenic acid extraction and characterization from naphthenate field deposits and crude oils using ESMS and APCI-MS. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 349 (2009) 1–18
- [24] Saab J., Mokbel I., Razzouk A., Ainous N., Zydowicz N. Quantitative extraction procedure of naphthenic acids contained in crude oils. characterization with different spectroscopic methods. *Energy and fuels* 19 (2005) 525-531.