

EVALUACIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE FRACCIONES PESADAS DE
ÁCIDOS NAFTÉNICOS

MIGUEL ÁNGEL CRUZ CORREA
JUAN JOSÉ COLMENARES NÚÑEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2014

EVALUACIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE FRACCIONES PESADAS DE
ÁCIDOS NAFTÉNICOS

MIGUEL ÁNGEL CRUZ CORREA
JUAN JOSÉ COLMENARES NÚÑEZ

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR
DIONISIO LAVERDE C.
INGENIERO QUÍMICO, PH.D

CODIRECTOR
CARLOS A. MEJIA MIRANDA
INGENIERO QUÍMICO, M.SC

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2014

DEDICATORIA

A mis padres que me enseñaron que la fe nace del trabajo, sin su inmenso apoyo no hubiera alcanzado esta meta.

A Jennifer Niño, mi compañera de la vida, con quien vivimos alegrías y superamos dificultades, ella fue la gestora de muchos cambios positivos en mi vida.

A mis amigos Michael, Daniel, Andrea, Leidi y Diana, por haber compartido conmigo esta etapa de mi vida y por brindarme tan bonita hermandad.

Miguel Ángel Cruz Correa

DEDICATORIA

A Dios y su voluntad de concederme una hermosa familia quienes son mi amor y mi corazón...

A Juan y María, quienes gracias a su sabiduría, esfuerzo, sacrificio, apoyo y todo ese amor que han ayudado en mi madurez y consecución de cada momento feliz y objetivo propuesto, a ustedes mis queridos padres...

A mis hermanitos y sobrinos por la palabra, la sonrisa, la picardía, el abrazo, la buena energía que me ayuda a progresar cada día más...

A los hermanos que Dios me dejó escoger: “mis amigos” que de una u otra manera han colaborado en el forjar de una persona más completa al pasar del tiempo...

A mi MAMÁ RITA y JUAN JOSE, porque sé que me guían y me cuidan en cada instante...

A las personas que estuvieron conmigo en las caídas, en los errores y en las decepciones, porque de ello aprendí mucho más.

Juan José Colmenares Núñez

AGRADECIMIENTOS

Éste trabajo de investigación fue posible gracias a la colaboración y apoyo de muchas personas; queremos expresar nuestros agradecimientos a:

La Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander y a los docentes que nos han transmitido sus conocimientos y sólidos fundamentos ingenieriles.

Al Ph.D Dionisio Laverde, por aceptarnos para realizar éste proyecto bajo su dirección.

Al M.Sc Carlos A. Mejía, por su gestión, paciencia e inmensa colaboración en el buen desarrollo experimental del proyecto.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, por las sugerencias, disponibilidad y amabilidad durante nuestra estadía en la investigación, donde se obtuvo todo el soporte profesional y logístico para alcanzar los objetivos perseguidos.

A nuestras familias y amigos por el apoyo en todo momento, por su comprensión, ayuda y cariño. Y a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron para que éste proyecto se hiciera realidad, muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	17
1. OBJETIVOS	19
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. MARCO TEÓRICO.....	20
2.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS.....	20
2.1.1 Clasificación de los crudos	21
2.1.2 Corrosión en refinación de crudos ácidos.....	22
2.2 ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	23
2.3 CORROSIÓN NAFTÉNICA	24
2.3.1 Morfología de la corrosión por ácidos nafténicos	25
2.3.2 Áreas afectadas por corrosión de ácidos nafténicos.....	26
3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
3.1 MATERIALES.....	28
3.1.1 Cortes de destilación	28
3.1.2 Cupones de acero al carbono.....	29
3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	29
3.2.1 Extracción L-L y caracterización de ácidos nafténicos.	29
3.2.2 Identificación de extractos ácidos por espectroscopia infrarroja.....	30
3.2.3 Caracterización de los cupones de acero por la técnica de espectroscopía de emisión óptica	31
3.2.4 Pruebas de corrosión.....	32
3.2.5 Titulación potenciométrica	33
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	35
4.1 IDENTIFICACIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE FRACCIONES PESADAS DE DESTILACIÓN.....	35

<i>4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO ENSAYO POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA.....</i>	<i>36</i>
<i>4.3 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA.....</i>	<i>37</i>
<i>4.4 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO AISI-SAE 1005 POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....</i>	<i>38</i>
<i>CONCLUSIONES.....</i>	<i>40</i>
<i>BIBLIOGRAFIA.....</i>	<i>45</i>
<i>ANEXOS</i>	<i>49</i>

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los crudos por densidad y por viscosidad.	22
Tabla 2. Bandas características de mezcla comercial de ácidos nafténicos.	30
Tabla 3. Composición del acero AISI-SAE 1005, ensayo de chispa.	37
Tabla 4. Numero de ácido de los medios corrosivos (TAN).	37
Tabla 5. Unidades y constantes para calcular la velocidad de corrosión.	38
Tabla 6. Velocidades de corrosión a una temperatura de 350°C.	39

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Representación esquemática de la destilación atmosférica y de vacío del petróleo</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2. Estructura molecular general de ácidos nafténicos.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3. Aspecto de la corrosión en tuberías sobre régimen turbulento.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4. Aspecto de la corrosión en los componentes internos de la torre del proceso.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 5. Áreas susceptibles a la corrosión por ácidos nafténicos en las unidades de refinación.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 6. Cupón para ensayo de corrosión.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 7. Espectro Infrarrojo de una mezcla comercial de ácidos nafténicos.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 8. Autoclave con control de temperatura.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 9. Estiramiento del grupo carbonilo C=O de los extractos ácidos.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 10. Vibración por tensión del grupo hidroxilo OH de los extractos ácidos. .</i>	<i>36</i>

LISTA DE ANEXOS

<i>Anexo A. Estructura de los ácidos nafténicos.</i>	<i>49</i>
---	-----------

RESUMEN

TÍTULO:

EVALUACIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE FRACCIONES PESADAS DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS*

AUTORES:

CRUZ Correa Miguel Ángel
COLMENARES Núñez Juan José.**

PALABRAS CLAVES:

Corrosión a alta temperatura, ácidos nafténicos, Acero AISI-SAE.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se evaluó la reactividad de los ácidos nafténicos de tres fracciones de destilación, sobre la corrosión de un acero al carbono AISI-SAE 1005. Se realizó la extracción de los ácidos nafténicos de las fracciones de gasóleo atmosférico, gasóleo liviano y pesado de vacío de un crudo, mediante extracción con solventes. Posteriormente, se prepararon soluciones sintéticas utilizando aceite mineral y se realizaron ensayos de corrosión a 350°C y 12 de horas de exposición, esto se debe a que las fracciones extraídas de ácidos nafténicos provienen del proceso de refinación en el corte de gasóleo atmosférico y gasóleos de vacío a temperaturas de 315-370°C y 370-415°C respectivamente y tiempo en el cual se registran las máximas velocidades de corrosión.

El análisis superficial se ejecutó siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G-1. Los resultados evidencian una variación en la corrosividad de los ácidos nafténicos, que depende del tipo de fracción ácida, reduciéndose la reactividad de los ácidos con el incremento de la temperatura de destilación. Este comportamiento se puede atribuir a la baja corrosividad de las moléculas de ácidos nafténicos presentes en las fracciones más pesadas. Los resultados obtenidos evidencian que la magnitud del Número de Acidez Total, TAN, no siempre se relaciona proporcionalmente con la corrosividad de los crudos y las fracciones.

* Trabajo de grado.

** Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director. Ph.D. Dionisio Laverde C. Codirector. M.Sc. Carlos A. Mejía Miranda.

ABSTRACT

TITLE:

EVALUATION OF HEAVY FRACTIONS CORROSIVITY OF NAPHTHENIC. *

AUTHORS:

CRUZ Correa Miguel Ángel
COLMENARES Núñez Juan José. **

KEYWORDS:

High Temperature Corrosion, Naphthenic Acid, AISI-SAE Steel.

DESCRIPTION:

In this work the reactivity of naphthenic acids of distillation three fractions were evaluated; on the corrosion of carbon steel AISI -SAE 1005. Removal of naphthenic acids from atmospheric gas oil fractions, light and heavy gas oil vacuum a crude oil, through solvent extraction was performed. Later synthetic solutions were prepared using mineral oil, and corrosion tests were performed at 350 °C and 12 hours of exposure, this is because the naphthenic acids fractions come from the refining process in cutting gasoil atmospheric and gasoil vacuum of 315-370 ° C and 370-415 ° C respectively and time in which the maximum corrosion rate recorded was used.

Surface analysis was carried out following the guidelines of ASTM G-1. The results showed a variation in the corrosivity of naphthenic acids, depend of the acid fraction, reducing the reactivity of the acid with the increasing the distillation temperature. This behavior can be attributed to the low corrosivity of naphthenic acid molecules present in the heavier fractions. The results evidence that the magnitude of Total Acid Number, TAN, not always related proportionally to the corrosivity of crude oils and fractions.

* Research Work.

** Universidad Industrial de Santander Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Chemistry Engineering. Directress. Ph.D. Dionisio Laverde C. Codirectress. M.Sc Carlos A. Mejía Miranda.

INTRODUCCIÓN

Los crudos de oportunidad son los que se venden con un descuento (en relación con un crudo de referencia) debido a sus propiedades fisicoquímicas y/o a la alta concentración de contaminantes que generan problemas durante el procesamiento. Entre los crudos de oportunidad se encuentra los crudos de alta acidez, los cuales contienen un Número Total Ácido, TAN, mayor a 1. Hay muchos problemas potenciales asociados con el procesamiento de los crudos ácidos. Para gestionar adecuadamente el riesgo potencial de incrementar la participación de los crudos ácidos en la mezclas de refinación, se debe considerar el impacto que el crudo tendrá en la fiabilidad y las operaciones debido a la corrosión en las regiones de alta temperatura [1]. Un adecuado manejo de los crudos de alta acidez puede generar márgenes de refinación mayores con relación al procesamiento de crudos convencionales.

Altos contenidos de ácidos nafténicos en un crudo causan problemas de corrosión en las unidades de refinación, ensuciamiento en las unidades de separación y una baja calidad de los destilados medios. La industria del petróleo busca alternativas para medir la magnitud de ese problema, con el fin de encontrar soluciones que faciliten el procesamiento de este tipo de crudos. El fenómeno de corrosión nafténica se manifiesta en forma de picaduras, ranuras de filo liso. Entre las alternativas utilizadas para el procesamiento de crudos de alta acidez se incluyen mezclarlos con otros no tan ácidos (blending), construir estructuras en metales resistentes al fenómeno, o utilizar aditivos que inhiban su acción [2].

El desarrollo de los crudos pesados y extrapesados tomó importancia a finales del siglo pasado y se ha acelerado particularmente en los últimos cuatro años con el resurgimiento en la escena mundial de las grandes reservas de Venezuela y Canadá. Estas formas de petróleo están denominadas como no convencionales debido a su alto costo de refinamiento. En el mundo hay más depósitos de crudos

no convencionales. Solamente entre Canadá y Venezuela poseen depósitos de 3,6 billones de barriles, dos veces más que los depósitos convencionales en todo el mundo [3]. Estos crudos no convencionales son una importante reserva mundial y serán fundamentales para continuar impulsando la industria petrolera en Colombia y en el mundo, lo que a su vez implica mayores recursos hidrocarburíferos para mantener la seguridad energética de los países [4]. Disponer de información para establecer el potencial corrosivo de un crudo a través de su grado de acidez le permite a la industria del petróleo tomar decisiones acertadas, trabajando con todas las variables que interactúan durante el proceso de refinación y así asegurar la integridad de sus instalaciones y definir alternativas de comercialización.

La corrosión por ácidos nafténicos empieza a presentarse a temperaturas superiores a 220⁰C [5]. Por lo tanto, la selección de materiales resistentes a la corrosión por ácidos nafténicos es un tema de investigación realmente necesario y urgente para afrontar el incremento a mediano plazo de su participación en las mezclas que ingresan a las refinerías. Estos materiales deben permitir que los equipos operen en ambientes más agresivos, aumentando su eficiencia térmica y tiempo de vida útil. En esta investigación se evaluó la corrosividad de tres fracciones pesadas de ácidos nafténicos, correspondientes a los cortes de destilación gasóleo atmosférico, gasóleo liviano de vacío y gasóleo pesado de vacío. Se realizó la extracción de las fracciones ácidas de dos crudos utilizando un método de extracción con solventes. Posteriormente, se prepararon soluciones sintéticas utilizando aceite mineral para evaluar la corrosividad de los ácidos nafténicos sin la interacción con otras especies contaminantes como los compuestos de azufre. Los ensayos de corrosión se realizaron en una autoclave a 350 °C, siendo ésta una temperatura cercana a la temperatura del crudo en las líneas de transferencia hacia las unidades de destilación, en donde la corrosión por ácidos nafténicos es mayor.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la corrosividad sobre el acero al carbono AISI-SAE 1005 de fracciones pesadas de destilación de ácidos nafténicos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Extraer los ácidos nafténicos de las fracciones de destilación pesadas de crudos (gasóleo atmosférico, gasóleo liviano de vacío y gasóleo pesado de vacío).

Evaluar la corrosividad a 350°C de soluciones sintéticas preparadas con las fracciones ácidas extraídas de cortes pesados de destilación de crudos.

Determinar la tendencia corrosiva de los ácidos nafténicos extraídos de las fracciones pesadas de destilación en un acero al carbono.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS

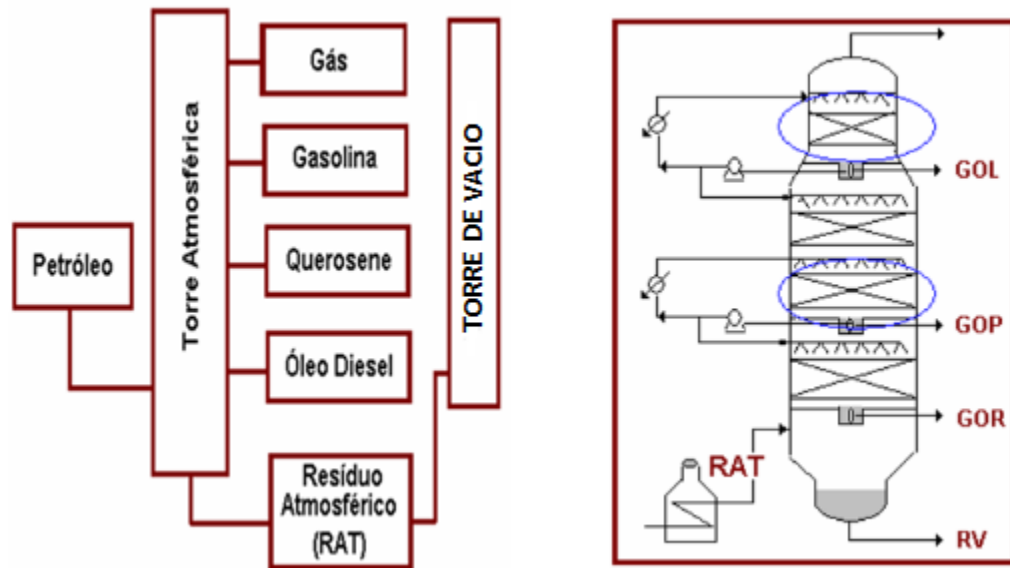
El crudo es una mezcla compleja de compuestos químicos orgánicos llamados hidrocarburos, estos contienen ciertas impurezas, tanto solubles como insolubles. Entre las solubles se encuentran los metales pesados, azufre y sus compuestos, nitrógeno, oxígeno y ácidos orgánicos, entre otras; en cuanto a las insolubles, se encuentran sales inorgánicas, agua y sedimentos. La diversidad de las mezclas de hidrocarburos y la variación en la combinación de los compuestos químicos, determinan la apariencia, consistencia y tipo de crudo. El tipo de mezcla está principalmente determinada por la naturaleza geológica de la formación, la cual determina el origen de la materia orgánica y las condiciones de presión, temperatura y tiempo de formación [5,6].

El petróleo posee un alto valor comercial después de pasar por el proceso de refinación, siendo la destilación primaria la primera etapa de ese proceso, en la cual son extraídas las fracciones que dan origen a la gasolina, diesel, naftas, solventes y querosenos, además, parte de gas licuado de petróleo (GLP), conocido como el gas de cocina. El residuo de esa destilación es procesado por destilación al vacío, de la cual es extraído más diesel y fracciones de un producto pesado llamado gasóleo, destinado a producción de lubricantes o a un procesamiento de craqueo catalítico cuyos productos son GLP, gasolina y diesel.

Las figura 1 representan esquemas del procesamiento de petróleo por destilación atmosférica y destilación al vacío, las fracciones más livianas son reconocidas en forma gaseosa en el tope de la torre de fraccionamiento atmosférico y las fracciones intermedias condensan en el medio de la torre. Una fracción pesada de alto punto de ebullición no llega a evaporar y es retirada de la base de la torre de

fraccionamiento (residuo atmosférico-RAT) como puede ser visualizado en la figura 1 [7].

Figura 1. Representación esquemática de la destilación atmosférica y de vacío del petróleo



Fuente: VAZ DE CAMPOS, María. 2005 [7].

La fracción residual de la torre de fraccionamiento atmosférico RAT es rica en compuestos pesados y es fraccionada al vacío, permitiendo la separación en otras fracciones entre ellas, los gasóleos del proceso (gasóleo liviano – GOL, gasóleo pesado – GOP y gasóleo residual – GOR). La figura 2 presenta el esquema de una torre de destilación al vacío para el RAT [7].

2.1.1 Clasificación de los crudos

La industria del petróleo utiliza una medida de clasificación de crudos de acuerdo con su densidad, en grados API (American Petroleum Institute). Esta medida es inversamente proporcional a la densidad del petróleo, a más grados API el petróleo es más liviano y fluye mejor. El pesado se ubica entre los 22,3 y los 10

grados API, mientras que el ligero está por encima de los 30 grados API; los crudos medios son los que están en el intervalo entre los dos anteriores.

Partiendo de las propiedades físicas y químicas se determina las diversas formas para la clasificación del crudo; según API, los crudos se clasifican de acuerdo a su gravedad API, que se evalúa mediante la norma ASTM D-287 [8], expresada de la siguiente manera:

$$API = \frac{141.5}{\frac{sg^{15^{\circ}C}}{sg^{15^{\circ}C}}} - 131.5 \quad (1)$$

Donde $sg^{15^{\circ}C/15^{\circ}C}$ es la densidad de la muestra de crudo a $15^{\circ}C$ dividida entre la densidad del agua a la misma temperatura. Una comparación de las viscosidades y gravedad API entre los diferentes crudos se indica en la Tabla 1 en donde se observa que los crudos pesados contienen una viscosidad entre 100 a 10000 cP y gravedad API <20.

Tabla 1. Clasificación de los crudos por densidad y por viscosidad.

Tipo de petróleo	Gravedad API	Viscosidad cP
Crudo liviano	20-35	10-100
Crudo Pesado	10-20	100-10000
Crudo Extrapesado	5-10	10000-100000

Fuente: Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method) [8].

2.1.2 Corrosión en refinación de crudos ácidos

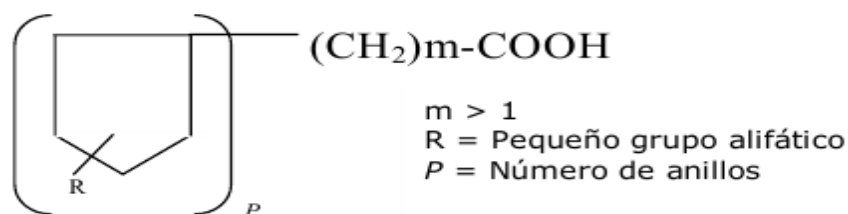
El petróleo no viene solo, puede contener hasta tres mil clases diferentes de ácidos. Los ácidos son sustancias corrosivas que afectan las estructuras que los contienen, procesan o transportan. Su capacidad destructiva va desde un pequeño desgaste hasta pérdida total por ruptura.

Existe una metodología para medir esta acidez, el TAN (Total Acid Number) [2], y se expresa como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo [mg KOH/g]. Si la cifra es mayor que 0.5 el afectado debe cuidar sus instalaciones, pues la corrosión por ácido impacta directamente la integridad de la infraestructura de refinación. La acidez generalmente se registra en equipos que manejan temperaturas entre 220 - 400 °C y están sujetos a altas velocidades o turbulencias como bombas centrífugas y líneas de transferencia de hornos [5,9]. La presencia de ácidos nafténicos en petróleo y sus derivados promueve la aparición de una forma típica de ataque llamado corrosión nafténica. Estos ácidos se encuentran en los crudos en concentraciones relativamente pequeñas y por su relativo alto peso molecular tienden a concentrarse hacia los cortes más pesados en las unidades de destilación (gasóleo pesado atmosférico; gasóleo liviano y pesado de vacío). Mismas que serán analizadas durante la experimentación [9].

2.2 ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Son conocidos por ácidos nafténicos, mezclas de ácidos carboxílicos derivados de hidrocarbonatos alquil-cicloparafínicos con fórmula molecular $C_nH_{2n+z}O_2$, donde n indica el número de carbón y z es cero o un entero negativo que representa la deficiencia de hidrógeno por la formación de los anillos. Dividiendo el valor de z en 2 se obtiene el número anillos en el compuesto [10]. Los ácidos con bajo peso molecular son los más agresivos. En la Figura 2 se presentan la estructura clásica general de los ácidos nafténicos.

Figura 2. Estructura molecular general de ácidos nafténicos.



Fuente: MEJÍA, Carlos. 2009 [5].

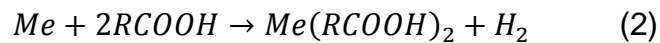
2.3 CORROSIÓN NAFTÉNICA

Los crudos con TAN mayor o igual a 0,5 mg de KOH / g muestra condiciones suficientes para el inicio del proceso de corrosión. La corrosión nafténica se presenta con tasas muy elevadas en puntos específicos del sistema, donde se conjugan una serie de factores coadyudantes, por ejemplo:

- Un alto valor de TAN.
- Bajas concentraciones de azufre. Este elemento, presente en el crudo, forma una capa protectora pasivante natural de sulfuro de hierro II (FeS). Hay limitaciones, si la concentración de azufre es alta (algunos autores hablan de límites de 1,5% w/w) comienza a ocurrir el fenómeno de sulfidación o corrosión por azufre a alta temperatura y, normalmente, las metalurgias adecuadas para resistir sulfidación no son las mismas para corrosión nafténica.
- Altas temperaturas: de 220 a 400 °C
- Altas velocidades: el gradiente de velocidades que se establece entre el seno del fluido y las proximidades de un elemento fijo (una pared de cañería, por ejemplo), se traduce en un esfuerzo de corte llamado shear stress, sobre el elemento. Si éste está recubierto por una capa protectora pasivante de SFe y el esfuerzo de corte es suficientemente grande, la capa protectora es removida y deja al metal expuesto para un nuevo ataque. Las líneas de transferencias de hornos, donde las velocidades son muy altas y el flujo es bifásico, requieren particular atención.

- Cambios de dirección del fluido: ocurre el mismo fenómeno de altos esfuerzos de corte sobre la superficie del metal [11].

En la corrosión por ácidos nafténicos se produce una reacción química entre el ácido y el metal. El producto de esta reacción es un naftenato metálico e hidrógeno. Los mecanismos de esta reacción no están definidos claramente, lo que dificulta el estudio de la corrosión por ácidos nafténicos; sin embargo, si se conoce con certeza que el naftenato es de la forma $Me(RCOO)_2$, siendo Me el metal que reacciona con el ácido [12].

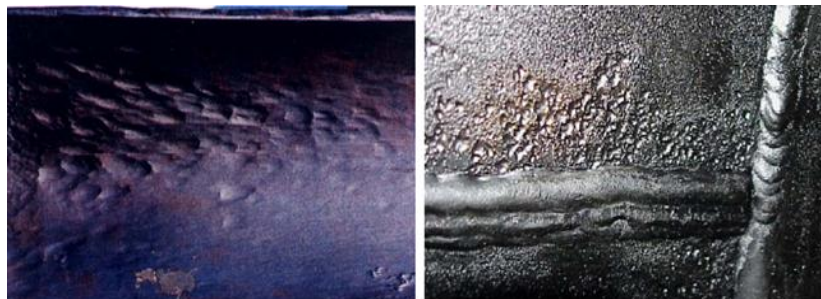


Una de las particularidades de la corrosión por ácidos nafténicos en la industria del petróleo es la solubilidad de los naftenatos que se producen en este proceso, los cuales se disuelven y pasan a ser parte del fluido, perdiéndose así cada vez más metal, sin la formación de alguna capa de productos de corrosión. Este factor hace que la corrosión por ácidos nafténicos sea muy peligrosa y que su velocidad de corrosión sea elevada, ya que si no se forman capas protectoras sobre la superficie del metal, éste queda totalmente desprotegido ante el efecto corrosivo de los distintos componentes del crudo [12].

2.3.1 Morfología de la corrosión por ácidos nafténicos

Dependiendo del nivel de velocidad y la agresividad del medio, el metal atacado presenta una superficie limpia, sin productos de corrosión y depresiones con bordes bien definidos. La figura 3 muestra el aspecto de la corrosión sobre régimen turbulento y en casos de bajas velocidades, tales como en el costado de la torre.

Figura 3. Aspecto de la corrosión en tuberías sobre régimen turbulento.



Fuente: BERNARDEZ R. 2005 [10].

Los componentes internos de las torres también son atacados conforme se muestra en la figura 4.

Figura 4. Aspecto de la corrosión en los componentes internos de la torre del proceso.



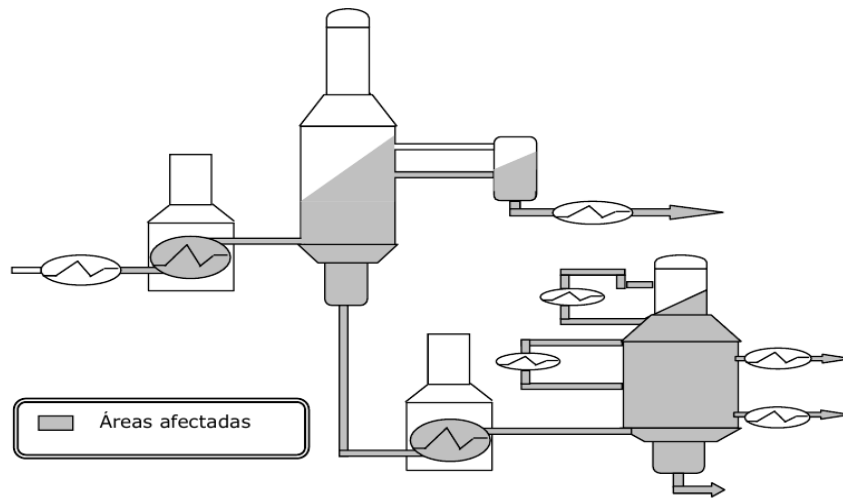
Fuente: BERNARDEZ R. 2005 [10].

2.3.2 Áreas afectadas por corrosión de ácidos nafténicos

En la refinación del petróleo la corrosión nafténica ocurre en temperaturas entre 220 y 400 °C .En la Figura 5 se ilustran las zonas propensas a la corrosión por ácidos nafténicos en una planta de crudos. Los componentes de los equipos más susceptibles a este tipo de corrosión son los codos de los serpentines de los hornos, la tubería de las líneas de transferencia, las zonas de flasheo o vaporización instantánea de las torres atmosférica y de vacío, los codos de retorno, los impulsores de las bombas, las rejillas de relleno, los termopozos y aquellas conexiones donde la configuración mecánica del

equipo introduce cambios bruscos en la dirección o restricciones en el fluido como codos, tees, reducciones, boquillas, etc. [5,10].

Figura 5. Áreas susceptibles a la corrosión por ácidos nafténicos en las unidades de refinación.



Fuente: JOHNSON, David; McATEER, Greg. 2003 [1].

La velocidad de corrosión varía en cada una de las secciones, dependiendo de las variables de operación. De esta forma, algunos ácidos nafténicos pueden ser corrosivos en algunas zonas e inofensivos en otras.

3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la investigación “*Evaluación de la corrosividad de fracciones pesadas de ácidos nafténicos*”, se realizó un continuo proceso de revisión bibliográfica con el objeto de definir el desarrollo experimental que permitiera cumplir con los objetivos de esta investigación.

Esta investigación estuvo constituida por 6 etapas básicas:

1. Revisión bibliográfica.
2. Extracción L-L de ácidos nafténicos de las muestras de crudos.
3. Identificación de ácidos nafténicos por espectroscopia infrarroja.
4. Caracterización del acero por espectroscopia de emisión óptica.
5. Realización de los ensayos de corrosión por ácidos nafténicos, según la norma ASTM G-31 “Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals” [16].
6. Evaluación de la corrosividad, según la norma ASTM G-1, “Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens” [17]

3.1 MATERIALES

3.1.1 Cortes de destilación

- GOA: Gasóleo atmosférico de la torre de fraccionamiento atmosférico.
- GLV: Gasóleo liviano de vacío de la torre de fraccionamiento de vacío.
- GPV: Gasóleo pesado de vacío de la torre de fraccionamiento de vacío.

3.1.2 Cupones de acero al carbono

Se dispuso de probetas rectangulares de acero como sustrato, estas tienen área media de $A_m = 6.78 \text{ cm}^2$, dato suministrado por el fabricante de los cupones, la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC). Ver figura 6.

Figura 6. Cupón para ensayo de corrosión.



Fuente: Autores

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.2.1 Extracción L-L y caracterización de ácidos nafténicos.

Se utilizó un método de extracción con solventes para la remoción de la fracción de ácida de los cortes de destilación [5]. Una muestra de crudo (aproximadamente 120 gramos) se disolvió con 100 ml de hexano y posteriormente se realizaron tres lavados con 100 ml de una solución alcohólica 1M de NaOH, preparada con una proporción 1/1 de Etanol/agua. El etanol en la solución acuosa evita la formación de emulsiones en el crudo, las cuales debido a la presencia de ácidos nafténicos son muy estables. La primera etapa lleva a la formación de naftenatos de sodio que son insolubles en el hidrocarburo. Posteriormente, la solución acuosa que contiene los naftenatos de sodio es lavada tres veces con 100 ml de hexano para remover las trazas de crudo. La recuperación de los ácidos nafténicos a partir de las sales orgánicas (naftenatos de sodio) se realizó por adición a la fase acuosa de una solución concentrada de HCl hasta obtener un pH de 2. La recuperación de los ácidos desde la solución acidificada se realiza con tres lavados de 100 ml de diclorometano. Finalmente, se rotoevaporó para

remover el diclorometano y obtener aproximadamente 30 ml de ácidos nafténicos con diclorometano [5].

3.2.2 Identificación de extractos ácidos por espectroscopia infrarroja

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. La molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [15,13].

La identificación con espectroscopia de infrarrojo se realizó a una alícuota de las muestras de ácidos nafténicos, antes de realizar el proceso de remoción del diclorometano. Se identificaron los principales grupos funcionales de los ácidos nafténicos extraídos de los crudos pesados. Los espectros se presentaron en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} . El equipo utilizado fue un espectrómetro de infrarrojo marca Shimadzu, referencia FTIR-8400S.

Las bandas características de los ácidos carboxílicos de una mezcla comercial de ácidos nafténicos, se presentan en la tabla 3.

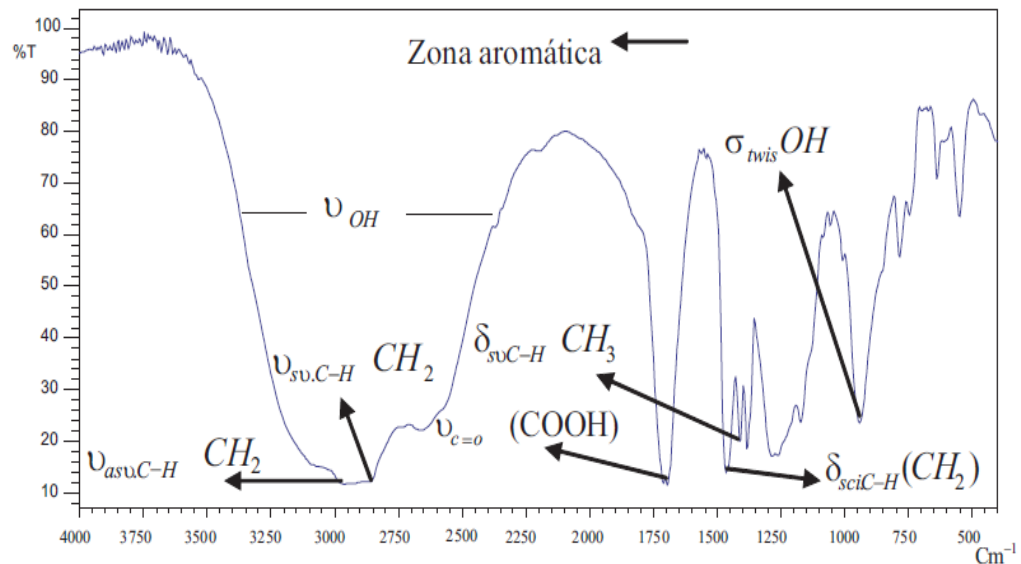
Tabla 2. Bandas características de mezcla comercial de ácidos nafténicos.

TIPO DE VIBRACIÓN	N° de Onda cm^{-1}
Vibración por tensión del grupo OH. (ν_{OH})	2500-3500
Flexión fuera del plano del enlace OH	940
Estiramiento del grupo C=O	1700-1750
Estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos metileno (CH ₂)	2960-2851

Fuente: QUIROGA, Haydée. 2010 [14,21].

La banda correspondiente al grupo carboxilo ($1700 - 1750 \text{ cm}^{-1}$) es claramente identificable y puede utilizarse como una banda característica para la identificación de los ácidos nafténicos extraídos de los crudos pesados. La figura 7 muestra el espectro infrarrojo de una mezcla comercial de ácidos nafténicos marca ALDRICH con acidez total (TAN) de 230 mg KOH/g.

Figura 7. Espectro Infrarrojo de una mezcla comercial de ácidos nafténicos.



Fuente: QUIROGA, Haydée. 2010 [14].

3.2.3 Caracterización de los cupones de acero por la técnica de espectroscopía de emisión óptica

Para identificar de una forma rápida y aproximada el tipo de acero y el porcentaje de carbono que se posee en el acero, existe el ensayo de espectroscopía óptica. Con esto se puede reconocer la calidad del acero de una determinada pieza, no obstante se requiere experiencia para la identificación y dar una interpretación correcta a la chispa producida. La chispa se produce al presionar una pieza de una aleación ferrosa contra una muela de esmeril girando a gran velocidad arrancándole partículas de material, las cuales son proyectadas tangencialmente por la periferia de la muela. Al mismo tiempo que tiene lugar este desprendimiento

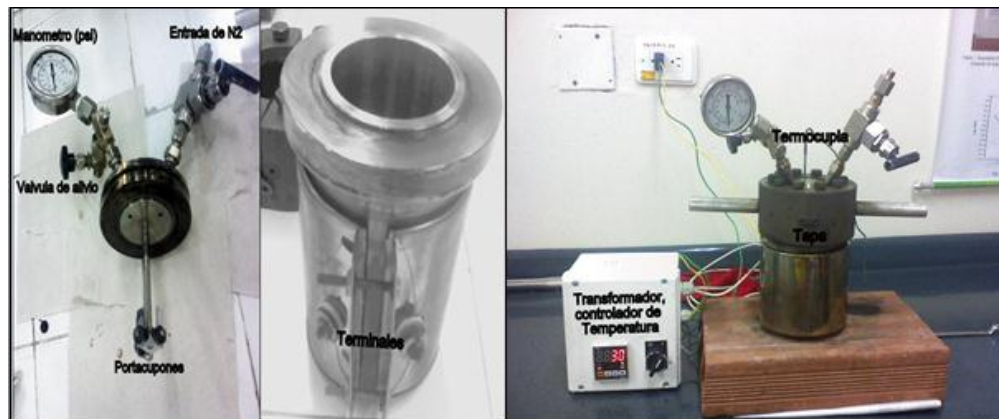
de material, se produce un fuerte calentamiento local, las partículas se desprenden a altas temperaturas que las ponen incandescentes, produciéndose rayos luminosos, chispas, explosiones, estrellas, arborescencias luminosas, etc. Cada tipo de acero produce una serie de chispas características, mediante la observación de éstas y la comparación con fotografías pueden identificarse determinados tipos de aceros [19].

3.2.4 Pruebas de corrosión

- *Adecuación del sistema.* Los ácidos nafténicos extraídos fueron dejados en la cámara extractora con el fin de evaporar el exceso de diclorometano. Enseguida se diluyeron con ayuda de un calentamiento leve con aproximadamente 230 grs de aceite mineral. La densidad del aceite es de 0,86 g/ml y los grados API de 34 y densidad por el método del picnómetro a 25°C [14].
- *Adecuación de los cupones.* Los cupones fueron limpiados con papel de lija 400, 600, 1200 y 1500 consecutivamente hasta dejar el mínimo posible de rayaduras o imperfecciones. Posteriormente se registró su peso inicial (W_0), debido a que es una evaluación de corrosión por gravimetría [16].
- *Condiciones de operación.* Las variables a tener en cuenta son la temperatura y el tiempo. La temperatura se estableció a 350 °C, siendo ésta una temperatura cercana a la temperatura del crudo en las líneas de transferencia hacia las unidades de destilación, en donde la corrosión por ácidos nafténicos es mayor. El tiempo de la prueba fue de 12 horas, se seleccionó un tiempo corto de reacción para obtener la máxima velocidad de corrosión por ácidos nafténicos, ya que a tiempos largos inicia el agotamiento de los ácidos por efecto del cracking térmico que ocurre por encima de los 350 a 430 °C [11], generando una medición de la corrosión inferior. El autoclave consiste en un reactor con un volumen de 500 mL, una entrada de gas inerte N₂ para retirar

el exceso de aire, una válvula de alivio para despresurizar los gases formados finalizado el ensayo, un dispositivo regulador de temperatura, una termocupla, un sistema de soporte para la disposición de los cupones del ensayo; según la norma ASTM G-31 [16]. Se utilizó la autoclave para aislar variables como la velocidad de flujo, presión, entre otras.

Figura 8. Autoclave con control de temperatura.



Fuente: Autores

- *Limpieza por decapado.* Finalizado el ensayo, se realizó la primera limpieza, para ello se utilizó un desengrasante (varsol) para remover los residuos de los cupones, posteriormente se realizó una la limpieza química en la que se empleó la solución para decapado (Solución designada como C.3.5 para hierros y aceros, según la Norma ASTM G-1). Su preparación consiste en 3,5 g de hexametileno tetramina en 500 ml de ácido clorhídrico 38%, gravedad específica 1,19 [17]. Se hicieron lavados de inmersión de dos minutos hasta que se hizo constante la pérdida de peso. En ese momento se registró su peso W_f .

3.2.5 Titulación potenciométrica

Esta técnica se utiliza para determinar el número de ácidos (TAN) en el petróleo y sus derivados, lubricantes solubles o semisolubles en mezclas de tolueno y

propanol. Se aplica para la determinación de aquellos ácidos cuya constante de disociación es mayor a 10^{-9} [22]. Los ácidos nafténicos tienen constantes de disociación que van entre 10^{-5} y 10^{-6} (Brient et al., 1995). Estos son valores típicos de la mayoría de los ácidos carboxílicos. El rango de TAN para el cual es eficaz esta determinación es entre 0,1 y 150 mg KOH/g.

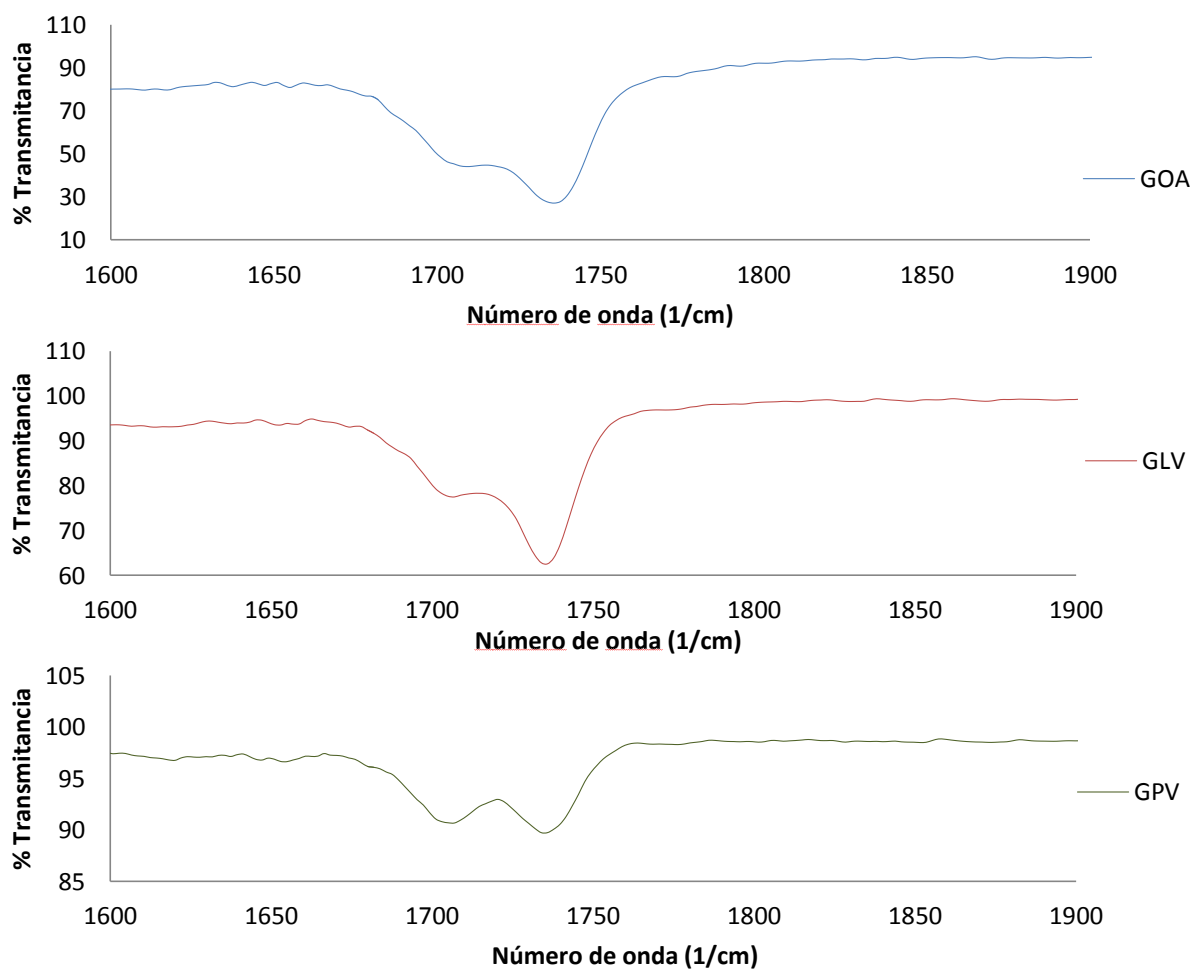
La prueba consiste en la mezcla de la muestra con propanol y tolueno, en una pequeña porción de agua y la posterior titulación de esta mezcla con hidróxido de potasio alcohólico; dicha titulación se debe realizar con un electrodo sensor de vidrio y un electrodo de referencia, o con un electrodo combinado. El procedimiento exacto a seguir para realizar la titulación potenciométrica esta descrito en la norma ASTM D-664 [18].

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 IDENTIFICACIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE FRACCIONES PESADAS DE DESTILACIÓN

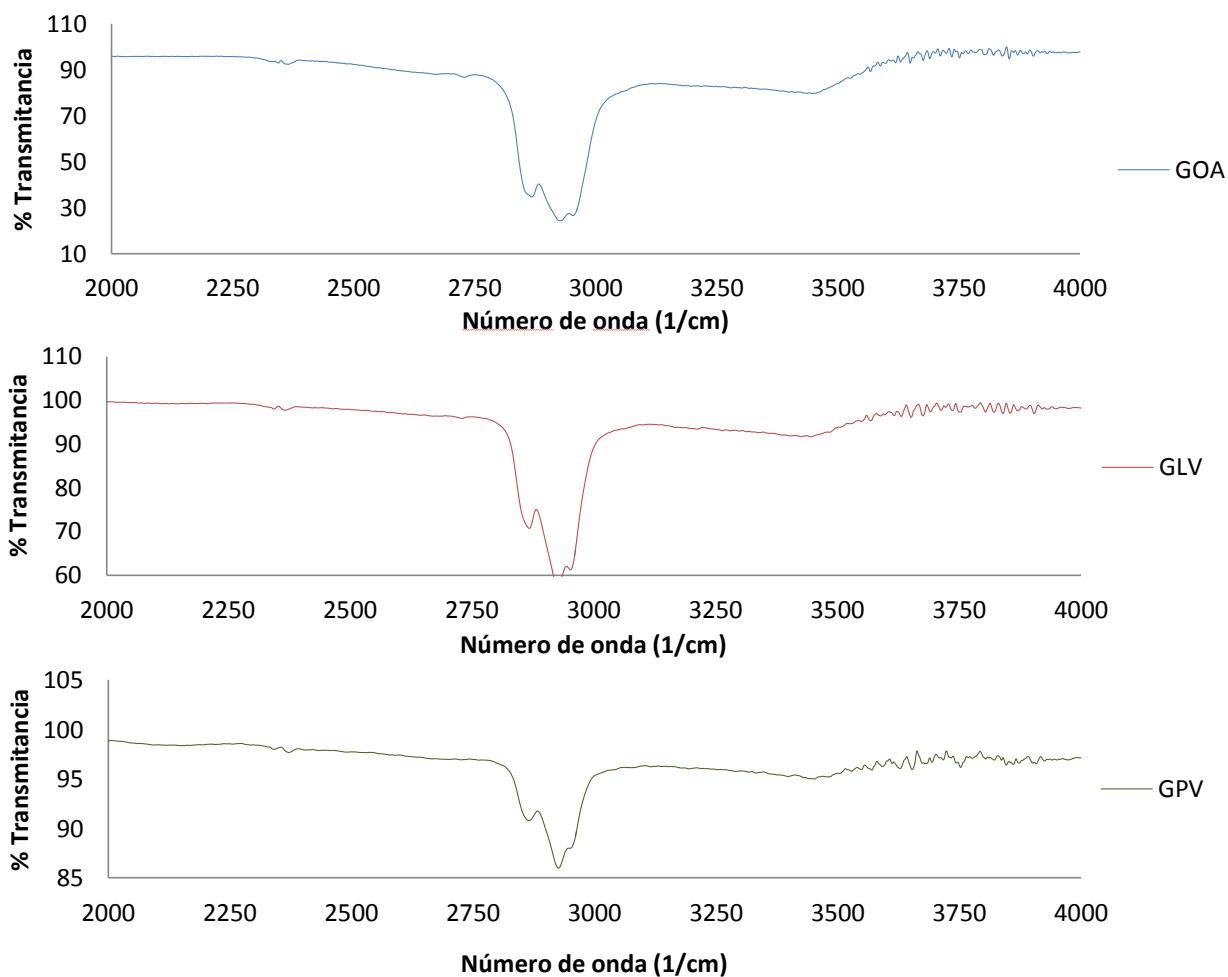
Se realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo para caracterizar los ácidos nafténicos extraídos. Las bandas que identifican los ácidos nafténicos corresponden: a la vibración por tensión del grupo hidroxilo (OH), entre $2500 - 3500\text{ cm}^{-1}$, y el estiramiento del grupo carbonilo (C=O), entre $1700 - 1750\text{ cm}^{-1}$.

Figura 9. Estiramiento del grupo carbonilo C=O de los extractos ácidos.



Fuente: Autores

Figura 10. Vibración por tensión del grupo hidroxilo OH de los extractos ácidos.



Fuente: Autores

En general comparando los espectros de los ácidos extraídos con el espectro IR de la mezcla comercial de ácidos nafténicos, se indica la presencia del ácido carboxílico.

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO ENSAYO POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA.

Una de las etapas preliminares del desarrollo experimental fue la caracterización del acero, la composición química fue determinada. Los resultados promedios obtenidos y los rangos establecidos por la norma ASTM A-29 [20], indican que es

un acero al carbono con elemento aleante principal manganeso AISI-SAE 1005, los resultados se reportan en la Tabla 4.

Tabla 3. Composición del acero AISI-SAE 1005, ensayo de chispa.

Elemento	ASI-SAE 1005 (Ensayo de chispa)	ASTM A-29 1005
C	0.055	0.06max
Mn	0.172	0.35max
P	0.0087	0.040
S	<0.150	0.050
Si	0.012	-
Ni	0.0095	-
Cr	0.025	-
Mo	<0.010	-
Cu	<0.0050	-
Co	<0.0050	-
Al	0.047	-
Fe	99.37	-

Fuente: Autores, ASTM A29.

El acero AISI-SAE 1005 al ser un acero ordinario es muy susceptible a la corrosión, lo que indica un ataque inminente por acción de los ácidos nafténicos extraídos.

4.3 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Este procedimiento se realizó con el fin de determinar el TAN del medio corrosivo utilizado (ácidos extraídos + aceite mineral) bajo la norma ASTM D-664 [18], ver tabla 5.

Tabla 4. Numero de ácido de los medios corrosivos (TAN).

MUESTRA (Mezcla de Ácidos Nafténicos y Aceite mineral)	TAN (mg KOH/g)
GOA	0,51
GLV	1,21
GPV	2,42

Fuente: Instituto Colombiano de Petróleo-ICP

4.4 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO AISI-SAE 1005 POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Se realizaron pruebas de inmersión total en una autoclave para determinar la tasa de corrosión de los medios ácidos. Estas pruebas de corrosividad se evaluaron en un acero al carbono AISI-SAE 1005.

La velocidad de corrosión se determinó aplicando los procedimientos de las normas ASTM G31-12 [16], ASTM G1-03 [17], las cuales proporcionan la fórmula para calcular la velocidad de corrosión:

$$\text{Tasa de corrosión (\%)} = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot \rho} \quad (3)$$

K = Constante

T = Tiempo de exposición [h]

A = Superficie de la probeta [cm^2]

W = Pérdida de masa del cupón [g]

ρ = Densidad [g/cm^3]

Según el apéndice X1 de la norma ASTM G-1 [17], la densidad para los aceros al carbono es $7.86 g/cm^3$. El área de los cupones se tomó como media, $A_m = 6.78 cm^2$, dato suministrado por el fabricante de los cupones, la corporación para la investigación de la corrosión (CIC).

Con base en la norma ASTM G-31 [16] se establece el valor de la constante K , que constituye un dato fundamental para el análisis. La tabla 6 muestra las unidades y las constantes utilizadas.

Tabla 5. Unidades y constantes para calcular la velocidad de corrosión.

Unidades de velocidad de corrosión utilizadas	Constantes (K)
Milipulgadas por año (mpy)	3.46×10^6
Milímetros por año (mmy)	8.76×10^4
Gramos por metro cuadrado por hora (g/m^2h)	$1 \times 10^4 * D$

Fuente: *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. (ASTM G1). [17]*

En el desarrollo de cada prueba quedaron expuestos a los medios ácidos tres cupones, la variación de las velocidades de corrosión de los cupones deben ser de $\pm 10\%$ una de la otra si el ataque es uniforme. Si las tasas de corrosión superan esta variación, la repetición de pruebas debe ser considerado [16].

La tabla 7 muestra los resultados de la velocidad de corrosión para el sistema, manteniendo constante la temperatura a 350°C.

Tabla 6. Velocidades de corrosión a una temperatura de 350°C.

Muestra	TAN (mg KOH/g)	Pérdida de peso (g)	Velocidad de corrosión (mpy)	Velocidad de corrosión normalizadas (mpy)	Corrosión mpy/TAN
GOA	0,51	0,0036	19,45	7,82	15,33
GLV	1,21	0,0031	16,54	8,64	7,14
GPV	2,42	0,0029	15,65	7,98	3,3

Fuente: Autores

Como el TAN es muy cercano entre las muestras, el efecto de los ácidos suele confundirse con la variación en la cantidad de medio ácido utilizado en el ensayo de corrosión. La normalización se realizó para que la variación en la cantidad de medio ácido no altere el efecto de la corrosividad de los ácidos, en este caso que llevamos la cantidad de medio a una referencia de 100 g.

A partir de los resultados anteriores se puede observar que la reactividad de los ácidos nafténicos es mayor en fracciones más livianas, lo cual está relacionado con la mayor difusión de las especies en el crudo y la rápida velocidad de adsorción de los ácidos y desorción de nafténatos desde la superficie del metal. Las velocidades de corrosión de los extractos ácidos normalizadas se catalogan como severas [23].

CONCLUSIONES

Se determinó que la reactividad de los ácidos nafténicos en los crudos varía dependiendo del tipo de fracción de destilación, siendo más corrosivas las fracciones livianas, debido a la facilidad de las especies corrosivas para adsorberse sobre la superficie del metal y la posterior desorción de los productos de corrosión.

La metodología utilizada permitió evidenciar la diferencia entre la reactividad de los ácidos nafténicos en diferentes fracciones de destilación. De tal forma, la utilización del número de acidez total, como un referente para predecir la corrosividad de crudos, debe ser revisado, teniendo en cuenta la heterogeneidad de las mezclas de ácidos que conforman la acidez del crudo, y que varían de un crudo a otro aun cuando el TAN sea el mismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] JOHNSON, David; McATEER, Greg. The Safe Processing of High Naphthenic Acid Content Crude Oils - Refinery Experience and Mitigation Studies. NACE International, Paper 03645, 2003.

[2] Empresa Colombiana del Petróleo. ECOPETROL S.A, Revista Ecopetrol &nova edición No.6 - Junio 2011/ Cazadores de acidez <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova6ed/idi3.htm> [visitado el 05 Enero de 2014].

[3] Bolsa libre. Petróleo. – El oro negro. Recuperado el 17 de enero de 2014 de http://www.bolsalibre.es/articles/view/Petroleo_el_oro_negro

[4] Eroski Consumer. Petróleos no convencionales. Recuperado el 22 de enero de 2014 de http://www.consumer.es/web/es/medio_ambiente/energia_y_ciencia/2008/11/17/181429.php

[5] MEJIA, Carlos. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de a/MgO (a: K o Cs), para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos; Trabajo de Grado - Maestría. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Bucaramanga, 2009.

[6] GONZALES, Alfredo. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5cr-1/2mo, Ti aisi 316 y monel 400, utilizados en unidades de destilación. Trabajo de Grado-Maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2007.

[7] VAZ DE CAMPOS, Maria. Estudo dos ácidos naftênicos do gasóleo pesado derivado do petróleo marlim, Tesis Ph.D. Porto Alegre (Brazil): Universidade federal do rio grande do sul, 2005.

[8] ASTM D287 - 92(2006) Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method).

[9] MARROQUÍN. G. Formación de sedimentos durante el hidrotreatmento catalítico de crudos pesados. Instituto Politécnico Nacional. Tesis Doctoral. México, 2007.

[10] BERNARDEZ R. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inonel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica, Tesis Ph.D. Rio de Janeiro (Brazil): Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

[11] TRONCOSO, Enrique, Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo; Artículo de ingeniería. Lujan de cuyo, 2009.

[12] BENAVIDES, Diana; JIMÉNEZ, Víctor. Difusión de aluminio sobre un acero AISI-SAE 1020 mediante la técnica de cementación empacada para determinar su resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos; Trabajo de Grado - ingeniería metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Bucaramanga, 2011.

[13] APARICIO, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Tesis doctoral. Universitat Rovira Virgili. Tarragona. 2002.

[14] QUIROGA, Haydée; VÁSQUEZ, Custodio; MEJIA, Carlos; PEÑA, Darío. Influence of basic catalysts on the decarboxylation kinetics of naphthenic acids. Grupo de Investigación en Corrosión, Universidad Industrial de Santander. 2010

[15] Espectroscopia IR. Características de los espectros IR de los compuestos orgánicos. Recuperado el 17 de enero de 2014 de http://karin.fq.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/espectroscopia/Tomo_1_PDF/IR3.pdf

[16] ASTM G-31. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.

[17] ASTM G-1. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

[18] ASTM D-664. "Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration"

[19] MARULANDA, J; ZAPATA, A; GRAJALES, D. Recuperación y soldabilidad de piezas de fundición de hierro. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701. Scientia et Technica Año XIII, No 37 Diciembre de 2007.

[20] ASTM A-29. Standard Specification for General Requirements for Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot-Wrought.

[21] ROGERS, Vincent; LIBER, Karsten; MACKINNON, Michael. Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water. Chemosphere 48 (2002) 519–527.

[22] PABÓN, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría.

Trabajo de Grado-Pregrado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2008.

[23] GOMEZ, Javier. Corrosión y su control. Presentación Tipos y mecanismos de corrosión. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2012.

BIBLIOGRAFIA

APARICIO, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Tesis doctoral. Universitat Rovira Virgili. Tarragona. 2002.

ASTM A-29. Standard Specification for General Requirements for Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot-Wrought.

ASTM D287 - 92(2006) Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method).

ASTM D-664. "Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration"

ASTM G-1. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

ASTM G-31. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.

BENAVIDES, Diana; JIMÉNEZ, Víctor. Difusión de aluminio sobre un acero AISI-SAE 1020 mediante la técnica de cementación empacada para determinar su resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos; Trabajo de Grado - ingeniería metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Bucaramanga, 2011.

BERNARDEZ R. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise

fenomenológica, Tesis Ph.D. Rio de Janeiro (Brazil): Universidade. Federal do Rio de Janeiro, 2005.

Bolsa libre. Petróleo. – El oro negro. Recuperado el 17 de enero de 2014 de http://www.bolsalibre.es/articulos/view/Petroleo_el_oro_negro

Empresa Colombiana del Petróleo. ECOPETROL S.A, Revista Ecopetrol &nova edición No.6 - Junio 2011/ Cazadores de acidez <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova6ed/idi3.htm> [visitado el 05 Enero de 2014].

Eroski Consumer. Petróleos no convencionales. Recuperado el 22 de enero de 2014 de http://www.consumer.es/web/es/medio_ambiente/energia_y_ciencia/2008/11/17/181429.php

Espectroscopia IR. Características de los espectros IR de los compuestos orgánicos. Recuperado el 17 de enero de 2014 de http://karin.fq.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/espectroscopia/Tomo_1_PDF/IR3.pdf

GOMEZ, Javier. Corrosión y su control. Presentación Tipos y mecanismos de corrosión. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2012.

GONZALES, Alfredo. Evaluación del efecto corrosivo de crudos pesados sobre los aceros 5cr-1/2mo, Ti aisi 316 y monel 400, utilizados en unidades de destilación. Trabajo de Grado-Maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2007.

JOHNSON, David; McATEER, Greg. The Safe Processing of High Naphthenic Acid Content Crude Oils - Refinery Experience and Mitigation Studies. NACE International, Paper 03645, 2003.

MARROQUÍN. G. Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados. Instituto Politécnico Nacional. Tesis Doctoral. México, 2007.

MARULANDA, J; ZAPATA, A; GRAJALES, D. Recuperación y soldabilidad de piezas de fundición de hierro. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701. Scientia et Technica Año XIII, No 37 Diciembre de 2007.

MEJIA, Carlos. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de a/MgO (a: K o Cs), para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos; Trabajo de Grado - Maestría. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Bucaramanga, 2009.

PABÓN, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Trabajo de Grado-Pregrado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2008.

QUIROGA, Haydée; VÁSQUEZ, Custodio; MEJIA, Carlos; PEÑA, Darío. Influence of basic catalysts on the decarboxylation kinetics of naphthenic acids. Grupo de Investigación en Corrosión, Universidad Industrial de Santander. 2010

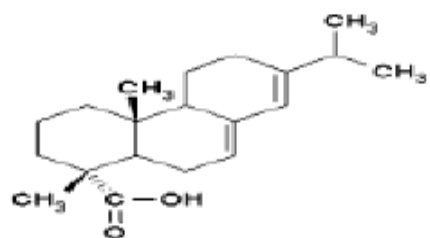
ROGERS, Vincent; LIBER, Karsten; MACKINNON, Michael. Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water. Chemosphere 48 (2002) 519–527.

TRONCOSO, Enrique, Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo; Artículo de ingeniería. Lujan de cuyo, 2009.

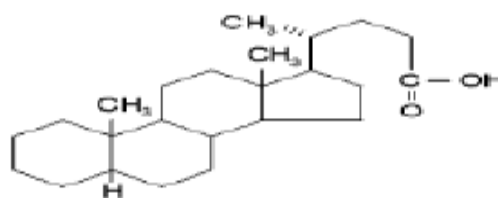
VAZ DE CAMPOS, Maria. Estudo dos ácidos naftênicos do gasóleo pesado derivado do petróleo marlim, Tesis Ph.D. Porto Alegre (Brazil): Universidade federal do rio grande do sul, 2005.

ANEXOS

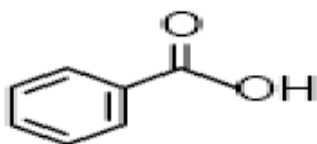
Anexo A. Estructura de los ácidos nafténicos.



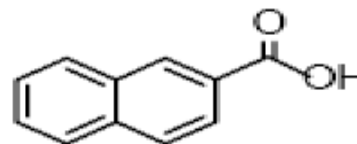
ÁCIDO ABIÉTICO



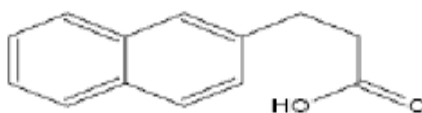
ACIDO CHOLANICO



ÁCIDO BENZOICO



2-ÁCIDO NAFTOICO



3-(2 NAFTIL) ÁCIDO PROPNOICO