

**REDUCCIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO
DE ALTA ACIDEZ MEDIANTE LA ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS
NAFTÉNICOS**

**MARIAN JULIETH HERNÁNDEZ LÓPEZ
ELIAS MAURICIO GÓMEZ SÁNCHEZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

**REDUCCIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO
DE ALTA ACIDEZ MEDIANTE LA ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS
NAFTÉNICOS**

**MARIAN JULIETH HERNÁNDEZ LÓPEZ
ELIAS MAURICIO GÓMEZ SÁNCHEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniero
Químico.**

**DIRECTOR: DIONISIO LAVERDE C, Ing. Químico. Ph. D
CODIRECTORES: CARLOS A. MEJÍA MIRANDA, Ing. Químico. M.Sc
HAYDÉE QUIROGA BECERRA, Ing. Químico. Ph.D.**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

A Dios

...Por darme la oportunidad de vivir
y por estar conmigo en cada paso que doy...

A mis padres Rosa y Jorge

... Por su apoyo, por creer en mí
y ser el soporte de mi vida para no darme por vencida...

A mis hermanos Judith y Alex

... Por su apoyo e impulso
a alcanzar la meta que hoy logro...

A mis sobrinas Lina Daniela y Salma Karina

...Por su ternura y amor...

A Leito y Alex

... Por estar conmigo siempre...

A todos ellos

...Gracias de todo corazón...

Marian J.

Primero que todo, doy a gracias a Dios por brindarme una familia maravillosa que siempre y a cada momento me ha apoyado incondicionalmente. Son todo en mi vida

A mis padres, por el inmenso amor, cariño, comprensión, y apoyo que me han brindado durante toda la vida y que han hecho de mí una persona de bien.

A mi hermano Javier, por todos sus consejos dados, por estar pendiente de mí en cada momento y por brindarme ese amor de hermano que nunca olvidaré.

Mauricio Gómez.

AGRADECIMIENTOS

Son tantas las personas a las cuales debemos parte de este triunfo, Pero afortunadamente hemos aprendido que siempre hay nombres a los cuales debemos referirnos, por ello queremos expresar nuestro agradecimiento a:

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

Al profesor Dionisio Laverde, por aceptarnos para realizar este proyecto bajo su dirección.

Al Ingeniero Carlos A. Mejía, por su apoyo, confianza y capacidad de guiar nuestras ideas; su aporte ha sido invaluable, no solo en el desarrollo de esta tesis, sino también en nuestra formación como profesionales.

Al profesor Darío Yesid Peña y Custodio Vásquez, por su disponibilidad y amabilidad durante nuestra estadía en el semillero de investigación, durante el cual se tuvo todo el soporte profesional y logístico para alcanzar los objetivos perseguidos.

La Ph. D Haydee Quiroga Becerra y el Instituto colombiano del Petróleo, por su apoyo financiero y prestación de servicios.

A nuestros grandes amigos Oscar, Henry, Noel y Ricardo por hacer que cada pedazo de tiempo fuera ameno y de quienes siempre hemos recibido palabras de aliento.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	16
1. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	18
1.1 Petróleo crudo	18
1.2 Crudos pesados	19
1.3 Ácidos nafténicos	19
1.4 Corrosión nafténica	20
1.5 Mecanismo de corrosión	21
1.6 Áreas afectadas	22
1.7 Alternativas de mitigación.....	22
1.8 Esterificación de ácidos.....	23
1.9 Determinación de la corrosividad de ácidos nafténicos.....	23
2. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	24
2.1 Equipos	24
2.1.1 Autoclave	24
2.1.2 Baño de ultrasonido.....	25
2.1.3 Balanza Electrónica	25
2.1.4 Microscopio.....	25
2.2 Técnicas utilizadas	25
2.2.1 Titulación potenciométrica	25
2.2.2 Espectroscopia de infrarrojo	25
2.2.3 Pérdida de peso.....	25
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Revisión bibliográfica.....	26
3.2 Adquisición de materiales y reactivos	27
3.3 Evaluación de la acidez del crudo pesado colombiano	27
3.4 Pruebas de esterificación	27
3.4.1 Selección del alcohol y condiciones de operación.....	27

3.2 Cinética de esterificación	28
3.4.3 Caracterización del crudo esterificado	28
3.5 Pruebas de corrosión	28
3.5.1 Adecuación del sistema	28
3.5.2 Adecuación de los cupones	28
3.5.3 Condiciones de operación	29
4. ANALISIS DE RESULTADOS.....	30
4.1 Pruebas de esterificación.	30
4.2 Caracterización del crudo.....	32
4.3 Cinética de la reacción	34
4.3.1 Orden de la reacción:.....	36
4.3.2 Energía de activación y factor de frecuencia.	38
4.4 Pruebas de corrosión	39
5.CONCLUSIONES.....	41
6. FUTUROS TRABAJOS.....	42
7. BIBLIOGRAFÍA.....	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de crudos por densidad y viscosidad.	18
Tabla 2: Resultados de esterificación a 150 °C	31
Tabla 3: Resultados de esterificación a 200 °C.	31
Tabla 4: Resultados de esterificación a 250 °C.	31
Tabla 5: Gráficas según orden de reacción.	36
Tabla 6: Constantes de velocidad de la esterificación	37
Tabla 7: Condiciones de operación en las pruebas de corrosión	40
Tabla 8: Resultados obtenidos de la velocidad de corrosión	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estructura tradicional del ácido nafténico.	20
Figura 2: Tipos de ácidos nafténicos.	20
Figura 3: Ejemplos de corrosión nafténica.	21
Figura 4: Zonas de ataque nafténico.	22
Figura 5: Diagrama esquemático de la autoclave.	24
Figura 6: Diagrama de la metodología.	26
Figura 7: Cupón de corrosión.....	29
Figura 8: Porcentaje de reducción de los ácidos nafténicos	32
Figura 9: Espectro de infrarrojo antes y después de la esterificación	33
Figura 10: Zoom del espectro infrarrojo del blanco.....	33
Figura 11: Zoom del espectro infrarrojo del crudo tratado a 250°C y 600 min .	34
Figura 12: Cinética de esterificación a 150, 200 y 250 °C.	37
Figura 13: Relación de Arrhenius.....	38

RESUMEN

TITULO: REDUCCIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO DE ALTA ACIDEZ MEDIANTE LA ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS.

AUTORES: HERNÁNDEZ LÓPEZ MARIAN JULIETH, GÓMEZ SÁNCHEZ ELIAS MAURICIO. **

PALABRAS CLAVES: Ácidos nafténicos, crudo pesado, esterificación, TAN, mpy.

RESUMEN

La disminución de las reservas mundiales de crudo, ha llevado a la industria del petróleo a iniciar la explotación y refinación de crudos no convencionales. Entre estos crudos se encuentra los crudos pesados con alto contenido de ácidos nafténicos, los cuales causan problemas de corrosión en las unidades de destilación atmosférica y de vacío, y en las líneas de transferencia entre los hornos de calentamiento y estas unidades. La aplicación de alternativas para reducir el contenido de ácidos nafténicos, es uno de los temas de mayor interés para el procesamiento seguro de crudos de alta acidez. En este trabajo se planteó la esterificación como una alternativa de mitigación de la corrosividad de un crudo colombiano, con un Número Total Ácido de 7,33 mgKOH/g. El estudio se realizó en un rango de temperatura de 150-250°C y un tiempo de reacción de 0-600 minutos, con un exceso de alcohol de 20:1 moles de metanol por mol de grupos carboxílicos. Para cada temperatura, se evaluó la influencia del tiempo de reacción sobre la eficiencia de la esterificación, logrando una reducción del 93,6% del Número Total Ácido a unas condiciones de operación de 250°C y un tiempo de 600 minutos. Posteriormente se determinó la energía de activación mediante el estudio cinético de la esterificación. Al crudo tratado se le realizó un análisis de espectroscopia de Infrarrojo, identificándose la reducción de la banda correspondiente al grupo carboxílico, 1705 cm^{-1} , y a la aparición de la banda correspondiente al Ester del respectivo alcohol, 1741 cm^{-1} . Se evaluó la corrosividad del crudo desacidificado aplicando la técnica de pérdida de peso, sobre el acero al carbono AISI-SAE 1020, a 300°C y 720 minutos de exposición, obteniendo una disminución del 90.9% de la velocidad de corrosión.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ing. Físicoquímicas. Ingeniería Química. Director: Ph. D. Dionisio Laverde C. Codirectores: M.Sc. Carlos A. Mejía Miranda, Ph.D. Haydée Quiroga Becerra.

ABSTRACT

TITLE: REDUCTION OF CORROSIVENESS OF A COLOMBIAN HEAVY CRUDE HIGH ACIDITY BY ESTERIFICATION OF NAPHTHENIC ACIDS.*

AUTHORS: HERNÁNDEZ LÓPEZ MARIAN JULIETH, GÓMEZ SÁNCHEZ ELIAS MAURICIO.**

KEYWORDS: Naphthenic acids, heavy oil, esterification, TAN, mpy.

ABSTRACT

The decline in global crude reserves, has led the oil industry to begin mining and refining of non-conventional crude. Between these crudes are heavy crudes with high content of naphthenic acids, which cause corrosion problems in the atmospheric distillation unit and vacuum distillation unit, and the transfer lines between the warming ovens and these units. The implementation of alternatives to reduce the naphthenic acid content, is one of the topics of greatest interest to secure processing of high acid crude. In this work, the esterification was raised as an alternative to alleviate a Colombian oil corrosivity, with a total acid number of 7.33 mgKOH / g. The study was conducted in a temperature range of 150-250 °C and a reaction time of 000-600 minutes, with an excess of alcohol of 20:1 moles of methanol per mole of carboxylic groups. For each temperature, we evaluated the influence of reaction time on esterification efficiency, achieving a 93.6% reduction of Total Acid Number of operating conditions of 250 °C and a time of 600 minutes. Subsequently, the activation energy determined by the kinetic study of the esterification. When oil processed was analyzed by infrared spectroscopy, identified the reduction of the band corresponding to the carboxylic group, 1705 cm⁻¹, and the appearance of the band corresponding to the respective alcohol ester, 1741 cm⁻¹. We evaluated the corrosivity of crude acidified using the technique of weight loss on the carbon steel AISI-SAE 1020, at 300 ° C and 720 minutes of exposure, resulting in a decrease of 90.9% of the corrosion rate.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ing. Físicoquímicas. Ingeniería Química. Director: Ph. D. Dionisio Laverde C.
Codirectores: M.Sc. Carlos A. Mejía Miranda, Ph.D. Haydée Quiroga Becerra.

INTRODUCCIÓN

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 [1]. Este crecimiento ha sido impulsado principalmente por factores como la menor disponibilidad de crudos livianos y el surgimiento de avances tecnológicos que han reducido los costos de producción en las áreas de explotación [1,2].

En la actualidad, se estima que el 64% de las reservas mundiales corresponden a crudos extrapesados y el 36% a petróleos convencionales. Los crudos pesados y extrapesados (en algunos países bitúmenes) 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 [1-3].

En Colombia, entre los años 2002 y 2006 se ha triplicado la producción en los campos de crudos pesados y hoy en día se cuenta con una reserva del orden de los 5 000 millones de barriles in situ de este tipo de crudo, lo que garantiza que su producción crecerá en los próximos años [4,5].

Las principales características que presenta el crudo pesado, son su alta viscosidad y acidez, generando problemas de transporte y corrosión en unidades de procesamiento. La acidez de estos crudos se debe a la presencia de ácidos orgánicos, conocidos como nafténicos, estos generan grandes problemas de corrosión en unidades a altas temperaturas, este fenómeno ocurre en fase líquida, generalmente entre 200 - 400°C [6].

El estudio de la corrosión por ácidos nafténicos se dificulta por la interacción de una gran cantidad de variables, las más influyentes sobre la velocidad de corrosión nafténica, son: el TAN (Número total de ácido), la temperatura, la velocidad de fluido, la turbulencia, el estado físico del petróleo y concentración de otros agentes corrosivos [7-10].

Actualmente a nivel industrial existen métodos para el control de la corrosión como el “blending”, la neutralización, el uso de inhibidores y materiales resistentes a la corrosión. Sin embargo, ninguno de estos métodos es totalmente satisfactorio [9,11].

Para mitigar los problemas de corrosión ocasionados por el tratamiento de crudos pesados se han estudiado varios métodos, dentro de los más citados en la literatura se encuentran: el método de extracción por fluidos supercríticos, extracción líquido-líquido utilizando una solución alcohólica, extracción utilizando gel de sílice activado, extracción manipulando resinas de intercambio iónico, descarboxilación catalítica, hidrotratamiento y esterificación [9].

En este trabajo se presenta la esterificación como una técnica prometedora para la disminución de la acidez en crudos pesados, este es un método en el que los ácidos carboxílicos reaccionan con un alcohol para formar ésteres [20]. A nivel experimental se han obtenido altos porcentajes de disminución de acidez en crudos pesados, por ello es necesario optimizar y diseñar esta técnica, para darle aplicación a nivel industrial.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

En este capítulo se presentan los aspectos y fundamentos teóricos básicos para el desarrollo de la investigación.

1.1 Petróleo crudo

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos, compuestos que contienen en su estructura molecular principalmente carbono e hidrógeno, con pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno, cloro, azufre y ácidos nafténicos. La concentración de estos elementos en los crudos varía, dependiendo del tipo de yacimiento, pero en promedio se considera que contiene entre 83 y 86% de carbono y entre 11 y 13% de hidrógeno [11- 13].

El petróleo tiene diversas clasificaciones según el criterio que consideren predominante, ya sea el lugar de origen, la composición química, la presencia de azufre o la densidad; esta última es la más utilizada en la industria petrolera; el American Petroleum Institute clasifica el petróleo en base a la gravedad API, al comparar la densidad del petróleo con la densidad del agua [13]. Esta clasificación se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Clasificación de crudos por densidad y 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

Casi la totalidad de la producción mundial de hidrocarburos se basa en la explotación de crudo liviano, lo cual ocasiona una reducción considerable de las reservas. Los crudos pesados son llamados a jugar un papel importante en la economía mundial debida a la creciente demanda energética [14].

1.2 Crudos pesados

El crudo pesado es una mezcla de hidrocarburos que al ser comparado con el crudo convencional presenta diferentes propiedades fisicoquímicas, muestran características muy particulares como su alta viscosidad, su baja gravedad API, su alto contenido de azufre, nitrógeno, vanadio, níquel, molibdeno, metales pesados, ácidos orgánicos, entre otros, que a altas temperaturas y altas velocidades de flujo pueden resultar corrosivos, ocasionando daños en los equipos de alta temperatura, esta es una de las grandes desventajas que presenta este crudo al igual que la imposibilidad de enviarlo directamente a las refinerías pues genera muchos problemas operativos [5,14,15]. Sin embargo, estos crudos son comercializados a bajo precio con relación a un crudo convencional debido a los costos y riesgos asociados con su producción y refinación. El mejoramiento de los rendimientos de refinación y el procesamiento seguro de estos crudos representan para las refinerías una oportunidad de incrementar sus márgenes de ganancia con respecto al procesamiento de crudo liviano [33].

1.3 Ácidos nafténicos

El término “ácido nafténico” proviene del ácido carboxílico monobásico y engloba una gran variedad de ácidos orgánicos presentes en el crudo en cantidades del 1-3% en peso, por su elevado peso molecular tienden a concentrarse hacia los cortes más pesados durante el proceso de destilación [6,8,16].

La composición química de los ácidos nafténicos es sumamente compleja y una gran variedad de estructuras y composiciones entran en la clasificación de este tipo de ácidos. En general, se caracterizan por la unión del grupo carboxilo a un anillo de cinco o seis miembros a través una cadena alifática de uno a cinco carbonos, además de presentar frecuentemente anillos aromáticos en su estructura [11,16,17]. En las Figuras 1 y 2 se presenta la estructura tradicional de los ácidos nafténicos y algunos ejemplos de estos [18,19].

Figura 1: Estructura tradicional del ácido nafténico.

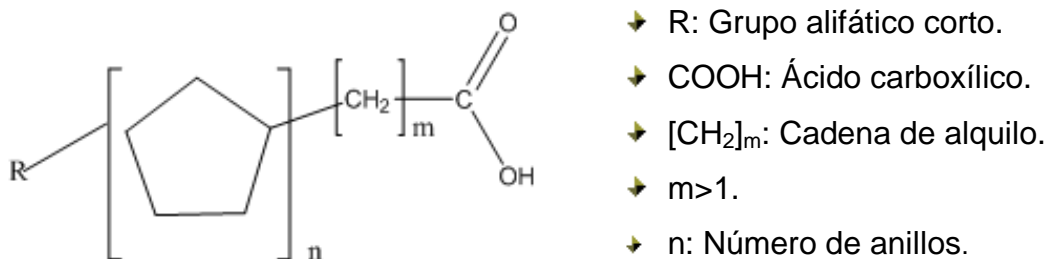
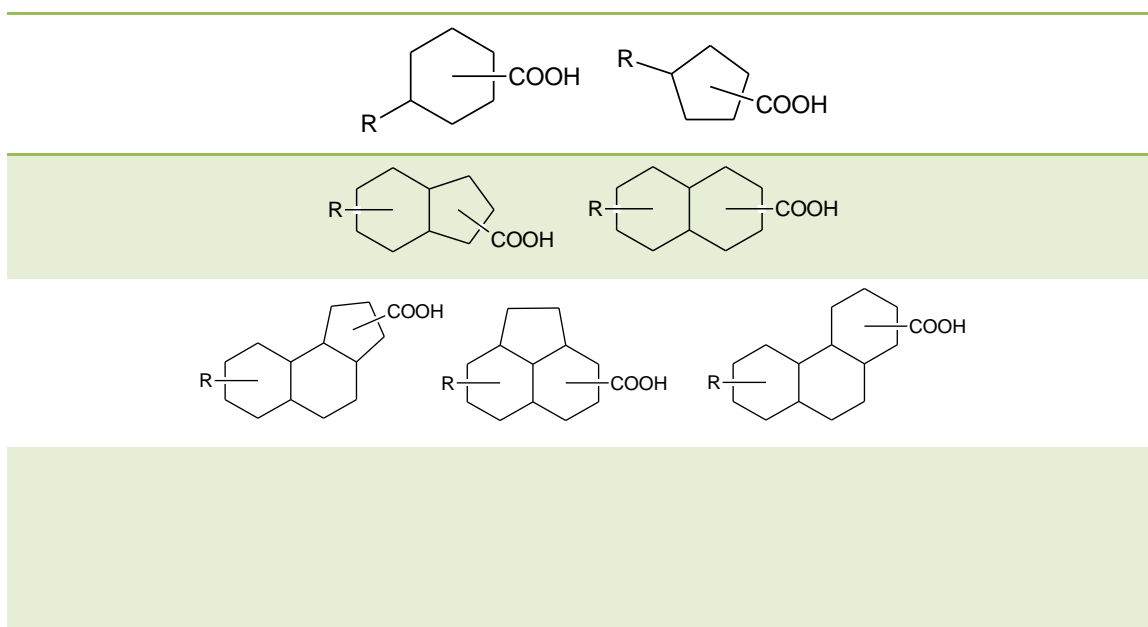


Figura 2: Tipos de ácidos nafténicos.



La presencia de ácidos nafténicos contribuye a la acidez de los crudos, el número de neutralización o “Total Acid Number” (TAN) es la forma en que tradicionalmente se mide esta acidez mediante un ensayo de titulación potenciométrica que representa los miligramos necesarios de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar 1 g de hidrocarburo. Un crudo se considera corrosivo si presenta un TAN > 0,5 [6,11,16].

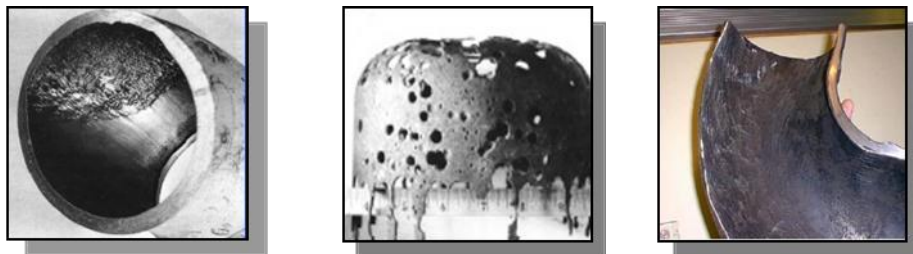
1.4 Corrosión nafténica

La corrosión nafténica ocurre en un rango de temperatura de 200-400°C, y es más severa a temperaturas de condensación, ocurriendo solo en fase líquida [6]. No

obstante se ha observado corrosión a bajas temperaturas como 180°C, esto ocurre posiblemente por la acumulación de los ácidos orgánicos en la corriente de crudo reducido (fondo destilación atmosférica). En los diferentes equipos donde las operaciones son más severas, este tipo de corrosión no es preocupante ya que los ácidos se descomponen a temperaturas de 400-480°C, pero pueden formarse ácidos orgánicos livianos que pueden aumentar la corrosión en los circuitos de condensación de hidrocarburos livianos [6].

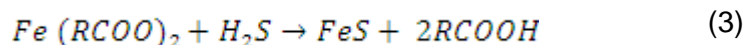
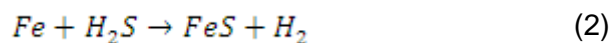
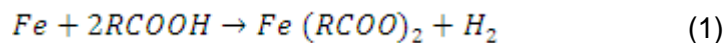
La apariencia de la corrosión nafténica varía con el aumento de la velocidad, desde extremos finos a agujeros tipo cráter a bajas velocidades a extremos finos con ranuras orientadas con la corriente a altas velocidades. En la Figura 3 se pueden observar algunos ejemplos de corrosión nafténica [18].

Figura 3: Ejemplos de corrosión nafténica.



1.5 Mecanismo de corrosión

La concentración de azufre es un factor importante en la corrosión nafténica, esencialmente por el sinergismo entre el ataque nafténico y el ataque de H₂S. Las reacciones que intervienen en este proceso se muestran en las siguientes ecuaciones [10]:



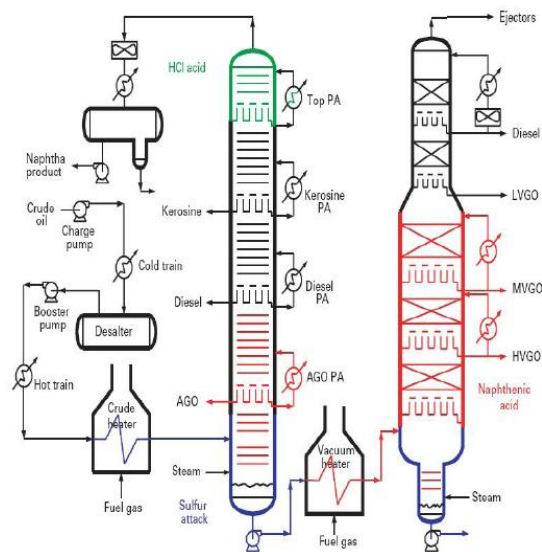
La primera reacción muestra el ataque directo de los ácidos nafténicos sobre el hierro, mientras la segunda enseña la corrosión por sulfidación. Una diferencia

relevante de estos ataques corrosivos es que los naftenatos de hierro producidos en la corrosión nafténica son altamente solubles en el crudo, mientras que los sulfuros de hierro tienden a formar una capa protectora en el metal. La última reacción representa el caso en que el ácido sulfhídrico reacciona con el naftenato de hierro para producir sulfuro de hierro, el cual precipita en el crudo [6,10].

1.6 Áreas afectadas

Los equipos más propensos a sufrir corrosión nafténica son aquellos que están sometidos a altas velocidades o turbulencias. Por consiguiente, aparece con más severidad en las bombas centrífugas, entradas y líneas de transferencia de hornos, torres de destilación y hornos de proceso, siendo el efecto aun mayor donde ocurre turbulencia provocada por barreras físicas, como en curvas, locales con exceso de penetración de soldadura y cambios de diámetro [8]. En la Figura 4 se observa las zonas afectadas por la corrosión nafténica [18].

Figura 4: Zonas de ataque nafténico.



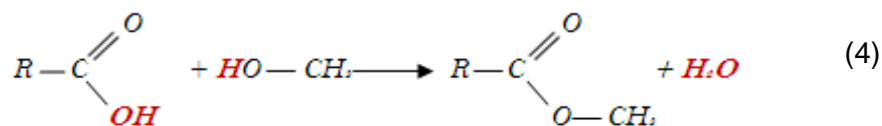
1.7 Alternativas de mitigación

Actualmente a nivel industrial existen prácticas enfocadas en la disminución de acidez de los crudos pesados que dependen de la dilución o métodos de lavado

cáustico. Igualmente se han propuesto controles como el “blending”, el uso de inhibidores y materiales resistentes a la corrosión. Sin embargo, ninguno de estos métodos es totalmente satisfactorio [9,11]. Para mitigar los problemas de corrosión se han propuesto varios métodos, tales como la extracción líquido-líquido utilizando una solución alcohólica, extracción utilizando gel de sílice activado, extracción manipulando resinas de intercambio iónico, descarboxilación catalítica, e hidrotatamiento [9]. No obstante, continúa siendo necesario eliminar o reducir sustancialmente la concentración de ácidos en los crudos, utilizando técnicas de bajo costo y buenos rendimientos.

1.8 Esterificación de ácidos

Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes, formando ésteres y agua. En este caso, la reacción se llevará a cabo entre los ácidos nafténicos presentes en el crudo y un alcohol de bajo peso molecular. El exceso del alcohol aumenta el rendimiento de la reacción con base al agente limitante (ácido nafténico). La reacción que ocurre se muestra en la siguiente ecuación [20]:



Ácido nafténico + Metanol → Naftenato de metilo + Agua

1.9 Determinación de la corrosividad de ácidos nafténicos

Un método común para determinar la corrosión, es el uso de cupones, ya sea en forma estática o dinámica, después de este proceso se determina la pérdida de peso del cupón, siguiendo los pasos indicados en la norma ASTM G1 determinando así la velocidad de corrosión. Las corrientes con turbulencias o altas velocidades, donde los cupones se ven reducidos en su vida útil, son los lugares apropiados para el uso de esta herramienta [6,21].

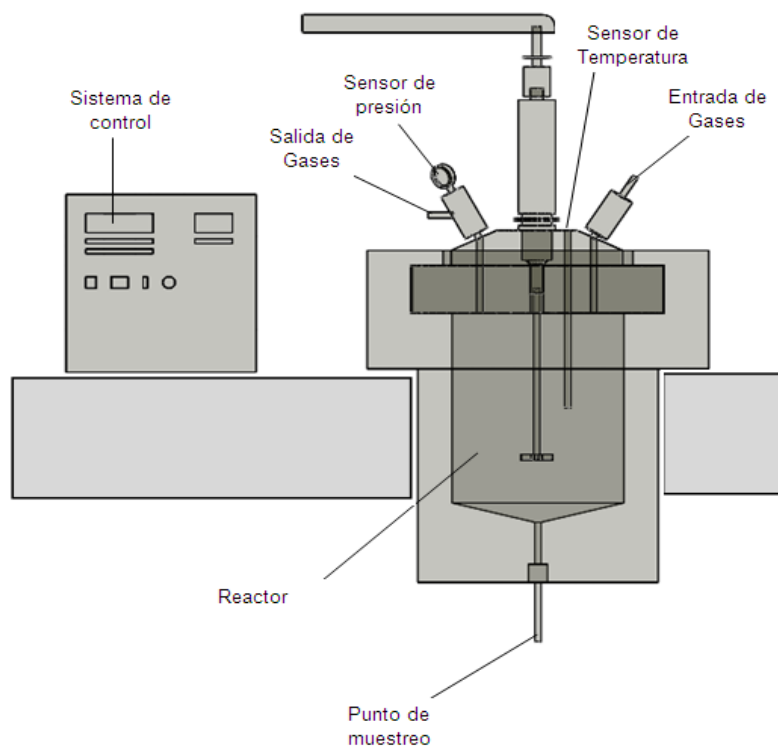
2. TECNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los equipos y técnicas utilizadas para el desarrollo de la investigación.

2.1 Equipos

2.1.1 Autoclave: Las pruebas de esterificación y de inmersión para determinar la velocidad de corrosión se realizaron en una autoclave marca PARR con capacidad máxima de llenado de 1300 cm³, construido en Hastelloy C276. Este equipo permite monitorear la temperatura y la presión, ya que cuenta con un termopar y un sensor de presión, al igual que con un agitador mecánico y un sistema de refrigeración para el cabezote. La autoclave trabaja en serie con un controlador WALTON SERIE 982, el cual registra la temperatura (°C), la presión (psi) y agitación (rpm). En la Figura 5 se muestra un diagrama esquemático de este equipo [23].

Figura 5: Diagrama esquemático de la autoclave.



2.1.2 Baño de ultrasonido: La limpieza de los cupones tanto al inicio como al final del proceso se realizó en un ultrasonido ELMA modelo LC 30 H. Este equipo cuenta con un calentador y un temporizador.

2.1.3 Balanza Electrónica: Este equipo fue utilizado para pesar los cupones de acero al carbón AISI-SAE1020, esta balanza es marca METTLER H54 y cuenta con una exactitud de $\pm 0,0001\text{g}$.

2.1.4 Microscopio: Este equipo se implementó para la toma de fotografías de los cupones utilizados en las pruebas de corrosión, la marca de este microscopio es OLYMPUS BX51.

2.2 Técnicas utilizadas

2.2.1 Titulación potenciométrica: Esta técnica se utilizó para determinar el Número Total Ácido (TAN) del crudo utilizado antes y después del proceso de esterificación. El procedimiento a seguir para la determinación de aquellos ácidos cuya constante de disociación es mayor de 10^{-9} está descrito en la norma ASTM D664 [24].

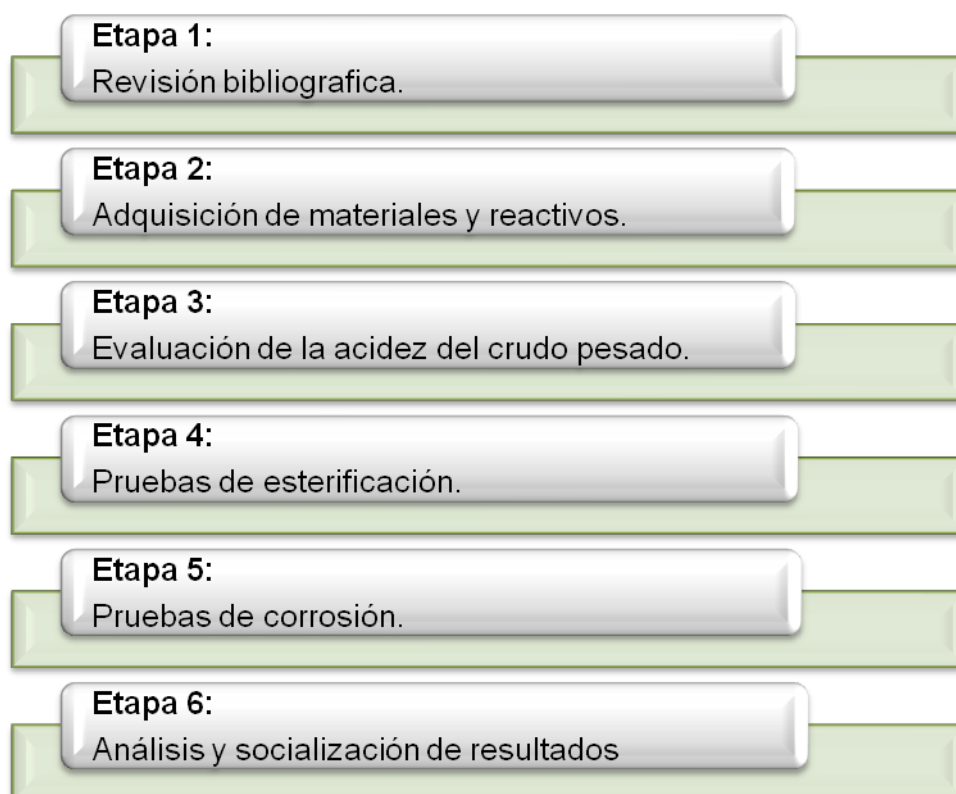
2.2.2 Espectroscopia de infrarrojo: Esta técnica permite ratificar la efectividad de la esterificación, pues la disminución de la acidez puede ser confirmada por la neutralización de la intensidad de la banda de carboxilo en torno a 1705 cm^{-1} y la aparición de la banda característica de los esteres encontrada cerca de 1741 cm^{-1} [25].

2.2.3 Pérdida de peso: Con esta técnica es posible determinar la velocidad de corrosión de los diferentes crudos esterificados. Consiste en especificar la diferencia de peso de los cupones de corrosión. En la norma ASTM G31, se encuentra descrito el procedimiento que debe llevarse a cabo [26].

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace una descripción detallada de las seis etapas metodológicas que se utilizaron para el logro de los objetivos propuestos en la investigación. En la Figura 6 se esquematiza el proceso a seguir.

Figura 6: Diagrama de la metodología.



3.1 Revisión bibliográfica

Se revisó, coleccionó y analizó diversas fuentes bibliográficas como libros especializados, artículos recientes, publicados en revistas nacionales e internacionales, patentes, páginas Web, tesis y bases de datos referentes a los temas de interés en esta investigación.

3.2 Adquisición de materiales y reactivos

Para la elaboración del proyecto se adquirió dos galones de crudo, y 4 cupones de acero al carbono AISI-SAE 1020 suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), igualmente 2 litros de metanol marca MERCK con una pureza del 99,9% v/v, 20 ml de acetona marca MERCK con una pureza del 99,8% v/v y nitrógeno analítico marca Oxigenos de Colombia suministrados por el GIC.

3.3 Evaluación de la acidez del crudo pesado colombiano

Se determinó la acidez del crudo mediante titulación potenciométrica utilizando la norma ASTM D-664 [24], obteniéndose un TAN de 7,33 (mg KOH/g de crudo). Adicionalmente el Instituto Colombiano de Petróleo proporcionó las siguientes propiedades de este crudo:

- API a 15,6°C: 11,3.
- Densidad a 15°C: 0,9906.
- Azufre (%w): 1,552.
- RCC (%w): 8,90.

3.4 Pruebas de esterificación

3.4.1 Selección del alcohol y condiciones de operación: Los alcoholes de esterificación deben ser alcanos o alquenos que tenga entre 1 y 6 carbonos, que sean capaces de formar térmicamente agua y ésteres con los ácidos contenidos en el crudo. Para este proyecto fue seleccionado el metanol, ya que al ser comparado con otros alcoholes como el etanol y el etilenglicol los porcentajes de reducción de acidez son significativamente superiores y el tiempo de reacción es menor. [25,27,28]. La cantidad de alcohol a utilizar se determinó a partir de la relación molar con los ácidos carboxílicos presentes en el crudo con un exceso molar de 20:1, según fuentes bibliográficas [27,28].

Para determinar las condiciones de operación óptimas, se realizaron pruebas preliminares apoyadas en la bibliografía consultada [28-30], donde los autores

registran buenos resultados en la disminución de la acidez de un crudo mediante el proceso de esterificación. Se escogieron como variables de experimentación: la temperatura y el tiempo de reacción.

3..2 Cinética de esterificación: Las pruebas de esterificación se llevaron a cabo en una autoclave (Figura 5), debidamente purgado con nitrógeno para desplazar el oxígeno presente en el reactor antes de cada ensayo, la velocidad de agitación en todas las pruebas fue 600 r.p.m, la cantidad de crudo fue 1200 cm³ y de alcohol 130 ml. La variable respuesta fue el Número Total Ácido.

3.4.3 Caracterización del crudo esterificado: Se determinó el TAN antes y después de los ensayos de esterificación, siguiendo la norma ASTM D-664 [24]. Además se realizó la caracterización con espectroscopía de infrarrojo a una alícuota de las muestras de crudo tratado para identificar la respectiva banda de formación del grupo ester, aproximadamente a 1741 cm⁻¹ y la reducción de la intensidad de la banda del grupo carboxilo en 1705 cm⁻¹ [25]. Los espectros se presentaron en el modo de porcentaje de transmitancia en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹. El equipo utilizado es un espectrómetro de infrarrojo marca SHIMADZU referencia FTIR-8400S.

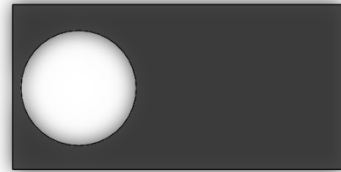
3.5 Pruebas de corrosión

3.5.1 Adecuación del sistema: Las pruebas se realizaron en el mismo equipo donde se llevaron a cabo los ensayos de esterificación (Figura 5).

3.5.2 Adecuación de los cupones: Inicialmente se caracterizaron los cupones (ver Figura 7), al determinar su composición química utilizando el espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de energía dispersa Shimadzu EDX 00 HS. Para la limpieza de los cupones se siguió la norma ASTM G1 90 [21], siendo necesario

lijar, desengrasar, sumergir en un baño ultrasónico con acetona, pesar y determinar el área superficial expuesta.

Figura 7: *Cupón de corrosión.*



3.5.3 Condiciones de operación: Se realizaron ensayos de inmersión total en una autoclave, manteniendo constante el tiempo de reacción (720 minutos), la velocidad de agitación (600 r.p.m) y la temperatura (300°C), siendo la única variable el TAN. Al finalizar el tiempo de reacción, los cupones fueron, lavados con varsol, seguido de un baño ultrasónico con acetona y finalmente pesados, para determinar la pérdida de peso y posteriormente la velocidad de corrosión.

4. ANALISIS DE RESULTADOS

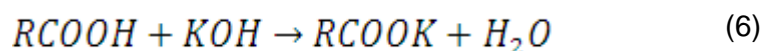
En este capítulo se presenta el análisis de la información recolectada en las pruebas experimentales realizadas.

4.1 Pruebas de esterificación.

Se llevaron a cabo pruebas de esterificación a 150, 200 y 250 °C con un tiempo de reacción de 60, 180, 360 y 600 minutos; con el fin de establecer cuál fue la disminución del TAN en cada uno de estos ensayos. Se realizó titulación potenciométrica antes y después del proceso; calculando el porcentaje de reducción según la ecuación 5.

$$\% \text{ Reducción: } \left(1 - \frac{\text{TAN del crudo}}{\text{TAN del crudo esterificado}} \right) * 100\% \quad (5)$$

El número de moles presentes en el crudo se determinó con base a la reacción de neutralización utilizada en la norma ASTM D-664 [24], expresada en la siguiente ecuación.



Considerando que hay por molécula un solo grupo carboxilo, es decir:

$$\text{moles KOH} = \text{moles RCOOH} \quad (7)$$

$$\text{Moles}_{AN} = \frac{\text{TAN} * \text{g crudo}}{56000} \quad (8)$$

En las Tablas 2, 3 y 4, se presentan el Número Total Ácido, el número de moles y la concentración de ácidos nafténicos en el crudo para cada una de las condiciones de operación seleccionadas.

Tabla 2: Resultados de esterificación a 150 °C

Temperatura 150 °C			
Tiempo (min)	TAN	Moles AN	C _{AN} (mol/L)
0	7,330	0,158	0,1314
60	6,562	0,141	0,1176
180	6,286	0,135	0,1127
360	5,959	0,128	0,1068
600	5,560	0,120	0,0997

Tabla 3: Resultados de esterificación a 200 °C.

Temperatura 200 °C			
Tiempo (min)	TAN	Moles AN	C _{AN} (mol/L)
0	7,330	0,158	0,1314
60	6,070	0,131	0,1088
180	4,995	0,107	0,0896
360	3,844	0,083	0,0689
600	2,93	0,063	0,0525

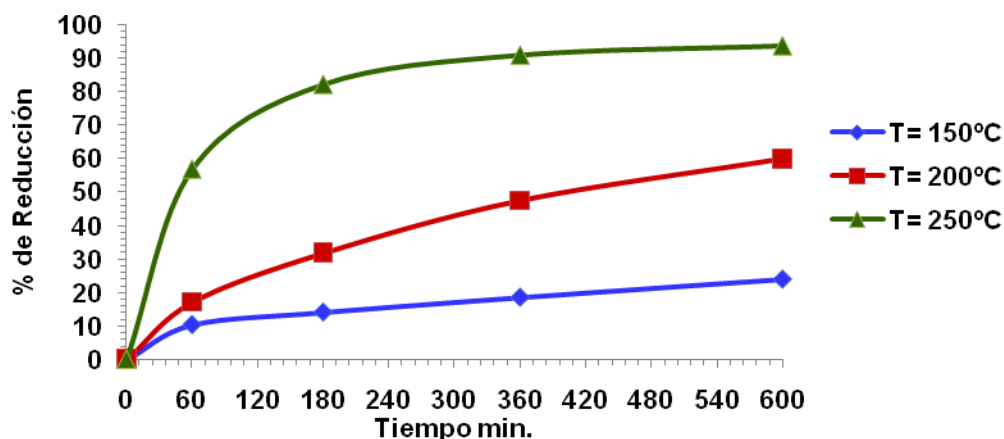
Tabla 4: Resultados de esterificación a 250 °C.

Temperatura 250 °C			
Tiempo (min)	TAN	Moles AN	C _{AN} (mol/L)
0	7,330	0,158	0,1314
60	3,168	0,068	0,0568
180	1,312	0,028	0,0235
360	0,672	0,014	0,0120
600	0,469	0,010	0,0084

En las Tablas anteriores se puede observar la disminución del TAN y por consiguiente la reducción de la concentración de ácidos nafténicos en el crudo tratado.

Se logró una reducción del 93,6% del TAN con un tiempo de 600 minutos y una temperatura de 250 °C, como se muestra en la Figura 8.

Figura 8: Porcentaje de reducción de los ácidos nafténicos.



En la Figura 8 se puede apreciar que durante el proceso de esterificación el porcentaje de reducción de los ácidos nafténicos aumenta en el crudo pesado de manera considerable con el aumento de la temperatura y el tiempo de reacción.

4.2 Caracterización del crudo.

Con el fin de verificar que la disminución del TAN se debe a la esterificación de los ácidos nafténicos presentes en el crudo, se realizó una espectroscopia de infrarrojo a cada una de las pruebas del crudo tratado y al crudo sin esterificar. Estos espectros se muestran en las Figuras 9, 10 y 11.

Figura 9: Espectro de infrarrojo antes y después de la esterificación.

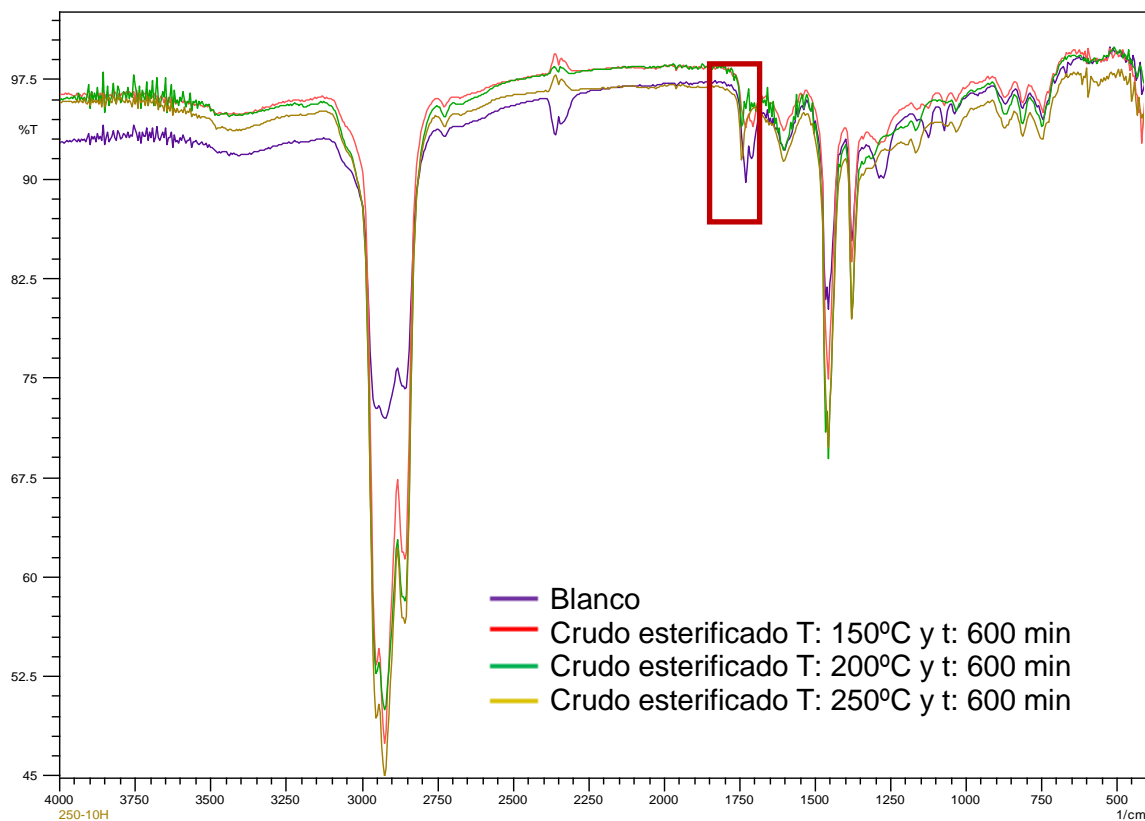


Figura 10: Zoom del espectro infrarrojo del blanco.

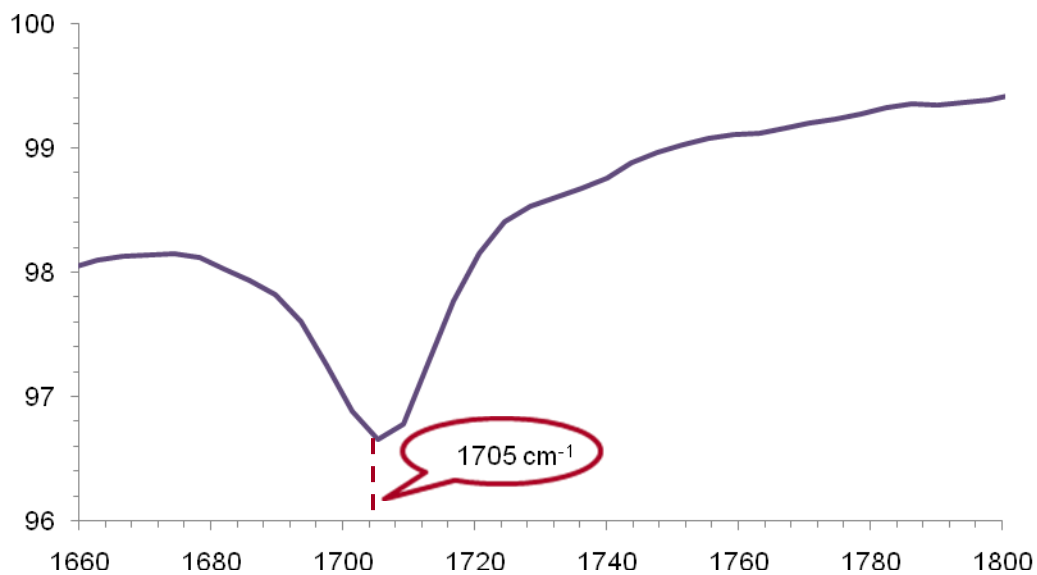
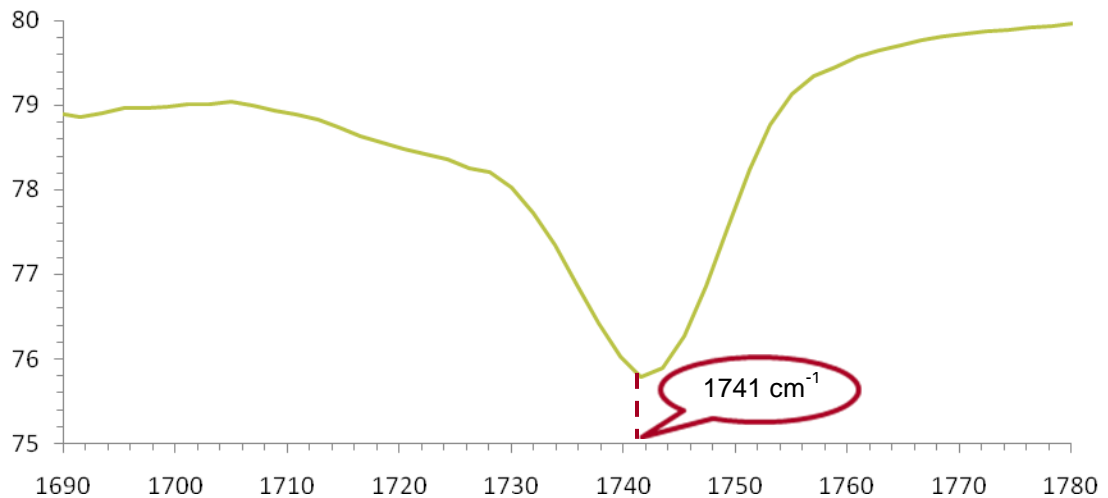


Figura 11: Zoom del espectro infrarrojo del crudo tratado a 250°C y 600 min.



Al comparar los espectros se puede observar la reducción de la banda 1705 cm⁻¹, que corresponde a los ácidos nafténicos [25-28] y la aparición de la banda característica de los esterés ubicada cerca de los 1741 cm⁻¹ [31] corroborando de esta manera que el proceso de esterificación permite la reducción del TAN en el crudo.

4.3 Cinética de la reacción

La ecuación general del balance de moles para cualquier especie química j que este entrando, reaccionando, saliendo y/o acumulándose dentro de cualquier volumen de un sistema se muestra en la ecuación 9 [32].

$$\begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo de } j \\ \text{hacia el} \\ \text{sistema} \\ \left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}}\right) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{generación de} \\ j \text{ por reacción} \\ \text{dentro del} \\ \text{sistema} \\ \left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}}\right) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Velocidad} \\ \text{de flujo de} \\ j \text{ desde el} \\ \text{sistema} \\ \left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}}\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de } j \text{ dentro} \\ \text{sistema} \\ \left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}}\right) \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$F_{j0} + \int^V r_j dV - F_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (10)$$

La reacción de esterificación se llevó a cabo en un reactor BATCH, donde el flujo de entrada y salida es cero ($F_{j0} = F_j = 0$), por lo tanto se obtiene:

$$\int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (11)$$

Considerando que la mezcla de reacción es perfectamente homogénea, entonces:

$$r_j V = \frac{dN_j}{dt} \quad (12)$$

Considerando:

$$N_j = C_j * V \quad (13)$$

$$r_j V = \frac{d(C_j * V)}{dt} \quad (14)$$

El volumen no varía con el tiempo, por lo tanto:

$$r_j V = \frac{dC_j}{dt} * V \rightarrow r_j = \frac{dC_j}{dt} \quad (15)$$

La velocidad de reacción es igual a una constante de velocidad k multiplicada por las concentraciones de los reactivos elevados a una constante, entonces:

$$k * C_j^\alpha * C_i^\beta = \frac{dC_j}{dt} \quad (16)$$

Los reactivos en el proceso de esterificación son los ácidos nafténicos presentes en el crudo y el metanol, por lo tanto, j representa los ácidos nafténicos, i el

metanol y $\alpha + \beta$ el orden de la reacción. El signo menos hace referencia a la velocidad de desaparición de los ácidos nafténicos (AN), por lo tanto:

$$k * C_{AN}^{\alpha} * C_{CH_3OH}^{\beta} = -\frac{dC_{AN}}{dt} \quad (17)$$

La concentración de ácidos en el crudo es relativamente baja, alrededor de 0,131 moles/L (TAN: 7,33), el metanol utilizado excede 20 veces el necesario para reaccionar teóricamente con los ácidos, por ello la influencia del metanol se puede ignorar, entonces:

$$k * C_{AN}^{\alpha} = -\frac{dC_{AN}}{dt} \quad (18)$$

4.3.1 Orden de la reacción:

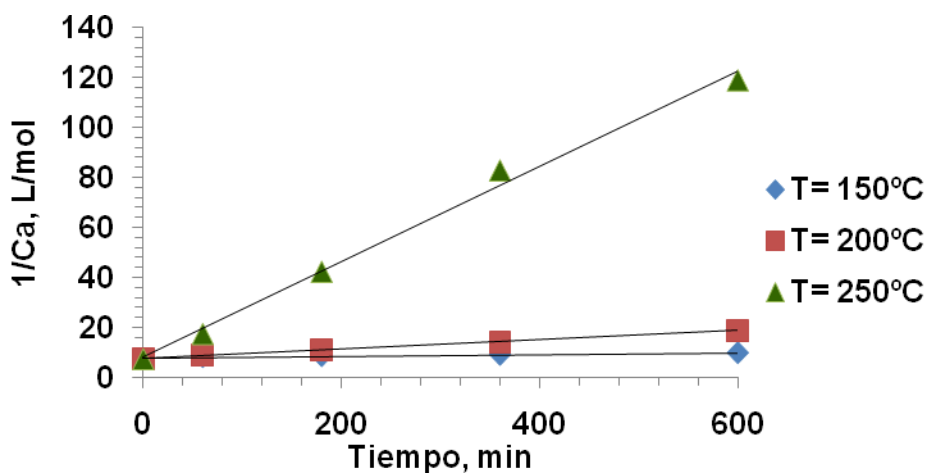
Para determinar el orden de reacción se utilizó el método integral, en el cual se supone el orden de reacción y se integra la ecuación diferencial usada para modelar el sistema por lotes [32]. En la Tabla 5 se muestra según el orden, el tipo de gráfica que debe realizarse, ésta debe ser lineal para corroborar el orden supuesto [32].

Tabla 5: Gráficas según orden de reacción.

Orden de reacción	Gráfica
Cero	C_A vs Tiempo
Uno	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ vs Tiempo
Dos	$\frac{1}{C_A}$ vs Tiempo

Al graficar el inverso de la concentración de los ácidos nafténicos en el crudo versus tiempo (minutos), se obtiene la Figura 12.

Figura 12: Cinética de esterificación a 150, 200 y 250 °C.



En la Figura 12 se puede observar la relación lineal entre el inverso de la concentración ($1/C_{AN}$) y el tiempo, indicando de esta manera que la esterificación de ácidos nafténicos con metanol es una reacción de segundo orden, por lo tanto la ecuación 18 se convierte en:

$$k * C_{AN}^2 = - \frac{dC_{AN}}{dt} \quad (19)$$

Integrando con $C_{AN} = C_{AN_0}$, inicialmente da:

$$\frac{1}{C_{AN}} - \frac{1}{C_{AN_0}} = kt \quad (20)$$

Donde C_{AN_0} es la concentración inicial de los ácidos nafténicos en el crudo. En la Tabla 6, se presentan las constantes de velocidad presentadas por la reacción de esterificación con diferentes temperaturas.

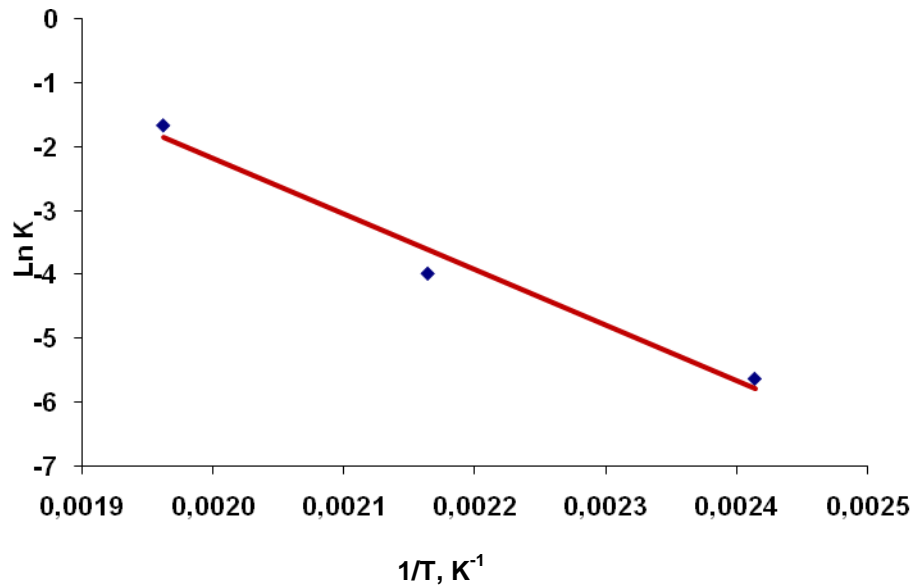
Tabla 6: Constantes de velocidad de la esterificación

Temperatura °C	Función	K (L*min/mol)	R ²
150	$1/ C_A = 0,1903 t + 8,2467$	0,1903	0,909
200	$1/ C_A = 0,0187t + 7,8132$	0,0187	0,999
250	$1/ C_A = 0,0036 t + 8,0202$	0,0036	0,994

4.3.2 Energía de activación y factor de frecuencia.

La energía de activación es calculada con la linealización de la ecuación de Arrhenius, como se muestra en la Figura 13.

Figura 13: Relación de Arrhenius



La ecuación de ajuste es:

$$y = 14,761 - \frac{8692,8}{T} \quad R^2 = 0,98 \quad (21)$$

Linealizando la ecuación de Arrhenius se obtiene:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

$$k = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (23)$$

$$\ln A = 14,761 \quad (24)$$

$$A = e^{14,761} \quad (25)$$

$$A = 2,57 * 10^6 \left(\frac{L}{mol * min} \right) \quad (26)$$

$$\frac{E_a}{R} = 8,6928 * 10^3 \quad (27)$$

$$R = 0,008314 \left(\frac{atm.L}{mol.K} \right) \quad (28)$$

$$E_a = 72,27 \frac{kJ}{mol} \quad (29)$$

La energía de activación de la esterificación es 72,27 kJ/mol (reacción endotérmica), y el factor de frecuencia es $2,57 * 10^6$ (L/mol*min).

Por lo tanto el modelo cinético de esterificación es:

$$k = 2.57 * 10^6 \exp \left(\frac{-72.27 * 10^3}{RT} \right) \quad (30)$$

$$\frac{-dC_A}{dt} = 2.57 * 10^6 \exp \left(\frac{-72.27 * 10^3}{RT} \right) C_A^2 \quad (31)$$

4.4 Pruebas de corrosión

Se realizaron pruebas de inmersión total en una autoclave para determinar el porcentaje de reducción de corrosividad cuando el crudo es esterificado. Estas pruebas de corrosividad se evaluaron en un acero al carbono AISI-SAE 1020. Las condiciones experimentales de la prueba de corrosividad se especifican en la Tabla 7.

Tabla 7: Condiciones de operación en las pruebas de corrosión

Crudo	TAN	Agitación r.p.m	Temperatura, °C	Tiempo, min
Crudo no tratado	7,33	600	300	720
Crudo esterificado	0,469	600	300	720

Para la determinación de la velocidad de corrosión se utilizó la ecuación 32 [7].

$$mpy = \frac{W * K}{A * T * D} \quad (32)$$

Donde:

- ➔ W : Pérdida en peso (g).
- ➔ K : Constante de velocidad de corrosión ($3.45 * 10^6$).
- ➔ A : Área (cm^2).
- ➔ T : Tiempo de exposición (horas).
- ➔ D : Densidad del metal base.

La velocidad de corrosión se reporta comúnmente en milésimas de pulgadas de penetración (1 mil = 0,001 plg) por año (mpy).

La pérdida de peso, el área expuesta y los mpy obtenidos en estas pruebas de corrosión se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Resultados obtenidos de la velocidad de corrosión

TAN	Perdida de peso (g)	Área expuesta (cm^2)	mpy
7,33	$2,69 * 10^{-3}$	2,87655	34,16
0,469	$2,45 * 10^{-4}$	2,90362	3,08

Por el proceso de esterificación cuyas condiciones de operación fueron 250°C y 600 minutos, se logró disminuir la velocidad de corrosión en un 90,9%.

5.CONCLUSIONES

Para la industria del petróleo la remoción de ácidos nafténicos es fundamental para reducir el efecto corrosivo que tienen los hidrocarburos sobre los diversos equipos. La esterificación puede ser una buena técnica para disminuir la acidez del crudo, puesto que al incrementar la temperatura y el tiempo de reacción el porcentaje de remoción aumenta considerablemente. Se logró una reducción del 93,6% del Número Total Ácido en el hidrocarburo tratado a unas condiciones de operación de 250°C y 600 minutos, permitiendo así la disminución en un 90,9% la velocidad de corrosión.

Se pudo comprobar que la disminución del TAN presentada en el crudo tratado, fue por la esterificación de los ácidos nafténicos, ya que al realizar un análisis comparativo de la microscopia de infrarrojo, tanto del crudo esterificado como del no tratado, se observó una disminución en la banda característica del grupo carboxílico de los ácidos ubicada cerca a 1705 cm^{-1} y la aparición de la banda característica del grupo ester ubicada cerca a 1741 cm^{-1} .

La cinética de esterificación de ácidos nafténicos con el metanol se ajusta a una reacción de segundo orden, donde la constante de reacción disminuye con el aumento de la temperatura. La energía de activación fue de 72,27 kJ/mol y el factor de frecuencia es $2,57 \cdot 10^6\text{ L/mol}\cdot\text{min}$.

La velocidad de corrosión del acero al carbono AISI-SAE 1020 disminuyó en un 90,9% cuando el crudo fue desacidificado por esterificación. Este resultado evidencia la aplicabilidad técnica de este proceso a nivel industrial para reducción del efecto sobre la integridad de los equipos, cuando se procesas crudos de alta acidez.

6. FUTUROS TRABAJOS

Hacer un estudio detallado del tipo de corrosión que presentan los cupones tras su inmersión directa en un crudo pesado, variando sus condiciones de operación.

Evaluar el proceso de esterificación al adicionar un catalizador y determinar la energía de activación, permitiendo de esta manera demostrar el beneficio que este ocasiona en la reacción.

Diseñar y evaluar un reactor con el fin de escalar el proceso a nivel industrial, realizando su respectivo análisis técnico y económico de la viabilidad de esta técnica.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. TREVIÑO, Manuel. (2006). Venezuela y Canadá son el boom con sus crudos y bitúmenes. Futuro pesado. Recuperado el 13 de mayo del 2010, de la base de datos del ECOPETROL S. A. http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Informe_Carta_Abr2006/rev_invitado.htm.
2. Estudios y servicios petroleros S.R.L. (s.f.). Recuperado el 29 de abril de 2010 de http://www.oilproduction.net/cms/files/GPA_Nota_Tecnica_63.pdf.
3. Integrando esfuerzos en pro de la industria petrolera colombiana. (nov. 2009). Recuperado el 5 de mayo de 2010, de la base de datos de Cámara Colombiana de Servicios Petroleros.
4. Crudos pesados son la alternativa. (2000). Recuperado el 5 de mayo de 2010, de la base de datos de El tiempo. <http://www.eltiempo.com/archivo/documento/MAM-1220668>.
5. NAVAS QUIROGA, Libardo. Evaluación de resinas comerciales de intercambio iónico para la remoción de ácidos nafténicos. Bucaramanga, 2009, 29 p. Tesis (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas.
6. GONZÁLEZ, Ricardo. A. Procesamiento de crudos de alto TAN Integridad - Herramientas para control de corrosión. ESSO P.A.S.R.L. 2002.
7. PABÓN MENDOZA, Carlos Andrés. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. Bucaramanga, 2008, 63 p. Tesis (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas.
8. CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina; CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. En Revista facultad de ingeniería, U.T.A. Chile. Vol. 12, N°1 (Abril, 2004); p 40-45.
9. PENUETA, Leomar. Stainless steels versus naphthenic acid corrosion in petroleum refining. Venezuela. 1999; p 549-554.
10. LAREDO, Georgina; LÓPEZ, Carla; CASTILLO, Jesús and CANO, José. Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity-Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery. Energy & Fuels 2004, 18, p 1687-1694.

11. California Institute of Technology. Improved Processes to Remove Naphthenic Acids. Final Technical Report. 2005.
12. CHOW, P, Susana. El origen y composición del petróleo. Universidad Nacional Autónoma de México. 2003.
13. ¿Qué es el petróleo? Tipo de petróleo. (s.f.). Recuperado el 1 de mayo del 2010 de <http://www.biodisol.com/medio-ambiente/que-es-el-petroleo-tipos-de-petroleo-hidrocarburos-west-texas-intermediate-petroleo-brent-blend-clasificacion-del-crudo/>.
14. El camino para el éxito con el crudo pesado. (s.f.). Recuperado el 10 de mayo del 2010 de <http://www.heavyoilinfo.com/articulos/el-camino-para-el-exito-con-el-crudo-pesado>.
15. PANTÍN, Ronald. Rubiales, otro peso pesado. Recuperado el 13 de mayo del 2010, de la base de datos del ECOPETROL S.A. 2008 http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera119/rev_reportaje
16. TRONCOSO, Enrique. Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo. Dic. 2009. p 42-55.
17. YANZHEN Z. Wang, XUEYING Y. Sun, YANPING P. Liu, y CHENGUANG G. Liu. Removal of Naphthenic Acids from a Diesel Fuel by Esterification. *Energy & Fuels* 2007, 21, 941-943.
18. Naphthenic Acid Bearing Refinery Feedstocks and Corrosion Abatement. (s.f.). Recuperado el 24 de abril del 2010 de <http://www.aiche-chicago.org/symposium06/haynes.pdf>.
19. Naphthenic Acids. (s.f.). Recuperado el 29 de abril del 2010 de http://www.merichem.com/products_services/naphthenic_acid/products/product_bulletin.php.
20. Química orgánica. Tema 1: Alcanos. (s.f.). Recuperado el 25 de abril del 2010 de <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/QO/tema11QO.pdf>.
21. ASTM G1-90 (Reapproved 1999). Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens.
22. CI COSASCO Two-Inch System Corrosion Coupons. (s.f.) Recuperado el 15 de mayo del 2010 de <http://www.cosasco.com/cosasco-inch-system-corrosion-coupons-p-14-l-en.html>.

23. MEJIA MIRANDA, Carlos Augusto. 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 colombinos. Bucaramanga. 2009, 91 p. Tesis de maestría (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas.
24. ASTM D664-06a. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration.
25. ANNANDALE, Guido; SAVAGE, David; BALLINGER, Bruce. Process for neutralization of petroleum acids. United States Patent. US 5683626. 1997, 3 p.
26. ASTM G31-72. (Reapproved 2004) Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.
27. ANNANDALE, Guido; SAVAGE, David; BALLINGER, Bruce; BLUM, Edilson; WALES, William. Esterification of acidic crudes. United States Patent. US 6251305. 2001, 5 p.
28. SISKIN, Michael; BLUM, Edilson; ANNANDALE, Guido. Process for treatment of petroleum acids. United States Patent. US 6767452. 2004. 6 p.
29. VELIEV, M.G; SADYGOV, O.A; MAMEDOVA, N.A. Esterification of petroleum naphthenic acids with acetylenic alcohols. Petroleum chemistry, Vol 43, N° 3. 2008. 247-252 p.
30. ANNANDALE, Guido; SAVAGE, David; BALLINGER, Bruce; BLUM, Edilson; DALRYMPLE, David; WALES, William. Metal compounds as accelerators for petroleum acid esterification. United States Patent. US 5948238. 1999. 9 p.
31. SKOOG, Douglas; HOLLER, James y CROUCH, Stanley. Principios de análisis instrumental. Sexta edición. México: CENGAGE Learning. 2008. p 1011.
32. FOGLER, H. Scott. Elementos de ingenierías de las reacciones químicas. Tercera edición. México: Prentice Hall. 2001. p 966.
33. JHONSON. D. The safe processing of high naphthenic acid content crude oil-refinery experience and mitigation studies. Paper 03645. Corrosion 2003.