

**DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA SOBRE EL ACERO 316L DE PELICULAS  
DE A/MgO (A: K o Cs) PARA SU UTILIZACIÓN EN LA REMOCIÓN DE ÁCIDOS  
NAFTÉNICOS DE CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS**

**CARLOS AUGUSTO MEJIA MIRANDA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2009**

**DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA SOBRE EL ACERO 316L DE PELICULAS  
DE A/MgO (A: K o Cs) PARA SU UTILIZACIÓN EN LA REMOCIÓN DE ÁCIDOS  
NAFTÉNICOS DE CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS**

**CARLOS AUGUSTO MEJÍA MIRANDA**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Magister en Ingeniería de Materiales**

**Director  
M.Sc CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO  
Universidad Industrial de Santander  
Ingeniero Metalúrgico. M.Sc**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2009**

...A mis padres Luz Marina y Carlos por el amor, la confianza y el apoyo. A mi tía Rosaura por su apoyo incondicional. Mil Gracias..

A mis hermanos Oscar y Laura... Bendiciones...

A mis dos grandes amores Meredy y Carlos Andrés. Gracias por la paciencia y el amor....

## **Agradecimientos**

Al profesor Custodio Vásquez, por el tiempo y dedicación en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al profesor Darío Peña, por ofrecerme la oportunidad de pertenecer al GIC y al semillero de crudos pesados.

A la Doctora Haydeé Quiroga, por la oportunidad de aprender de su gran experiencia...

A mis amigos y compañeros, Carlos Mauricio, Paola, Eddy, Marcela, Dalgy, Karina, Olger, Oscar y demás integrantes del GIC, Gracias y Éxitos para todos....

A mis amigos de siempre, Enrique y Cesar

## Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN .....	15
1.1 Objetivos .....	17
1.2 Hipótesis .....	18
1.3 Organización de la tesis.....	18
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	19
2.1 Generalidades sobre crudos.....	19
2.1.1 Clasificación de petróleo crudo .....	19
2.1.2 Corrosión en la refinación de crudos pesados .....	20
2.1.3 Crudos pesados colombianos.....	21
2.2 Ácidos Nafténicos.....	22
2.3 Corrosión por ácidos nafténicos .....	24
2.3.1 Morfología de la corrosión por ácidos nafténicos .....	24
2.3.2 Áreas afectadas por corrosión de ácidos nafténicos .....	25
2.3.3 Alternativas para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos.....	26
2.4 Remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados por escarboxilación sobre óxidos metálicos .....	28
2.5 Caracterización de ácidos nafténicos .....	29
2.5.1 Espectroscopia de Infrarojo .....	29
2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear .....	31
2.6 Deposición electroforética de materiales cerámicos .....	34
2.6.1 Factores que influyen en la deposición electroforética [29,30] .....	35
2.6.2 Deposición electroforética desde suspensiones no acuosas .....	38
2.6.3 .Cinética de procesos de deposición electroforética.....	38
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	40
3.1 Extracción y caracterización de ácidos nafténicos.....	40
3.1.1 Metodología para extracción de ácidos nafténicos de crudos pesados .....	40
3.1.2 Caracterización estructural de los ácidos nafténicos .....	42
3.2 Preparación y caracterización de los catalizadores .....	43
3.2.1 Impregnación del MgO .....	43
3.2.2 Caracterización de catalizadores.....	46
3.3 Estudio cinético de descarboxilación .....	47
3.3.1 Selección del catalizador .....	48
3.3.2 Caracterización del aceite mineral.....	48
3.3.3 Caracterización de la mezcla comercial de ácidos nafténicos .....	48
3.3.4 Cinética de descarboxilación .....	49
3.3.5 Descarboxilación de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos .....	49
3.3.6 Deposición electroforética del catalizador .....	50
3.3.7 Preparación de la suspensión .....	50
3.3.8 Cinética de deposición electroforética .....	50
3.3.9 Tratamiento superficial de los catalizadores inmovilizados .....	51

3.3.10 Caracterización de los recubrimientos obtenidos .....	51
3.4 Evaluación del catalizador inmovilizado en la reacción de descarboxilación	52
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	55
4.1 Extracción y caracterización de ácidos nafténicos de crudos pesados .....	55
4.1.1 Caracterización por espectroscopia de Infrarrojo .....	57
4.1.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C y <sup>1</sup> H. ....	58
4.1.3 Peso molecular promedio de los ácidos nafténicos .....	62
4.2 Preparación y caracterización de los catalizadores .....	63
4.3 Estudio cinético de descarboxilación .....	64
4.3.1 Caracterización del aceite mineral.....	64
4.3.2 Caracterización de la mezcla comercial de ácidos nafténicos .....	64
4.3.3 Selección del catalizador .....	65
4.3.4 Cinética de descarboxilación de ácidos nafténicos .....	66
4.3.5 Descarboxilación de ácidos nafténicos de un crudo pesado .....	72
4.4 Deposición electroforética del catalizador .....	73
4.5 Tratamiento térmico de los recubrimientos .....	79
4.6 Evaluación del catalizador inmovilizado .....	80
CONCLUSIONES .....	82
FUTUROS TRABAJOS .....	84
BIBLIOGRAFIA.....	85
ANEXOS .....	90

## LISTA DE TABLAS

	Pag.
<u><a href="#">Tabla 1.</a></u> <u><a href="#">Regiones del Espectro de Infrarrojo</a></u>	<u><a href="#">30</a></u>
<u><a href="#">Tabla 2.</a></u> <u><a href="#">Bandas características de un ácido en el espectro infrarrojo</a></u>	<u><a href="#">31</a></u>
<u><a href="#">Tabla 3.</a></u> <u><a href="#">Principales diferencias entre técnicas de deposición</a></u>	<u><a href="#">31</a></u>
<u><a href="#">Tabla 4.</a></u> <u><a href="#">Resultados obtenidos del proceso de extracción de ácidos nafténicos</a></u>	<u><a href="#">55</a></u>
<u><a href="#">Tabla 5.</a></u> <u><a href="#">Factor de aromaticidad de los ácidos nafténicos extraídos de los crudos Jazmín y Teca Nare</a></u>	<u><a href="#">60</a></u>
<u><a href="#">Tabla 6.</a></u> <u><a href="#">Composición química de los catalizadores</a></u>	<u><a href="#">63</a></u>
<u><a href="#">Tabla 7.</a></u> <u><a href="#">Propiedades superficiales de los catalizadores</a></u>	<u><a href="#">63</a></u>
<u><a href="#">Tabla 8.</a></u> <u><a href="#">Constantes de velocidad para la reacción no catalizada</a></u>	<u><a href="#">69</a></u>
<u><a href="#">Tabla 9.</a></u> <u><a href="#">Constante de velocidad para la reacción catalizada</a></u>	<u><a href="#">71</a></u>
<u><a href="#">Tabla 10.</a></u> <u><a href="#">Constantes de Hamaker en función del campo eléctrico aplicado</a></u>	<u><a href="#">76</a></u>
<u><a href="#">Tabla 11.</a></u> <u><a href="#">Composición química del recubrimiento obtenido</a></u>	<u><a href="#">78</a></u>
<u><a href="#">Tabla 12.</a></u> <u><a href="#">Composición química del recubrimiento después de la reacción de descarboxilación en el reactor tubular.</a></u>	<u><a href="#">81</a></u>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b><u>Figura 1.</u></b> <u>Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos</u>	<u>20</u>
<b><u>Figura 2.</u></b> <u>Gravedad API de crudos pesados colombianos</u>	<u>21</u>
<b><u>Figura 3.</u></b> <u>Número Total Acido, TAN, de crudos pesados colombianos</u>	<u>22</u>
<b><u>Figura 4.</u></b> <u>Estructura molecular general de ácidos nafténicos</u>	<u>23</u>
<b><u>Figura 5.</u></b> <u>Ejemplos de algunas estructuras moleculares aceptadas actualmente como ácidos nafténicos</u>	<u>23</u>
<b><u>Figura 6.</u></b> <u>Aspecto morfológico de materiales corroídos por ácidos nafténicos. a) Régimen turbulento – líneas de transferencia b) Parte superior de la torre de destilación</u>	<u>25</u>
<b><u>Figura 7.</u></b> <u>Áreas susceptibles a la corrosión por ácidos nafténicos en las unidades de refinación</u>	<u>26</u>
<b><u>Figura 8.</u></b> <u>Orientación de los espines nucleares en ausencia y presencia de un campo magnético</u>	<u>32</u>
<b><u>Figura 9.</u></b> <u>Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de C<sup>13</sup> del ácido ciclopentil acético</u>	<u>39</u>
<b><u>Figura 10.</u></b> <u>Ilustración esquemática de los procesos de deposición electroforética. a) EPD catódica. b) EPD anódica</u>	<u>40</u>
<b><u>Figura 11.</u></b> <u>Ilustración esquemática del proceso de extracción líquido – líquido de la fracción ácida de un crudo</u>	<u>41</u>
<b><u>Figura 12.</u></b> <u>Diagrama de estabilidad termodinámica para el sistema Mg-H-O</u>	<u>44</u>
<b><u>Figura 13.</u></b> <u>Influencia de la temperatura de calcinación en el área superficial del MgO</u>	<u>45</u>

<b><u>Figura 14.</u></b>	<b><u>Influencia de la temperatura de calcinación en el área superficial del MgO</u></b>	<b><u>45</u></b>
<b><u>Figura 15.</u></b>	<b><u>Método de impregnación húmeda para modificación de catalizadores</u></b>	<b><u>46</u></b>
<b><u>Figura 16.</u></b>	<b><u>Diagrama esquemático de la autoclave de las pruebas de descarboxilación</u></b>	<b><u>47</u></b>
<b><u>Figura 17.</u></b>	<b><u>Diagrama esquemático de la celda de deposición electroforética</u></b>	<b><u>51</u></b>
<b><u>Figura 18.</u></b>	<b><u>Diagrama esquemático del reactor construido para las pruebas de descarboxilación con el catalizador inmovilizado</u></b>	<b><u>52</u></b>
<b><u>Figura 19.</u></b>	<b><u>Dimensiones de las probetas utilizados como platos en el reactor catalítico</u></b>	<b><u>53</u></b>
<b><u>Figura 20.</u></b>	<b><u>Sistema utilizado para evaluación de descarboxilación catalítica en el reactor tubular</u></b>	<b><u>53</u></b>
<b><u>Figura 21.</u></b>	<b><u>Espectro de Infrarrojo del crudo Jazmín antes y después de la extracción</u></b>	<b><u>56</u></b>
<b><u>Figura 22.</u></b>	<b><u>Espectro de Infrarrojo del crudo Teca antes y después de la extracción</u></b>	<b><u>56</u></b>
<b><u>Figura 23.</u></b>	<b><u>Espectro de infrarrojo del crudo Nare antes y después de la extracción</u></b>	<b><u>57</u></b>
<b><u>Figura 24.</u></b>	<b><u>Espectro de Infrarrojo de los ácidos nafténicos de los crudos pesados Jazmín, Teca y Nare</u></b>	<b><u>58</u></b>
<b><u>Figura 25.</u></b>	<b><u>Espectro de <math>^1\text{H}</math> RMN de la fracción ácida extraída del crudo jazmín</u></b>	<b><u>69</u></b>
<b><u>Figura 26.</u></b>	<b><u>Espectro de <math>^1\text{H}</math> RMN de la fracción ácida extraída del crudo Teca-Nare</u></b>	<b><u>59</u></b>
<b><u>Figura 27.</u></b>	<b><u>Espectro de <math>^{13}\text{C}</math>-RMN de la fracción ácida extraída del crudo jazmín</u></b>	<b><u>61</u></b>
<b><u>Figura 28.</u></b>	<b><u>Espectro de <math>^{13}\text{C}</math>-RMN de la fracción ácida extraída del</u></b>	<b><u>61</u></b>

crudo Teca-Nare

<b><u>Figura 29.</u></b>	<b><u>Peso molecular promedio de los ácidos nafténicos de los crudos pesados Jazmín, Teca y Nare</u></b>	<b><u>62</u></b>
<b><u>Figura 30.</u></b>	<b><u>Espectro de Infrarrojo mezcla comercial de ácidos nafténicos</u></b>	<b><u>65</u></b>
<b><u>Figura 31.</u></b>	<b><u>Influencia del catalizador en la descarboxilación de ácidos nafténicos</u></b>	<b><u>66</u></b>
<b><u>Figura 32.</u></b>	<b><u>Descarboxilación de ácidos nafténicos en ausencia de catalizador</u></b>	<b><u>68</u></b>
<b><u>Figura 33.</u></b>	<b><u>Relación de Arrhenius. Reacción no catalizada</u></b>	<b><u>69</u></b>
<b><u>Figura 34.</u></b>	<b><u>Descarboxilación con Cs/MgO como catalizador</u></b>	<b><u>70</u></b>
<b><u>Figura 35.</u></b>	<b><u>Relación de Arrhenius. Reacción catalizada</u></b>	<b><u>71</u></b>
<b><u>Figura 36.</u></b>	<b><u>Descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Tiempo de reacción 360 minutos</u></b>	<b><u>72</u></b>
<b><u>Figura 37.</u></b>	<b><u>Distribución microgranulométrica del MgO sedimentado</u></b>	<b><u>73</u></b>
<b><u>Figura 38.</u></b>	<b><u>Influencia del tiempo y el campo eléctrico sobre la masa depositada</u></b>	<b><u>74</u></b>
<b><u>Figura 39.</u></b>	<b><u>Influencia del tiempo en la masa depositada para diferentes campos eléctricos</u></b>	<b><u>75</u></b>
<b><u>Figura 40.</u></b>	<b><u>Influencia del campo eléctrico en el factor de deposición de Hamaker</u></b>	<b><u>77</u></b>
<b><u>Figura 41.</u></b>	<b><u>Recubrimiento de Cs/MgO sobre el acero inoxidable 316L</u></b>	<b><u>78</u></b>
<b><u>Figura 42.</u></b>	<b><u>Influencia del tiempo de tratamiento térmico sobre la adherencia de los recubrimientos</u></b>	<b><u>79</u></b>
<b><u>Figura 43.</u></b>	<b><u>Corte transversal de una probeta recubierta de catalizador. Tiempo de calcinación 10 horas</u></b>	<b><u>80</u></b>
<b><u>Figura 44.</u></b>	<b><u>Fotografía platos de acero recubiertos con el catalizador</u></b>	<b><u>80</u></b>

## RESUMEN

**TÍTULO:** DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA SOBRE EL ACERO 316L DE PELICULAS DE A/MgO (A: K o Cs) PARA SU UTILIZACIÓN EN LA REMOCIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS.<sup>1</sup>

**AUTOR:** Ing. CARLOS AUGUSTO MEJÍA MIRANDA<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Ácidos nafténicos, Crudos pesados, Descarboxilación catalítica, corrosión.

### DESCRIPCIÓN

La remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados es uno de los temas de mayor interés para la industria del petróleo. En este trabajo se realizó la extracción y caracterización estructural mediante las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo, Resonancia Magnética y Osmometría de presión de vapor, de los ácidos nafténicos de tres crudos pesados colombianos. Se evaluó la aplicabilidad del proceso de descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos. La modificación superficial de MgO con metales alcalinotérreos se realizó por un método de impregnación húmeda y se obtuvo un aumento significativo de la basicidad del MgO principalmente cuando fue impregnado con Cesio. Se realizó el estudio cinético de la reacción de descarboxilación catalizada y no catalizada y se determinó una disminución en la energía de activación de la reacción del 44.7% con la presencia del catalizador. Una vez evaluado el catalizador se realizó el estudio cinético de deposición electroforética sobre el acero 316L obteniéndose mejores resultados a 50V/cm y 60 segundos de deposición. Los mejores resultados de sinterización del Catalizador sobre el acero se obtuvo a 550°C y 10 horas. Finalmente, se realizó la deposición electroforética del catalizador sobre los platos de un reactor tubular y se evaluó la reacción de descarboxilación a 150°C y un flujo volumétrico de 85 cc/minuto. La remoción de ácidos nafténicos fue del 30.53%. Los resultados demuestran la aplicabilidad de la descarboxilación catalítica a nivel industrial para la remoción de ácidos nafténicos.

---

<sup>1</sup> Proyecto de grado

<sup>2</sup> Facultad de Ingenieras Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Grupo de Investigaciones en Corrosión. Director: Custodio Vásquez Quintero

## SUMMARY

**TÍTULO:** ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF A/MgO (A: K o Cs) FILMS ON 316L STAINLESS STEEL FOR THE REMOVAL OF NAPHTHENIC ACIDS FROM COLOMBIAN HEAVY OILS.

**AUTOR:** Ing. CARLOS AUGUSTO MEJÍA MIRANDA<sup>3</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Ácidos nafténicos, Crudos pesados, Descarboxilación catalítica, corrosión.

## DESCRIPCIÓN

Removal of naphthenic acids from heavy oils is a topic of high importance for the oil industry. The characterization of naphthenic acids obtained from three colombian crudes was carried out by means of Infrared espectroscopy (IR), Magnetic Resonance (RMNR) and Vapor Pressure Osmometry (VPO). The applicability of the catalytic decarboxylation with MgO was evaluated in this work. Surface modification of MgO with earth alkaline metals was realized by wet impregnation. The results indicated an increase in the basicity of MgO when it was impregnated with cesium. The kinetic study of the catalized and non catalyzed decarboxylation reaction was realized. A decrease of 44.7 % was found in the activation energy of the reaction using the catalyst. After the catalyst evaluation, the kinetic study of electrophoretic deposition on 316 L stainless steel was carried out. The best conditions for the deposition were 50V/cm and 60 s. The sinterization was realized at 550°C and 10 h. Finally, the coatings were tested in a tray reactor at 150° C with a flow of 85 cc/min. The naphthenic acid removal was 30,53%. The results showed the applicability of catalytic decarboxylation for the removal of naphthenic acids in an industrial level. It is necessary to research about catalytic processes that could improved the phase contacts.

---

<sup>3</sup> Physicochemical Faculty, Masters in Materials Engineering. Group of research in corrosion. Director: Custodio Vasquez Quintero.

# 1. INTRODUCCIÓN

La disminución de las reservas mundiales de crudo convencional o liviano ha llevado a la industria del petróleo a explorar alternativas de producción y refinación de crudos pesados y extrapesados. El crecimiento en la explotación de estos crudos no convencionales se debe principalmente a la demanda mundial del petróleo y al avance tecnológico que ha permitido la reducción de costos de producción hasta márgenes rentables. Para el mundo, y especialmente para los países de América Latina, las reservas de crudo pesado se han convertido en recursos estratégicos, teniendo en cuenta que las posibilidades de encontrar yacimientos representativos de crudo liviano son cada vez más escasas [1].

Los inconvenientes que se presentan en la explotación y procesamiento de crudos no convencionales se pueden dividir en dos: un problema relacionado con la movilidad, viscosidad mayor a 100 cp a 30°C, lo cual hace necesario implementar métodos alternativos de explotación y transporte; el otro inconveniente esta relacionado con los altos contenidos de azufre (>1) y de ácidos nafténicos que hace susceptible a la corrosión los materiales usualmente empleados en la refinación de crudos livianos.

El fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos fue detectado por primera vez en 1920 [2-4], y a pesar de los avances obtenidos durante casi un siglo, aún no se tiene claridad sobre el mecanismo y los factores que lo controlan. La presencia de estos ácidos en los crudos pesados y sus derivados promueve la aparición de una forma típica de ataque denominada corrosión nafténica. Este tipo de corrosión es observada en la industria del petróleo, principalmente en las unidades de destilación atmosférica y de vacío, y en las líneas de transferencia entre los hornos de precalentamiento y estas unidades [5,6]. Si los crudos colombianos de alta acidez no son refinados en el país, sino comercializados en el mercado

internacional; el nivel de acidez ocasiona una depreciación en el precio del crudo de U\$ 0.50 por barril por unidad de TAN [7].

La cantidad considerable de reservas de crudo pesado en Colombia, ubicadas en las cuencas del Magdalena Medio y los Llanos Orientales y el aumento en la producción de estos crudos en los últimos años, requiere el desarrollo de investigación para proponer alternativas que permitan un procesamiento con altos rendimientos y bajo efecto sobre la integridad estructural de los equipos. Los crudos pesados colombianos Jazmín y Teca Nare son catalogados, según su número de acidez total, como crudos altamente corrosivos. Sin embargo, su producción y refinación son imprescindibles para el cumplimiento de las metas propuesta por ECOPETROL a mediano plazo.

El control de la corrosión por ácidos nafténicos es considerado como una de los temas de mayor interés para el procesamiento de crudos pesados. Prácticas comerciales utilizadas comúnmente para el control de la corrosión, relacionadas con la dilución, el lavado con compuestos básicos y la aplicación de inhibidores, no han proporcionado resultados enteramente satisfactorios [6]. El estudio de nuevos métodos de remoción de ácidos nafténicos es de vital importancia para una adecuada explotación de las reservas de crudos pesados colombianos.

La descarboxilación de ácidos nafténicos empieza a presentarse a temperaturas superiores a 300°C pero en presencia de un catalizador la velocidad de esta reacción aumenta a temperaturas más bajas. La descarboxilación catalítica que se ha utilizado ampliamente en procesos de química orgánica, recientemente ha despertado el interés de la industria del petróleo como un proceso viable técnica y económicamente para la reducción de acidez de crudos [4,8].

La utilización de óxidos que actúan como sitios activos para reacciones de descarboxilación es una alternativa que ha llamado la atención de la industria del petróleo [4,8]. Es necesario para su posterior aplicación evaluar diferentes tipos de

óxidos, optimizar las condiciones de operación y diseñar y construir unidades que permitan su aplicación a nivel industrial.

En esta investigación se prepararon nuevos catalizadores con el fin de aumentar la basicidad del MgO. También se evaluaron estos catalizadores en un reactor discontinuo. Posteriormente se realizó la inmovilización del catalizador utilizando la técnica de deposición electroforética. Finalmente se evaluó el porcentaje de remoción de ácidos nafténicos utilizando el catalizador inmovilizado en un reactor tubular.

### **1.1 Objetivos**

El objetivo principal de esta investigación fue evaluar la influencia de la adición de metales alcalinotérreos al MgO para mejorar las condiciones desde el punto de vista tecnológico de la reacción de descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos. Estos catalizadores fueron preparados utilizando el método de impregnación húmeda a partir de sales precursoras.

Los objetivos específicos son:

- 1 Caracterizar estructuralmente mediante técnicas de espectroscopia los ácidos nafténicos de los crudos pesados Jazmín y Teca Nare.
- 2 Evaluar la cinética de deposición electroforética de A/MgO (K o Cs) sobre el acero 316L, para obtener películas que proporcionen el mayor rendimiento en las reacciones de descarboxilación.
- 3 Evaluar la eficiencia de la remoción de los ácidos nafténicos de crudos pesados utilizando una película de A/MgO (K ó Cs) soportada electroforéticamente sobre un sustrato de acero 316L.

## **1.2 Hipótesis**

Teniendo en cuenta la revisión bibliográfica y los objetivos propuestos se plantearon dos hipótesis:

- La etapa controlante en la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos es la adsorción por neutralización ácido – base sobre los sitios básicos activos del MgO.
- Es posible obtener películas de A/MgO (A: K ó Cs) soportadas sobre el acero 316L con propiedades morfológicas adecuadas para lograr altos rendimientos en la descarboxilación de ácidos nafténicos.

## **1.3 Organización de la tesis**

Esta tesis se ha estructurado de la siguiente manera: El capítulo uno provee información que permite entender la importancia de este trabajo. El capítulo dos comprende los fundamentos teóricos utilizados para el desarrollo de esta investigación. El capítulo tres corresponde a la metodología experimental, el cual se divide en tres secciones: la primera se enfoca a la extracción y caracterización estructural de los ácidos nafténicos de los crudos pesados Jazmín y Teca Nare. La segunda comprende la preparación, caracterización y evaluación de catalizadores básicos para la descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos. En la tercera sección se realizó el estudio cinético de deposición electroforética sobre el acero 316L del catalizador que presentó los mejores resultados de remoción. En la sección cuarta se evaluó la estabilidad y eficiencia de las películas depositadas en el proceso de descarboxilación. El cuarto capítulo corresponde al análisis de los resultados obtenidos.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se presentan los diferentes conceptos necesarios para la formulación y desarrollo de la investigación. Se contextualiza al lector sobre los avances realizados en el tema por otros investigadores.

### 2.1 Generalidades sobre crudos

El crudo es una mezcla compleja de compuestos químicos orgánicos llamados hidrocarburos. La diversidad de las mezclas de hidrocarburos y la variación en la combinación determinan la apariencia, consistencia y tipo de crudo. El tipo de mezcla esta 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 [6,9].

#### 2.1.1 Clasificación de petróleo crudo

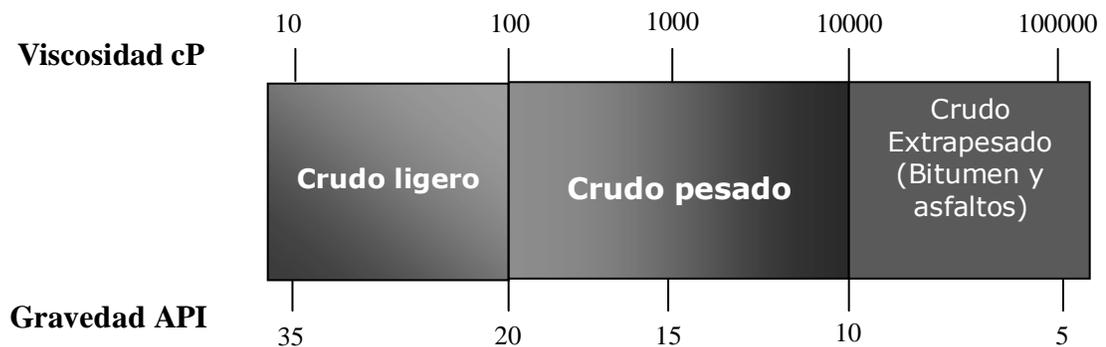
Dependiendo de las propiedades físicas y químicas existen diferentes formas para clasificar al petróleo crudo; sin embargo, la clasificación mas generalizada en la industria del petróleo se expresa en una escala normalizada por Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute, API) que se denominó gravedad API y se evalúa mediante la siguiente expresión de acuerdo a la norma ASTM D-287:

$$API = \frac{141,5}{\frac{sg_{15^{\circ}C}}{sg_{15^{\circ}C}}} - 131,5 \quad (1)$$

Donde  $sg_{(15^{\circ}C/15^{\circ}C)}$  es la densidad de la muestra de crudo a 15°C dividida

entre la densidad del agua a la misma temperatura. Con base en la gravedad API, el petróleo crudo se clasifica en tres grandes grupos, en el cual, los crudos pesados se encuentran clasificados en el rango de gravedad específica de 10-20. En la Figura 1, se presenta la clasificación de los crudos según la gravedad API [9].

Figura 1. Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos



Como se observa en la Figura anterior, las extremadamente altas viscosidades de los crudos pesados y extrapesados conllevan a la implementación de métodos alternativos de producción y transporte.

### 2.1.2 Corrosión en la refinación de crudos pesados

Generalmente, las impurezas que ocasionan problemas de corrosión en el transporte y refinación de crudos se presentan en mayor concentración en los crudos pesados. En el caso específico de la refinación, altos contenidos de azufre y ácidos orgánicos conocidos como ácidos nafténicos causan problemas de corrosión en los materiales [5,6,10,11]. Además del azufre y de los ácidos nafténicos, altas concentración de sales inorgánicos como  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{MgCl}_2$  hidrolizan para formar ácido clorhídrico que se condensa en los sistemas de cima causando serios problemas de corrosión [5,12,13].

El nivel de acidez de un crudo se determina por la titulación de una muestra del hidrocarburo con KOH. Las normas técnicas establecidas para determinar el número de acidez total son: la norma ASTM D-664 y ASTM D-974. El nivel de acidez se denomina en la industria del petróleo como TAN (Total Acid Number) y se expresa como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo [mgKOH/g]. La industria del petróleo ha adoptado el TAN como un parámetro para predecir la corrosividad de crudos, a pesar que las normas ASTM utilizadas para su determinación especifican claramente que no existe una relación directa entre este parámetro y la agresividad del crudo hacia los materiales. Los refinadores clasifican a un crudo como corrosivo cuando poseen un TAN mayor que 0,5 [5,14].

### 2.1.3 Crudos pesados colombianos

Colombia posee reservas importantes de crudos pesados en las Cuencas del Magdalena Medio y los Llanos Orientales. Los crudos pesados ubicados en la zona del Magdalena medio presentan niveles altos de acidez. Crudos representativos de esta región son Jazmín y Teca Nare. En las figuras 2 y 3, se presenta la gravedad específica y el TAN, respectivamente.

Figura 2. Gravedad API de crudos pesados colombianos.

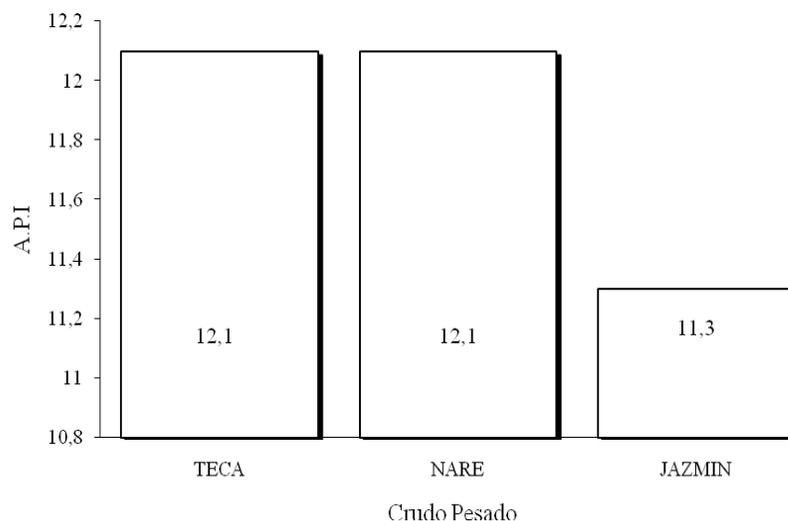
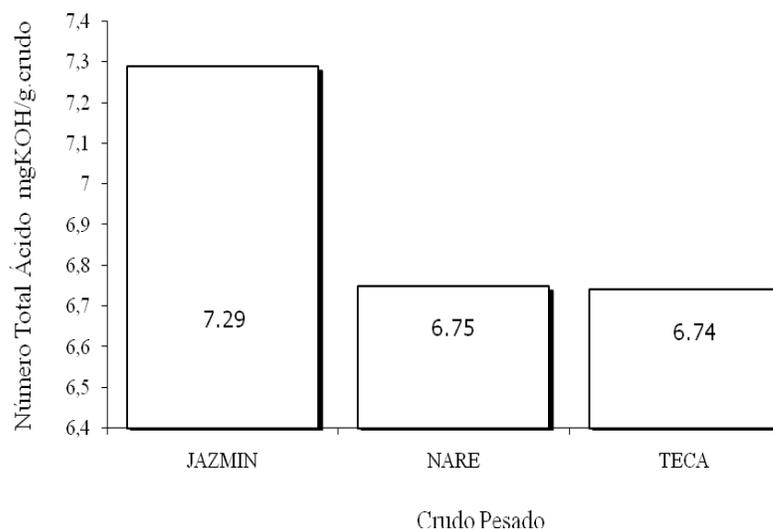


Figura 3. Número Total Acido, TAN, de crudos pesados colombianos



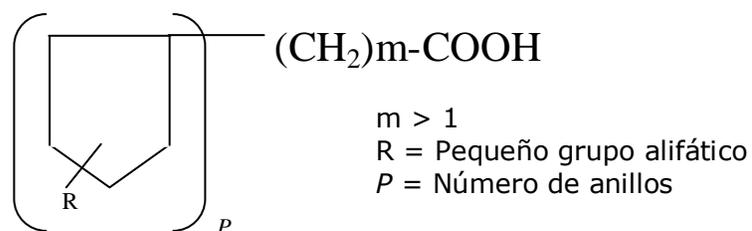
Fuente: ECOPEL

Se observa en las figuras anteriores los altos niveles de acidez de estos crudos pesados, lo cual ocasiona una restricción en el proceso de refinación en donde no pueden ingresar de otra forma que no sea diluido y en la mayoría de los casos con inhibidores para proteger la infraestructura. Por otra parte, la comercialización en el mercado internacional de estos crudos sin procesar causa un castigo en el precio del barril de 0,50 U\$ por unidad de TAN [7]. Por tal motivo, es necesario realizar investigación direccionada a mitigar el efecto corrosivo de estos ácidos sobre la infraestructura utilizada para su refinación.

## 2.2 Ácidos Nafténicos

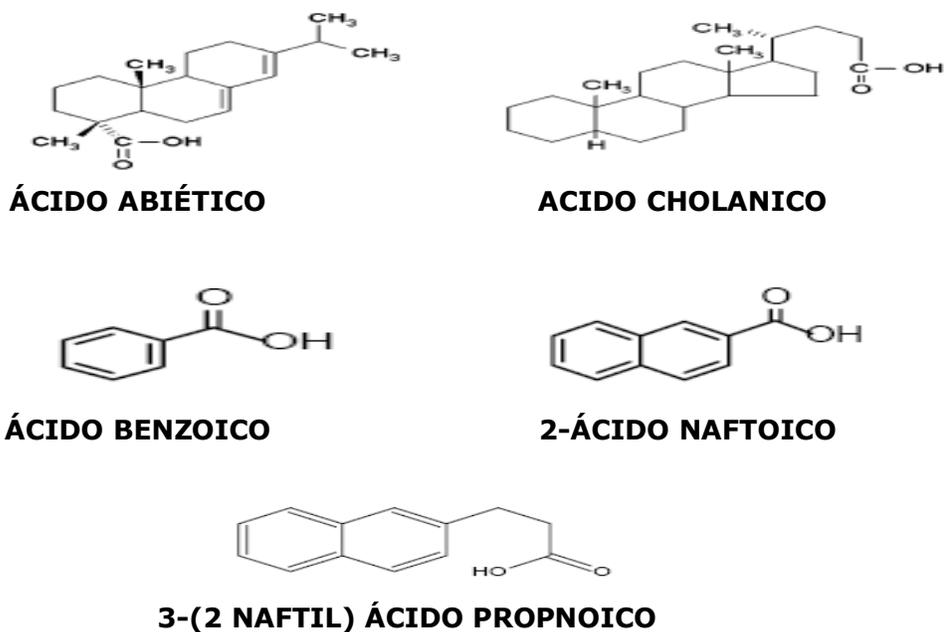
Son conocidos por ácidos nafténicos una compleja mezcla de ácidos carboxílicos alquil-sustituidos y cicloalifáticos con formula molecular  $C_nH_{2n+z}O_2$ , donde n indica el número de carbón y z es cero o un entero negativo que representa la deficiencia de hidrógeno por la formación de los anillos. Dividiendo el valor de z en 2 se obtiene el número anillos en el compuesto [15]. En la Figura 4 se presentan la estructura clásica general de los ácidos nafténicos.

Figura 4. Estructura molecular general de ácidos nafténicos



Con el desarrollo de las técnicas de química analítica en los últimos años, el concepto de ácidos nafténicos se ha ido modificando. Inicialmente el término “ácido nafténico” implicaba que los ácidos contenían anillos nafténicos; en la actualidad esta clasificación comprende ácidos cíclicos, acíclicos y aromáticos [3,16]. En la Figura 5 se presenta un ejemplo de estructuras consideradas actualmente como ácidos nafténicos [16].

Figura 5 Ejemplos de algunas estructuras moleculares aceptadas actualmente como ácidos nafténicos



Los crudos pesados de formaciones geológicas jóvenes tienen altos contenidos de ácidos nafténicos mientras que los crudos parafínicos usualmente tienen bajo contenido. Por esta razón, se considera que la formación de los ácidos nafténicos se lleva a cabo por biodegradación en el reservorio de los crudos y son considerados como un tipo de producto biológico que de cierta forma indica la madurez y el nivel de biodegradación de un campo petrolero [15,17].

### **2.3 Corrosión por ácidos nafténicos**

La corrosión por ácidos nafténicos es un fenómeno que ocurre en fase líquida, en donde estos ácidos reaccionan con el metal para formar sales solubles en el hidrocarburo, como los naftenatos de hierro. En este tipo de corrosión no crecen productos sólidos de corrosión sobre la superficie metálica [5,6,10,11]. La reacción que representa la corrosión por ácidos nafténicos es la siguiente:



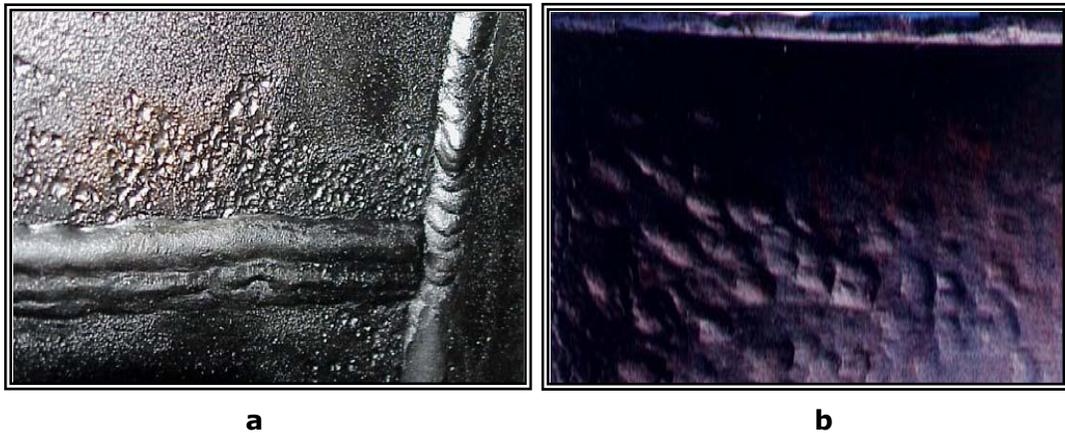
La heterogeneidad entre las estructuras moleculares de los ácidos nafténicos de un mismo crudo ocasiona que la velocidad de corrosión de estos ácidos presente diferentes comportamientos con los cambios en las condiciones del proceso. Por tal motivo, el Número Total Ácido, que corresponde a una cuantificación del grupo carboxilo de la molécula no puede ser generalizado.

#### **2.3.1 Morfología de la corrosión por ácidos nafténicos**

Aunque depende del nivel de velocidad y la agresividad el medio, generalmente un metal expuesto a corrosión por ácidos nafténicos presenta una morfología de corrosión en la cual no se observan productos de corrosión sobre la superficie metálica y se presentan depresiones con bordes bien definidos. En la Figura 6 se

presenta dos fotografías de superficies expuestas a corrosión por ácidos nafténicos.

Figura 6. Aspecto morfológico de materiales corroídos por ácidos nafténicos. a) Régimen turbulento – líneas de transferencia b) Parte superior de la torre de destilación [18]



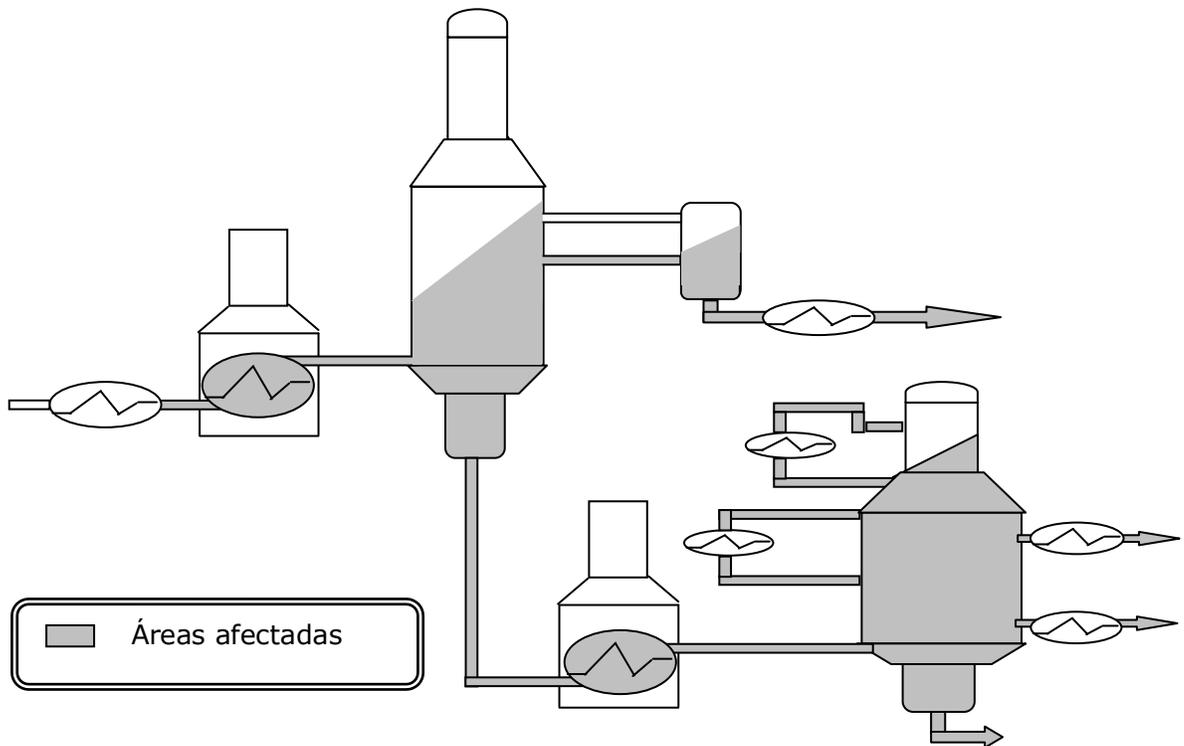
El tipo de corrosión de la Figura 3a se presenta generalmente en las líneas de transferencia entre los hornos de precalentamiento y las unidades de destilación, especialmente cuando se presenta evaporación y se origina un flujo multifásico de características turbulentas. En el caso de bajas velocidades, característico de las unidades de destilación, Figura 3b, la corrosión por ácidos nafténicos también se presenta en la parte superior por condensación de los ácidos de bajo peso molecular.

### 2.3.2 Áreas afectadas por corrosión de ácidos nafténicos

En la Figura 7 se ilustran las zonas propensas a la corrosión por ácidos nafténicos en una planta de crudos [10,19]. 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. [10,14].

Figura 7. Áreas susceptibles a la corrosión por ácidos nafténicos en las unidades de refinación



La velocidad de corrosión varía en cada uno 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

### 2.3.3 Alternativas para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos

Los métodos usados comercialmente para el control de este tipo de corrosión son el blending, la aplicación de inhibidores, la neutralización y la instalación de materiales con elevada resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos [10]. En algunos casos, dependiendo del tipo de crudo y de las condiciones de operación

de las refinerías, es necesario implementar más de un método de control. Las principales ventajas y desventajas de cada uno de los métodos usados comercialmente se describen a continuación.

**2.3.3.1 Inhibidores.** Los proveedores de químicos han desarrollado inhibidores de corrosión a altas temperaturas para controlar la corrosión por ácidos nafténicos. Los inhibidores son moléculas que contienen azufre y/o fósforo y son aplicados en concentraciones de 25 a 100 ppm. En los casos donde ha logrado una adecuada selección y aplicación de inhibidores se ha observado una disminución en la velocidad de corrosión del 80 al 90%. Debido al alto costo de los inhibidores químicos, muchas refinerías en el mundo, utilizan este método de control como una solución temporal a situaciones muy críticas [20].

La principal limitación de los inhibidores de corrosión es que ellos no pueden proteger los platos de la columna que se encuentren en contacto con un ácido nafténico que fue evaporado y condensado sobre la superficie. Otra limitación de los inhibidores, principalmente base fósforo, es que pueden causar una reducción de la actividad de los catalizadores de las unidades en procesos posterior a la destilación [19].

**2.3.3.2 Neutralización.** Consiste en la adición de cal o soda cáustica para neutralizar los ácidos nafténicos contenidos en el crudo, formando naftenatos de sodio. La ecuación que representa la reacción se presenta a continuación.



La cantidad de neutralizante a utilizar se determina teniendo en cuenta el TAN del crudo. Sin embargo, debe tenerse cierta precaución porque el valor de TAN representa la concentración de los compuestos ácidos, incluyendo algunos compuestos de azufre que son térmicamente inestables, y al descomponerse

dejan residuos de soda cáustica, que puede generar problemas de fragilización de los equipos. Una desventaja de la aplicación de soda cáustica para neutralizar los ácidos nafténicos presentes en el crudo, es el envenenamiento de los catalizadores en las etapas de craqueo catalítico.

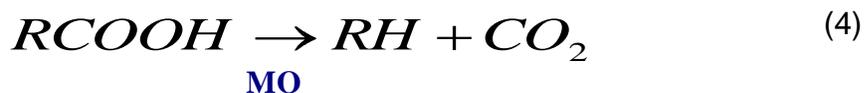
**2.3.3.3 Mezclado de crudos “blending”.** Consiste en la adición de un crudo de bajo TAN a un crudo corrosivo de alto TAN, con el propósito de diluir los ácidos nafténicos para obtener una mezcla con un TAN intermedio de características moderadamente corrosivas [20]. La principal desventaja de este método radica en que no siempre hay disponibilidad de crudos con bajo TAN, por lo que, algunas veces este método de control no resulta efectivo [21].

**2.3.3.4 Materiales.** Es el método para controlar la corrosión por ácidos nafténicos más utilizado. Los últimos estudios se han limitado al análisis del contenido de molibdeno en los aceros inoxidable austeníticos, ya que este elemento confiere una buena resistencia al ataque por ácidos nafténicos [19,20]. La única desventaja de este método es que los ácidos nafténicos son transferidos por las corrientes de la torre de destilación y causan problemas de corrosión en líneas y equipos posteriores.

## ***2.4 Remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados por escarboxilación sobre óxidos metálicos***

La adsorción de especies en la superficie de óxidos metálicos juega un papel importante en muchos procesos ambientales que incluyen catálisis y remediación ambiental, química atmosférica heterogénea y geoquímica acuosa. El conocimiento de los procesos superficiales es requerido para un entendimiento de tales sistemas. La adsorción de ácidos carboxílicos sobre superficies de óxidos metálicos generalmente ocurre a través de vía coordinación del grupo carboxilo, el cual actúa como un ligando para sitios de coordinación vacantes de los cationes

de la superficie del metal [4,22]. Este proceso a elevadas temperaturas lleva a una reacción, en la cual, el ácido carboxílico es descarboxilado produciendo dióxido de carbono. La reacción general de descarboxilación se presenta a continuación.



La adsorción de ácidos carboxílicos sobre óxidos metálicos está relacionado con la densidad de sitios básicos sobre la superficie del metal. La selección de óxidos para los procesos de descarboxilación o la modificación superficial de estos, deben estar encaminados a aumentar la capacidad de adsorción. En general, entre mayor carácter metálico tenga un elemento, más básico su óxido puede ser.

## **2.5 Caracterización de ácidos nafténicos**

La aplicación de técnicas de espectroscopia se ha convertido en una herramienta indispensable para la identificación y cuantificación de compuestos. A pesar de fundamentarse en los mismos principios físicos existen diferentes técnicas, que al combinarse permiten obtener mayor información sobre los compuestos analizados.

### **2.5.1 Espectroscopia de Infrarojo**

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 lo tanto de la energía de radiación utilizada, esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones y rotaciones moleculares. La adsorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para adsorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar

un cambio neto en el momento bipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación [23,24].

**2.5.1.1 Interpretación de Espectros.** Desde el punto vista funcional el espectro de infrarrojo puede ser dividido en tres zonas características que facilitan su interpretación y análisis. En la Tabla 1, se presenta un resumen de las zonas del espectro de infrarrojo [24,25].

**Tabla 1.** Regiones del Espectro de Infrarrojo

Región	Transición característica	Longitud de Onda (nm)	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Infrarrojo cercano NIR	Sobretonos y combinaciones	700 - 2500	14300 - 4000
Infrarrojo medio IR	Vibraciones fundamentales	$2500 - 5 \times 10^4$	4000 - 200
Infrarrojo lejano	Rotaciones	$5 \times 10^4 - 10^6$	200 - 10

En el espectro de infrarrojo medio (región de frecuencias de grupo) se observan una serie de bandas asignadas a vibraciones de solo dos átomos de la molécula. En este caso, la banda de adsorción se asocia únicamente a un grupo funcional y a la estructura molecular completa, aunque hay influencias estructurales que provocan desplazamientos significativos en la frecuencia de la vibración. Estas vibraciones se derivan de grupos que contienen hidrogeno (C-H, O-H, y N-H) o grupos con dobles y triples enlaces aislados.

**2.5.1.2 Espectro típico de un ácido.** Las bandas características del espectro de infrarrojo de un ácido orgánico se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Bandas características de un ácido en el espectro infrarrojo

Tipo de vibraciones	Grupo funcional	No de Onda cm <sup>-1</sup>
Alargamiento	O-H (COOH)	Banda muy ancha entre 3500 - 2200
Alargamiento dímero Monómero	C=O	1715.6 1740
Combinación deformación-tensión asimétrica	O-H / O-C-C	1415
Combinación tensión- deformación	C-O/O-H	1291
Fuera del plano	O-H Dímero	942.6

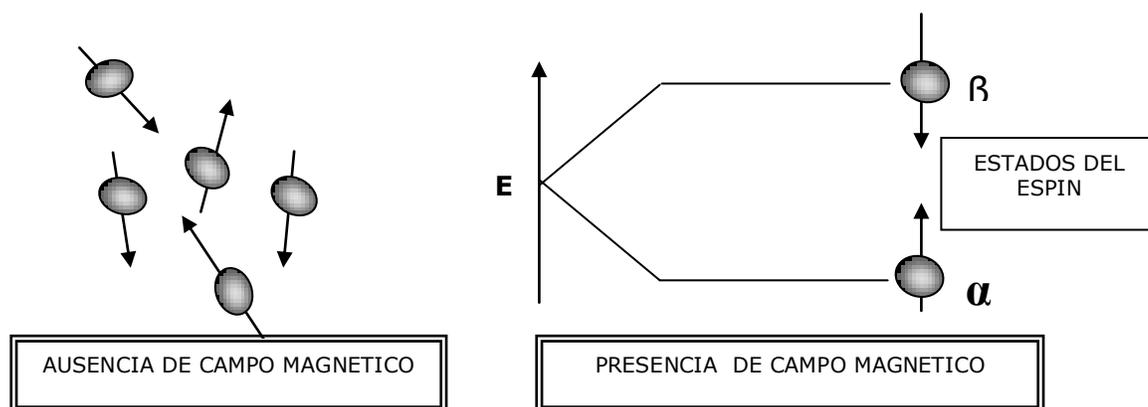
La banda correspondiente al grupo carboxilo (1715 cm<sup>-1</sup>) es claramente identificable y puede utilizarse como una banda característica para la caracterización cualitativa y cuantitativa de los ácidos nafténicos presentes en los crudos pesados.

### 2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de H-1, C-13, F-19 y P-31. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes [26].

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la Figura 8, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín alfa, mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$  (beta). Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ .

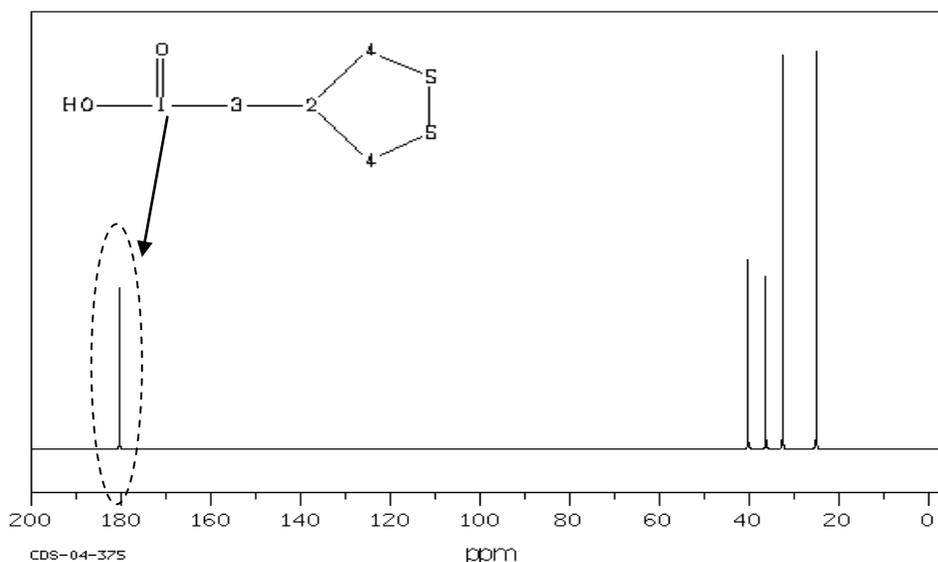
Figura 8. Orientación de los espines nucleares en ausencia y presencia de un campo magnético [25]



El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos.

**2.5.2.1 Espectros de RMN de ácidos nafténicos.** En los espectros de resonancia magnética nuclear el grupo carboxilo de los ácidos nafténicos se presenta en 178 y 180 ppm dependiendo del tipo de carbono al cual se encuentre unido. En los espectros de RMN cada átomo de carbono, para el caso de RMN  $C^{13}$ , posee una ubicación exacta en el espectro; la intensidad de cada banda en el espectro esta directamente relacionada con la cantidad de átomos de carbono similares que posea la molécula. En la Figura 9 se presenta el espectro de RMN  $C^{13}$  del ácido ciclopentil acético, obtenido de una base de datos de espectros para compuestos orgánicos, SDBS [23].

Figura 9 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de  $C^{13}$  del ácido ciclopentil acético



Los espectros de RMN de moléculas de ácidos nafténicos más complejas presentarán otras bandas características que corresponden a grupos sustituidos, anillos aromáticos o presencia de diácidos en la estructura. En el caso de mezclas de ácidos, con esta técnica instrumental se podrá determinar relaciones entre ciertos parámetros estructurales teniendo en cuenta las áreas de cada uno de las bandas características.

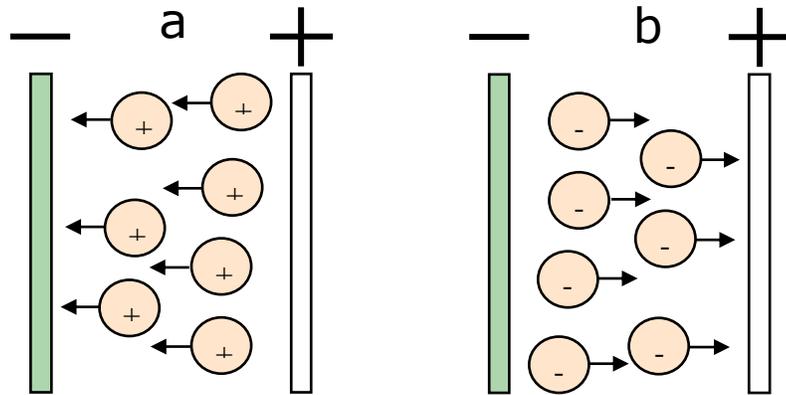
## **2.6 Deposición electroforética de materiales cerámicos**

La técnica de deposición electroforética (electrophoretic deposition, EPD) tiene un amplio rango de novedosas aplicaciones en el procesamiento de materiales cerámicos avanzados y recubrimientos. Estas ventajas ha despertado el interés de la academia y el sector industrial, no solo debido a la alta versatilidad de su uso con diferentes materiales y sus combinaciones, sino también debido al requerimiento de equipos de bajo costo [27]. La deposición electroforética ha sido conocida desde 1808 cuando el científico Ruso Ruess observó que un campo eléctrico inducía movimiento a partículas de arcilla en agua. Pero el primer uso práctico de la técnica ocurrió en 1933 cuando partículas de Torio fueron depositadas sobre un cátodo de platino para aplicación en un tubo de electrones.

El requisito fundamental para que ocurra deposición electroforética es que las partículas en suspensión posean carga eléctrica. Una partícula en suspensión, y que se encuentre cargada superficialmente, se encuentra rodeada por iones de carga opuesta (contrapones) en una concentración mayor que en el seno de la disolución. La atmósfera iónica que envuelve las partículas cargadas según la teoría de Stern se conoce como la doble capa eléctrica. De esta forma, en EPD, las partículas de polvos cargados dispersos o suspendidos en un medio líquido son atraídas y depositadas sobre un sustrato conductor de carga opuesta a la carga del campo eléctrico aplicado.

En la Figura 10, se presenta un esquema de los dos tipos de deposición electroforética dependiendo de la carga de la superficie de las partículas [28]. La diferencia básica entre un proceso de deposición electroforética (EPD) y un proceso de deposición electrolítica (ELD) es que el primero está basado en la suspensión de partículas en un solvente mientras que el ELD está basado en soluciones de sales, es decir, especies iónicas

Figura 10. Ilustración esquemática de los procesos de deposición electroforética. a) EPD catódica. b) EPD anódica.



En la Tabla 3, se presenta un resumen de otras diferencias entre los procesos de deposición electrolítica y electroforética [29].

Tabla 3. Principales diferencias entre técnicas de deposición

Propiedad	Electrolítica	Electroforética
Especies en movimiento	Iones	Partículas sólidas
Transferencia de carga en la deposición	Reducción de iones	Ninguna
Conductancia requerida del medio líquido	alta	Baja
Medio preferido	Agua	Orgánicos

### 2.6.1 Factores que influyen en la deposición electroforética [29,30]

El mecanismo de EPD involucra partículas cargadas en una suspensión que empiezan a depositarse sobre un electrodo bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Dos grupos de parámetros determinan las características de este proceso; aquellos relacionados con la suspensión y esos relacionados con los procesos que incluyen los parámetros físicos tales como naturaleza eléctrica de

los electrodos, las condiciones eléctricas (relación voltaje / intensidad, tiempo de deposición, etc.).

**2.6.1.1 Parámetros relacionados con la suspensión.** En cuanto a las propiedades de la suspensión, diferentes parámetros pueden ser considerados, tales como la naturaleza fisicoquímica tanto de las partículas suspendidas y del medio líquido, propiedades superficiales de los polvos y la influencia del tipo y concentración de los aditivos, principalmente dispersantes [31].

- **Tamaño de partícula.** Aunque no hay una regla general de tamaños de partículas específicos adecuados para deposición electroforética, buenas dispersiones para una variedad de materiales cerámicos y arcillas han sido reportado que ocurren en el rango de 1- 20  $\mu\text{m}$ . Se ha encontrado que el tamaño de partícula tiene una influencia predominante controlante de la ruptura del deposito durante la sinterización.
- **Potencial zeta.** El potencial zeta de partículas es un factor importante en los procesos de deposición electroforética. En EPD el potencial zeta se utiliza para: (i) estabilización de la suspensión al determinar la intensidad de la interacción repulsiva entre partículas, (ii) para determinar la dirección y la velocidad de migración de partículas durante EPD, (iii) para determinar la densidad en verde del depósito. La estabilidad global de un sistema depende de la interacción entre partículas individuales en la suspensión.

Con la curva de potencial zeta se puede identificar los rangos de pH donde la suspensión es estable. Estas regiones generalmente se encuentran antes y después del punto isoeléctrico, y la selección del pH de deposición en estas regiones determina si la deposición electroforética es catódica o anódica. En la región de inestabilidad las partículas pueden aglomerarse y sedimentar, lo cual afecta la movilidad de estas en los proceso de EPD.

- **Viscosidad de la suspensión.** Los EPD se basan en la movilidad de la partícula en la solución hasta el electrodo. Mayor viscosidad en el medio líquido requiere mayores tiempos de deposición.
- **Conductividad de la suspensión.** No existe un valor definido de conductividad eléctrica de las suspensiones que favorezca el desarrollo de los EPD. Existe un sinergismo entre la conductividad y la cinética de la deposición; si la suspensión es conductiva, el movimiento de las partículas es muy bajo, por el contrario, si la suspensión es resistiva, las partículas electrónicamente cargadas se mueven a mayor velocidad, pero la estabilidad del depósito es baja. En una investigación desarrollado por Ferrari y colaboradores [32], ellos encontraron una banda estrecha de conductividad en la cual, este parámetro influye positivamente sobre la formación de depósitos. Esta banda de conductividad esta relacionada directamente con el sistema: medio líquido y partículas sólidas, por lo que no puede ser generalizada.

#### 2.6.1.2 Parámetros relacionados con el proceso.

- **Efecto del tiempo de deposición.** La velocidad de deposición para un campo fijo aplicado decrece para tiempos prolongados. Inicialmente esta relación es lineal, pero posteriormente empieza a ser exponencial debido principalmente a la formación del depósito sobre el electrodo, que actúa como un película aislante que disminuye la fuerza del campo eléctrico sobre las partículas en la suspensión.
- **Voltaje aplicado.** Generalmente el peso del depósito obtenido se incrementa con el incremento del potencial aplicado para un tiempo constante de experimentación, por el aumento de la movilidad de las partículas. Sin embargo, la calidad del depósito se puede ver afectada por la baja uniformidad y homogeneidad del recubrimiento.

- **Concentración de sólidos en la suspensión.** La concentración de los sólidos determina el cambio en la cinética de deposición de lineal a parabólica. A bajas concentraciones, la cinética de deposición está controlada por la movilidad electroforética de los sólidos.
- **Conductividad del sustrato.** La uniformidad y conductividad del sustrato es un parámetro importante para la calidad de las películas obtenidas por deposición electroforética. Mayor conductividad del sustrato aumenta la movilidad de las partículas obteniéndose películas más densas en tiempos más cortos.

### **2.6.2 Deposición electroforética desde suspensiones no acuosas**

Los líquidos orgánicos presentan mejores resultados que el agua como un medio de suspensión para deposición electroforética. La baja constante dieléctrica en líquidos orgánicos limita la carga de las partículas como un resultado de la baja disociación de los polvos, pero un mayor campo eléctrico puede ser usado disminuyendo el problema de la evolución de gases por electrolisis. Entre los líquidos orgánicos más utilizados se encuentran algunos alcoholes tales como etanol, metanol e isopropanol; y otros solventes tales como la cetona y el benceno. También con la utilización de solventes orgánicos se obtienen valores de adherencia superiores a aquellos obtenidos con soluciones acuosas, debido a que puede utilizar campos eléctricos más fuertes. Un inconveniente de utilizar solventes orgánicos, es la toxicidad e inflamabilidad al momento de manipularlos.

### **2.6.3 .Cinética de procesos de deposición electroforética**

La primera expresión que relacionó la cantidad de partículas depositadas durante EPD con diferentes parámetros fue descrita por Hamaker [29-32]. Esta expresión fue determina aplicando el principio de conservación de la masa, y relaciona el peso del depósito ( $w$ ) con la fuerza de campo eléctrico ( $E$ ), la movilidad electroforética ( $\mu$ ), el área de la superficie del electrodo ( $A$ ), la

concentración de partículas en la suspensión (C) y el factor f que indica la fracción de los coloides que viajan hacia el electrodo por acción del campo eléctrico [33].

$$\frac{dW}{dt} = f \cdot \mu \cdot E \cdot A \cdot C \quad (5)$$

Cuando la distancia entre los electrodos es muy pequeña se puede asumir que  $f = 1$ , entonces:

$$w = \int_{t_1}^{t_2} \mu \cdot E \cdot A \cdot C \cdot dt \quad (6)$$

La ley de Hamaker ha establecido las bases para estudios cinéticos en procesos de deposición electroforética.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología, equipos y materiales utilizados en el desarrollo de esta investigación. El capítulo se compone de cuatro secciones fundamentales: La extracción y caracterización estructural de las fracciones ácidas de los crudos pesados. Preparación y caracterización de catalizadores, evaluación cinética de la reacción de descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos y la inmovilización del catalizador por deposición electroforética sobre el acero inoxidable 316L.

#### ***3.1 Extracción y caracterización de ácidos nafténicos.***

La extracción de ácidos nafténicos de crudos se puede realizar utilizando diferentes métodos, tales como la extracción líquido – líquido, sólido – líquido ó métodos que combinan estas técnicas [16,17,34].

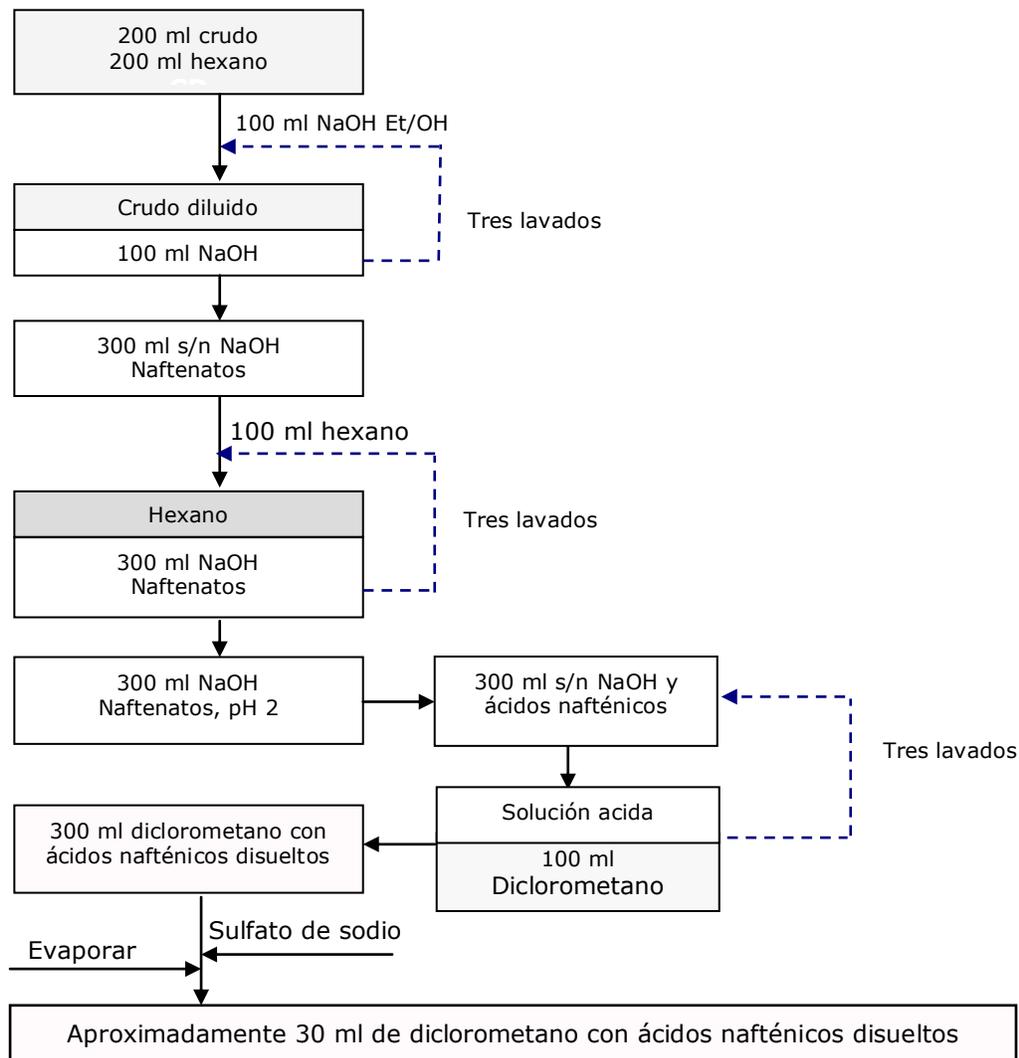
##### **3.1.1 Metodología para extracción de ácidos nafténicos de crudos pesados**

Para esta investigación se estandarizó un método de extracción líquido – líquido, propuesto inicialmente por Constantinides [35], y utilizado posteriormente por otros investigadores [17,36]. En este método, una muestra de crudo (aproximadamente 200 gramos) se mezcla con 200 ml de hexano y posteriormente es tratada con tres lavados de 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 realiza 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 con 100 ml de diclorometano. Finalmente, se utilizó un rotoevaporador para remover el diclorometano y obtener los ácidos nafténicos concentrados. En la Figura 11 se presenta un esquema detallado del procedimiento experimental descrito anteriormente.

Figura 11. Ilustración esquemática del proceso de extracción líquido – líquido de la fracción ácida de un crudo



Para evaluar el porcentaje de remoción de los ácidos nafténicos se determinó el número total ácido de una alícuota de 20 ml tomada antes del proceso (crudo diluido 1:1 en hexano) y después de la extracción, en donde el crudo se encuentra a la misma proporción de dilución. El porcentaje de extracción de los ácidos nafténicos se determinó por la relación entre el TAN de los crudos antes y después del proceso de remoción, de acuerdo a la siguiente expresión [37].

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{TAN_{Crudo.tratado}}{TAN_{Crudo}} \times 100 \quad (7)$$

El porcentaje en peso de los ácidos nafténicos en los crudos pesados se determinó por la relación entre el peso inicial del crudo utilizado en la extracción y el peso de los ácidos nafténicos después de la remoción de la totalidad del diclorometano.

### **3.1.2 Caracterización estructural de los ácidos nafténicos**

Se utilizó técnicas de espectroscopia para determinar parámetros estructurales de los ácidos nafténicos de los crudos pesados. Con espectroscopia de Infrarrojo con Transformada Inversa de Fourier se determinó grupos funcionales característicos. Con resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  se determinó el factor de aromaticidad de los ácidos nafténicos. Se determinó el peso molecular promedio de la fracción acida de los tres crudos pesados utilizando la técnica de osmométrica de presión de vapor.

**3.1.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transforma de Fourier.** La caracterización 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

modo de porcentaje de transmitancia en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . El equipo utilizado fue un espectrómetro de infrarrojo marca SHIMADZU referencia FTIR-8400S.

**3.1.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ .** Los análisis de Resonancia Magnética Nuclear de protones  $^1\text{H}$ -RMN y el de  $^{13}\text{C}$ -RMN de las fracción acida de los crudos pesados se realizó en un espectrómetro BRUKER de 400 MHz.

**3.1.2.3 Determinación del peso molecular promedio.** Se determinó el peso molecular promedio de la fracción acida extraída de los crudos pesados, utilizando la técnica de Osmometría de Presión de Vapor (siglas en ingles VPO). Se utilizó un equipo marca Knauer K'7000. En los análisis se utilizó tolueno como solvente de dilución y la temperatura de la prueba fue de 120°C.

## ***3.2 Preparación y caracterización de los catalizadores***

Se utilizó oxido de magnesio analítico marca SHARLAU con un porcentaje de pureza del 99%. Se determinó la composición utilizando un equipo de Fluorescencia de rayos X marca SHIMADZU, referencia 800HS, atmosfera de vacío y tubo de rodio. El área superficial del oxido de magnesio se determinó por el método de isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno. El área superficial fue determinada utilizando el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller). El análisis micro-granulométrico se realizó en un foto-sedimentador LUMOSSED, utilizando etanol como medio para realizar la dispersión, y la densidad real del oxido de magnesio se determinó por el método del picnómetro, norma ASTM D 854-06.

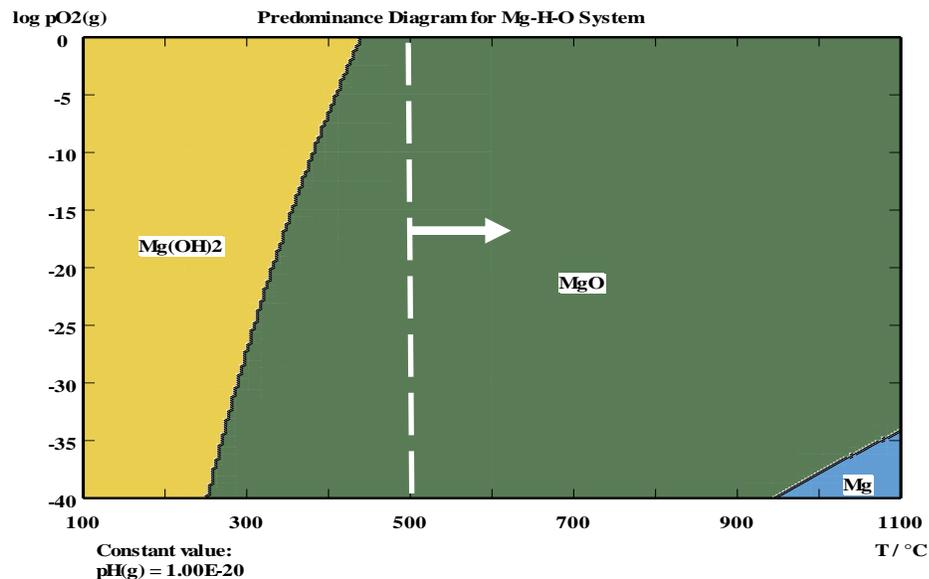
### **3.2.1 Impregnación del MgO**

La modificación superficial del MgO se llevo a cabo a partir de KOH (marca MERCK) y  $\text{CsNO}_3$  (marca Aldrich). El porcentaje de impregnación de los metales

alcalinotérreos en el MgO fue de 1% en peso. Porcentajes mayores de impregnación reducen drásticamente el área superficial del catalizador debido al radio atómico de los metales alcalinotérreos, disminuyendo el rendimiento de la reacción [38]. Brevemente, se prepara una solución acuosa con el MgO y la cantidad de precursor necesaria para obtener el porcentaje en peso requerido; posteriormente esta mezcla se deja en agitación continua durante cuatro horas y luego es traspasada a un rotoevaporador. La impregnación en el rotoevaporador se lleva a cabo a 80°C y 300 mmHg de presión de vacío durante 3 horas. El óxido impregnado es secado en un horno tubular a 100°C durante 4 horas a una velocidad de calentamiento de 4°C/min y un flujo de aire de 30 cc/min.

El diagrama de estabilidad termodinámica de la Figura 12, muestra que para temperaturas superiores a 500°C el Mg(OH)<sub>2</sub> proveniente del proceso de impregnación en solución acuosa se transforma a MgO, aun para presiones parciales de oxígeno mínimas.

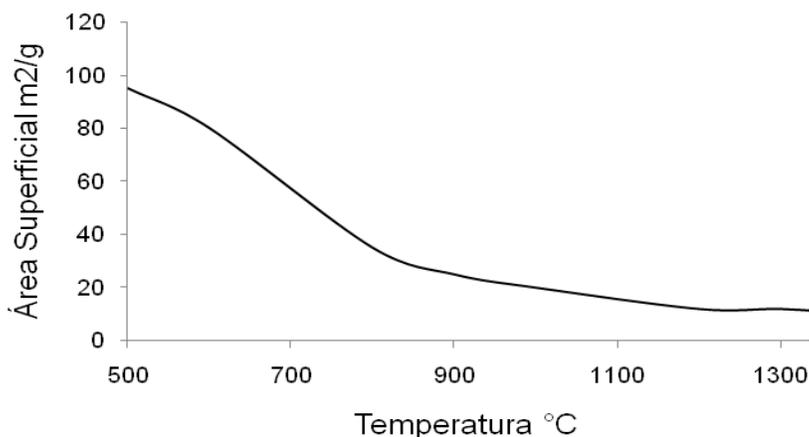
**Figura 12.** Diagrama de estabilidad termodinámica para el sistema Mg-H-O



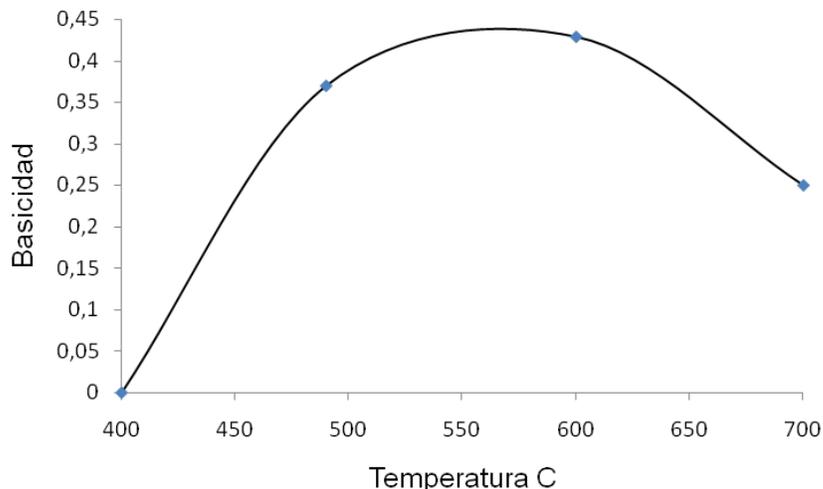
Fuente: Autor

La variación del área superficial y la basicidad del MgO con la temperatura se presentan en las Figuras 13 y 14, respectivamente. Se observa que estas propiedades tienen un valor máximo en el rango de temperatura de 500-600°C y posteriormente decrecen. Por tal motivo se llevo a cabo la calcinación del MgO a 550°C durante 6 horas a una velocidad de calentamiento de 4°C/min. y un flujo de aire de 30 cc/min con el fin de obtener altos valores de área superficial y basicidad.

**Figura 13.** Influencia de la temperatura de calcinación en el área superficial del MgO [39]

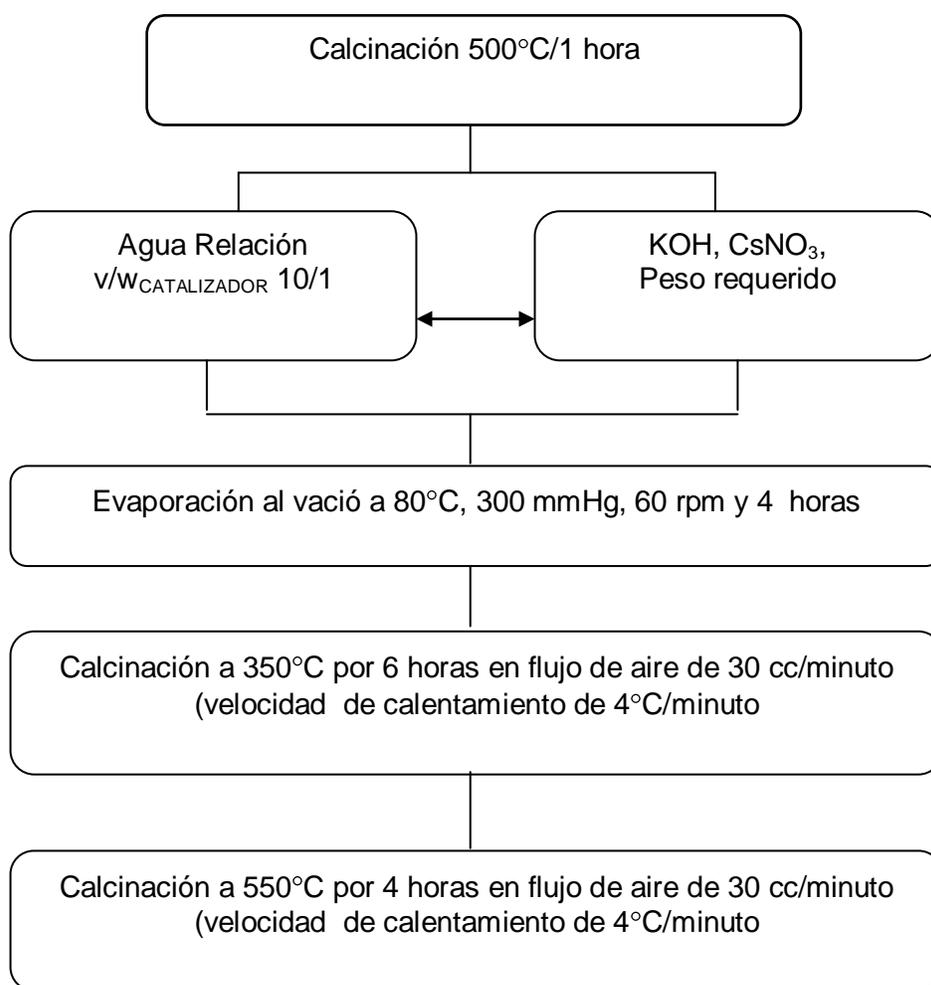


**Figura 14.** Influencia de la temperatura de calcinación en el área superficial del MgO [40]



Un esquema representativo de la metodología utilizada en la impregnación del MgO se presenta en la Figura 15.

**Figura 15.** Método de impregnación húmeda para modificación de catalizadores



### 3.2.2 Caracterización de catalizadores

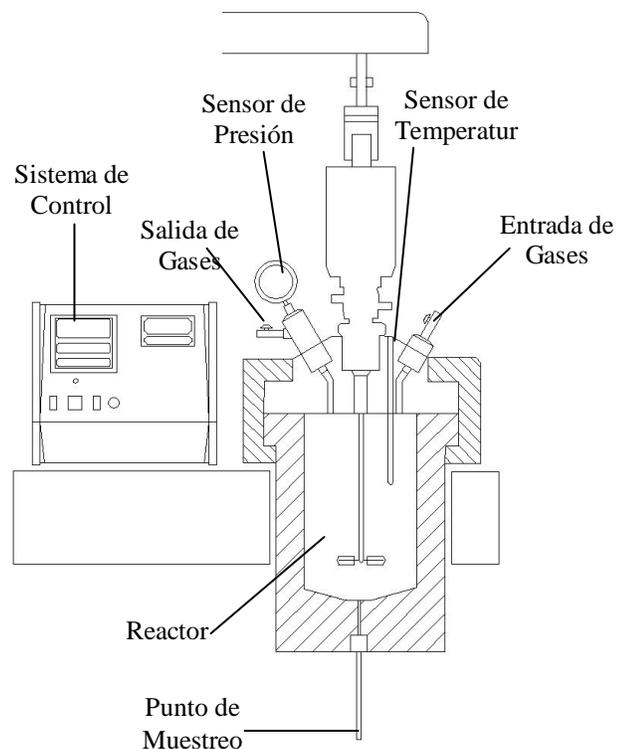
Los catalizadores se caracterizaron por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Se determinó la fuerza básica de los catalizadores por el método indicador de Hammett [39,41]. Los indicadores utilizados fueron Fenolftaleína, azul de bromotimol y 4-nitroanilina, y los valores de Pka son 9,8, 7,2 y 18,3

respectivamente. Se utilizó una solución de ácido benzoico 0,00599 M para titular 0,2 gramos de catalizador suspendidos en benceno. El área superficial de los catalizadores se determinó por el modelo de la isoterma BET.

### **3.3 Estudio cinético de descarboxilación**

Los ensayos de descarboxilación se realizaron en una autoclave con capacidad máxima de llenado en operación de 1300 cc, construido en Hastelloy C276. En la Figura 16 se presenta el diagrama esquemático del equipo utilizado.

**Figura 16.** Diagrama esquemático de la autoclave de las pruebas de descarboxilación



La velocidad de agitación en todas las pruebas fue de 950 r.p.m. El equipo se cargó con 1250 cc de una solución de aceite mineral y ácidos nafténicos definida, para obtener un número ácido aproximado de 8,5 mgKOH/g. Antes de cada

ensayo se utilizó nitrógeno para desplazar el oxígeno presente en el reactor. La evaluación del número ácido de todas las muestras se realizaron utilizando la norma ASTM D-664.

### **3.3.1 Selección del catalizador**

Se realizaron pruebas de descarboxilación con los tres catalizadores a 150, 200, 250 y 300°C; y un tiempo de reacción de 6 horas, con el fin de seleccionar el más conveniente para realizar el estudio cinético. La proporción de catalizador en el reactor fue 1/10 (gramos catalizador/ml de ácido). En pruebas preliminares se evaluó la descarboxilación utilizando una proporción mayor de catalizador en el reactor; sin embargo, éste se aglomeró y sedimentó disminuyendo la eficiencia de la reacción.

### **3.3.2 Caracterización del aceite mineral**

Para algunos catalizadores la presencia de compuestos de azufre ocasiona disminución en la eficiencia de las reacciones. En este caso, se determinó el contenido de azufre total por la norma ASTM D-5453, La densidad del aceite se determinó por el método del picnómetro a 25°C, norma ASTM 4294, y se determinó el grado API del aceite mineral.

### **3.3.3 Caracterización de la mezcla comercial de ácidos nafténicos**

Se utilizó una mezcla comercial de ácidos nafténicos marca FLUKA en esta investigación. El número ácido y el peso molecular promedio de esta mezcla son 230 mgKOH/g y 260g/mol, respectivamente [42]. Se realizó un análisis de Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada Inversa de Fourier en un equipo SHIMADZU FT-IR 8400s, para identificar grupos funcionales característicos. La densidad de la mezcla comercial se determinó por el método del picnómetro, norma ASTM D-854.

### **3.3.4 Cinética de descarboxilación**

El estudio cinético de descarboxilación se dividió en dos etapas. En la primera parte se evaluó la descarboxilación de los ácidos nafténicos, en ausencia de catalizador, en el rango de temperatura de 150, 200, 250 y 300 °C. Se tomaron muestras a 0, 60, 180 y 360 minutos en el transcurso de la reacción para determinar el número ácido. En la segunda etapa, se evaluó la reacción de descarboxilación en el mismo rango de temperatura, pero en presencia de catalizador en una proporción 1/10 (gramos catalizador/ml de ácido). Las muestras de aceite se tomaron a 0, 60, 120, 180, 240 y 360 minutos.

La concentración de ácidos nafténicos en la solución de aceite mineral se determinó asumiendo que los ácidos nafténicos de la mezcla comercial son mono-ácidos, es decir, un solo grupo carboxilo por molécula. De esta forma, el número de moles de KOH necesarios para neutralizar los grupos carboxilos, es equivalente, al número de moles de ácidos nafténicos en la solución. La densidad de las muestras de aceite mineral tomadas a los diferentes tiempos fue determinada para calcular el volumen de aceite mineral correspondiente a la relación del número ácido, TAN.

### **3.3.5 Descarboxilación de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos**

Se determinó el porcentaje de remoción de ácidos nafténicos de los crudos pesados; utilizando el catalizador seleccionado de las etapas anteriores. La reacción se llevo a cabo a 150, 250 y 300°C; y un tiempo de seis horas. Estos ensayos se llevaron a cabo en la autoclave descrita en el numeral 3.3. La determinación del Numero Total Ácido se realizó de acuerdo a la Norma ASTM D-664.

### **3.3.6 Deposición electroforética del catalizador**

Se determinó la movilidad electroforética de la solución de MgO e isopropanol, en un equipo ZETAMETER al pH natural de la suspensión, con el fin de determinar el tipo de carga superficial de MgO.

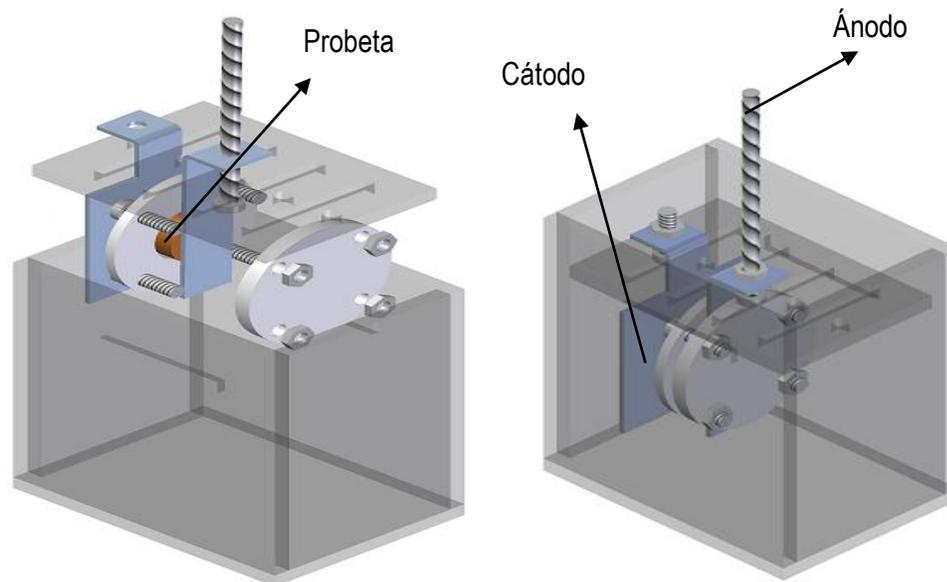
### **3.3.7 Preparación de la suspensión**

Se preparó una suspensión a partir del catalizador seleccionado y alcohol isopropílico. El porcentaje en peso de la suspensión fue de 2.5%. La suspensión fue agitada magnéticamente durante 1 hora y dispersada en ultrasonido durante 30 minutos. Antes de la electrodeposición se realizó un proceso de sedimentación en una probeta de 100 ml durante 2 horas para disminuir el tamaño de partícula del óxido. La microgranulométrica del MgO después del proceso de sedimentación se determinó con un equipo LUMOSSED.

### **3.3.8 Cinética de deposición electroforética**

El esquema de la celda utilizada en la deposición electroforética se presenta en la Figura 17. Se utilizó una fuente de voltaje marca THERMO referencia EC570-90. La deposición se realizó a 10, 35, 50 y 70 voltios en una solución de 50 ml de isopropanol y MgO. Se utilizó como cátodo probetas circulares de acero inoxidable 316L con área y espesor de  $1.33 \text{ cm}^2$  y 0.19 cm, respectivamente. Se utilizó como ánodo en la celda de EPD una lamina cuadrada de acero inoxidable 316L. La relación entre las áreas del cátodo y el ánodo fue de 0.15. Después de la deposición electroforética las probetas se secaron en un recipiente cerrado de 20 c.c por un tiempo de 2 horas, con el fin de evitar el agrietamiento del depósito por evaporación rápida. Posteriormente, la probeta es secada durante 24 horas a temperatura ambiente y pesada en una balanza analítica. Los ensayos se realizaron a 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos de deposición.

**Figura 17.** Diagrama esquemático de la celda de deposición electroforética



### **3.3.9 Tratamiento superficial de los catalizadores inmovilizados**

Se realizó tratamiento térmico al catalizador inmovilizado con el fin de aumentar la adherencia sobre el acero inoxidable. Estos ensayos se realizaron en un horno tubular a 550°C. El tiempo de aplicación del tratamiento superficial fue de 2, 5 y 10 horas y se realizó con un flujo de aire de 40 c.c/minuto. Se determinó la composición química de los recubrimientos con la técnica de Fluorescencia de Rayos X, para determinar si existe lixiviación del metal dopante en la solución de alcohol isopropílico.

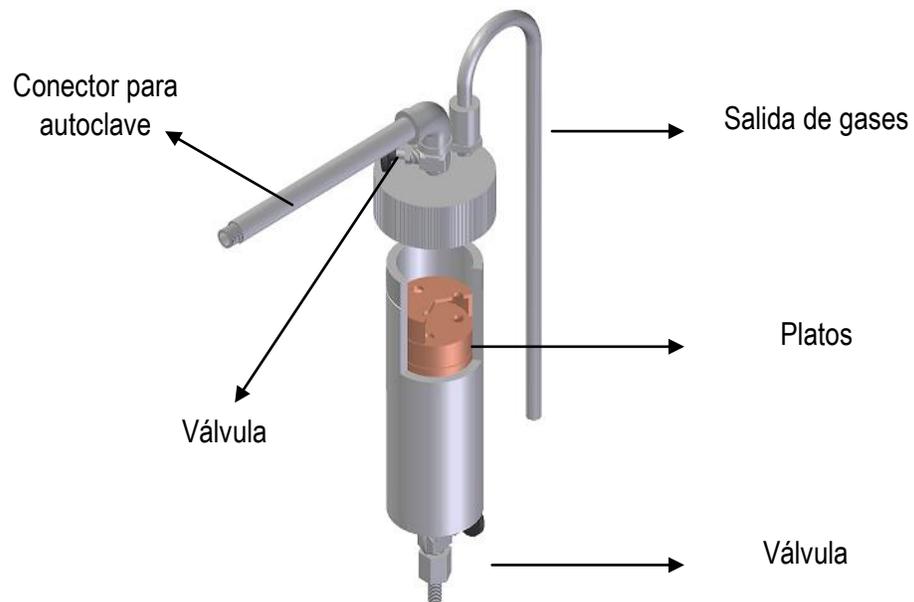
### **3.3.10 Caracterización de los recubrimientos obtenidos**

Se realizó un corte transversal a la probeta antes y después del tratamiento Térmico en una microcortadora marca BUEHLER Isomet 1000. Se determinó la rugosidad de los recubrimientos utilizando microscopía óptica cofocal 3D en un equipo HIROX modelo KH-7700. La adherencia de los recubrimientos se determinó empleando un medidor hidráulico HATE®.

### 3.4 Evaluación del catalizador inmovilizado en la reacción de descarboxilación

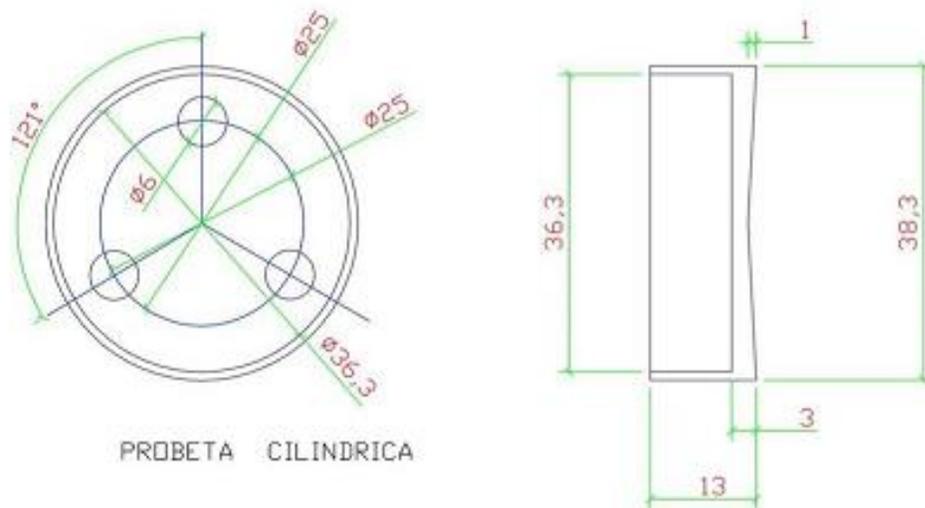
Se construyó un reactor de platos, en acero inoxidable 316, para evaluar el efecto del catalizador inmovilizado en la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos de un crudo pesado colombiano. Este reactor se acopló al sistema de toma de muestra de la autoclave dinámica utilizada en la etapa de selección y estudio cinético del catalizador. En la Figura 18, se presenta un diagrama esquemático del reactor construido.

**Figura 18.** Diagrama esquemático del reactor construido para las pruebas de descarboxilación con el catalizador inmovilizado



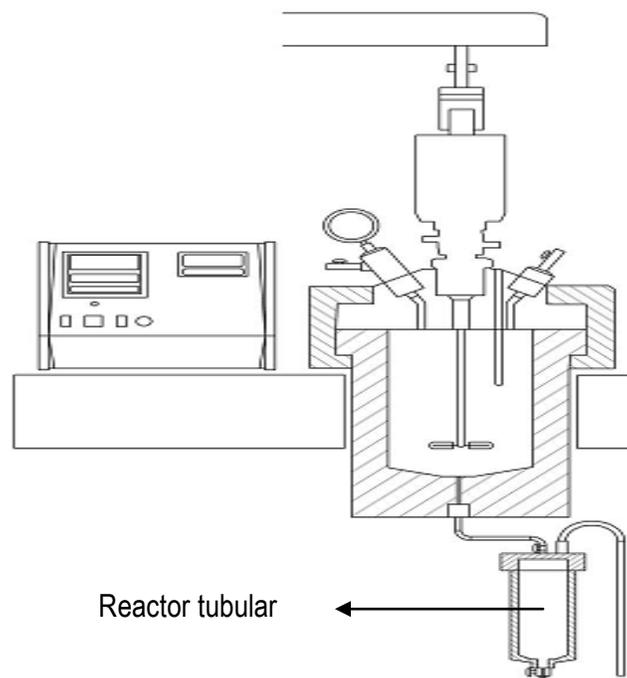
El plano de los platos se presenta en la Figura 19. Un total de diez platos conforman el reactor.

**Figura 19.** Dimensiones de las probetas utilizados como platos en el reactor catalítico



Un diagrama de esquemático de la adecuación del reactor tubular a la autoclave se presenta en la Figura 20.

**Figura 20.** Sistema utilizado para evaluación de descarboxilación catalítica en el reactor tubular



La deposición electroforética del MgO sobre la superficie de los platos del reactor se realizó teniendo en cuenta las mejores condiciones del estudio cinético. Los parámetros de deposición fueron los mismos utilizados en la sección 3.4.2. Durante el ensayo, el crudo es calentado en la autoclave y cuando se obtienen las condiciones requeridas se abre la válvula para permitir el paso del crudo hacia el reactor donde se encuentra el catalizador. Los gases generados salen de reactor catalítico por la parte superior hacia un recipiente con agua. Esta prueba se realizó a 150°C y un flujo de 85 cc/minuto. El porcentaje de remoción se determinó tomando una alícuota del crudo antes y después de pasar por el reactor, y evaluando el número ácido con la norma ASTM D-664. Las dimensiones del reactor tubular se presentan en el anexo A.

Una vez terminada la evaluación del catalizador inmovilizado se limpio la superficie de los platos con acetona para remover el crudo depositado. Posteriormente, los platos se calentaron a 500°C por dos horas con flujo de aire de 30 cc/minuto. Se determinó la composición química de los recubrimientos con la técnica de Fluorescencia de rayos X para comprobar si hubo disminución en el porcentaje de impregnación del metal alcalinotérreo.

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta el tratamiento analítico realizado a la información recolectada y su respectivo análisis.

### ***4.1 Extracción y caracterización de ácidos nafténicos de crudos pesados***

El porcentaje de extracción de ácidos nafténicos de los crudos pesados Jazmín, Teca y Nare; y el porcentaje en peso de la fracción ácida, en los crudos, se presenta en la Tabla 4. En todos los casos el porcentaje de remoción fue superior al 96%.

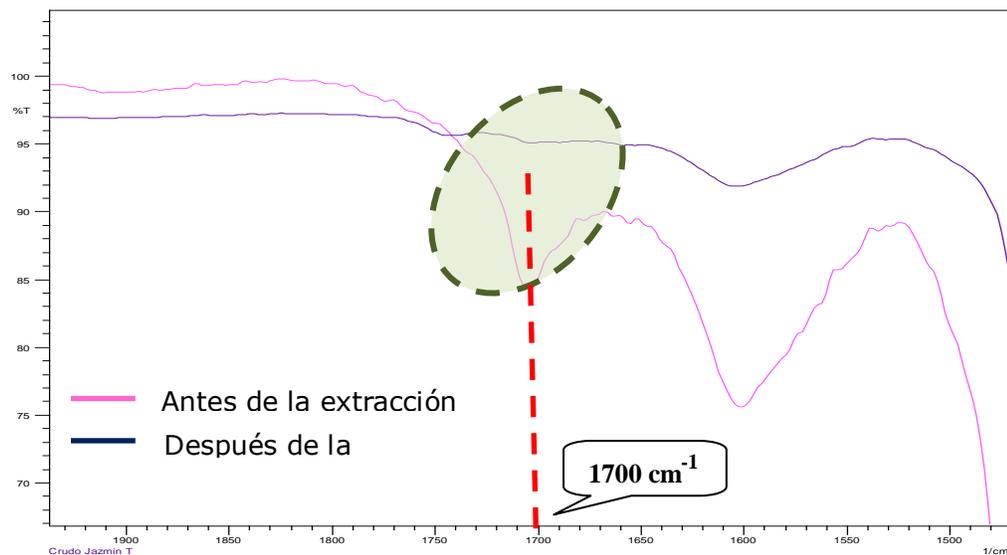
**Tabla 4.** Resultados obtenidos del proceso de extracción de ácidos nafténicos.

Crudo	TAN	% Extracción	% Fracción ácida
Jazmín	7.29	96.90	0.98
Teca	6.75	97.28	1.35
Nare	6.74	97.04	1.30

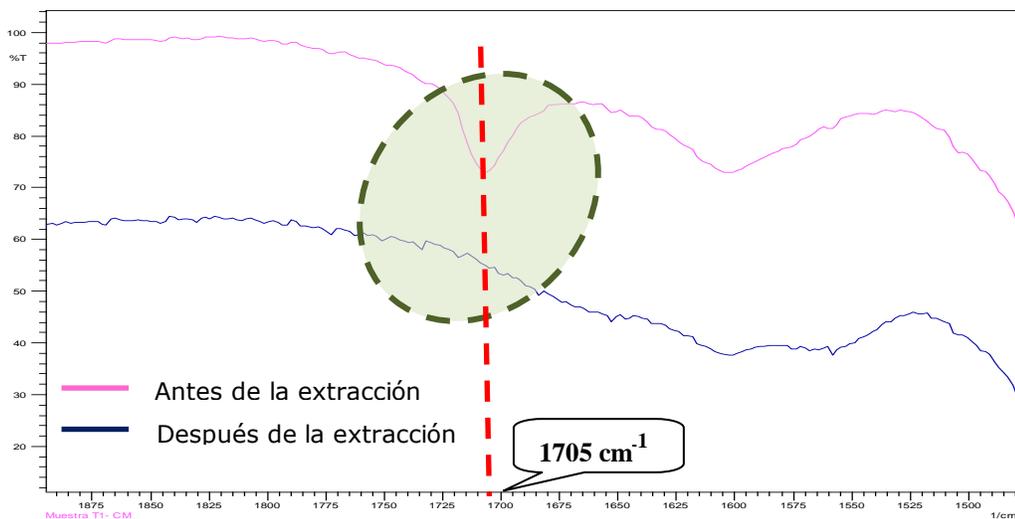
Un análisis de espectroscopia de infrarrojo se realizó para comprobar que la disminución en el número de ácidos totales, después del proceso de extracción, se debía únicamente a la remoción de los ácidos nafténicos, y no a la presencia de de NaOH disuelto en el agua remanente del proceso de separación de fases. En el espectro de infrarrojo presentado en las figuras 21, 22 y 23, se evidencia la disminución, casi en su totalidad, de la banda característica de los ácidos nafténicos,  $1700\text{ cm}^{-1}$ , para el crudo Jazmín, Teca y Nare, respectivamente [17,25]. Los resultados anteriores demuestran que el proceso de extracción

utilizado en esta investigación permite un porcentaje alto de recuperación de los ácidos nafténicos. El espectro de las fracciones recuperadas confirma la presencia de ácidos nafténicos mediante la identificación de las bandas características de los ácidos carboxílicos. El análisis de estos espectros se presenta en la siguiente etapa.

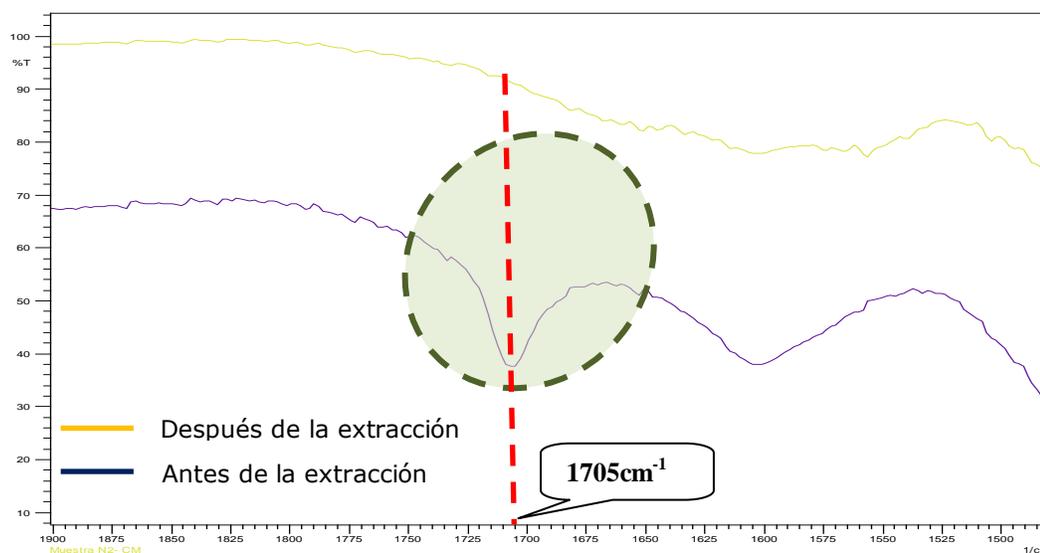
**Figura 21.** Espectro de Infrarrojo del crudo Jazmín antes y después de la extracción



**Figura 22.** Espectro de Infrarrojo del crudo Teca antes y después de la extracción



**Figura 23.** Espectro de infrarrojo del crudo Nare antes y después de la extracción



En los espectros anteriores no se observó la formación de ésteres producto de la reacción entre los ácidos nafténicos y el etanol utilizado en la solución extractora. La banda característica de los ésteres se presenta aproximadamente a  $1740\text{ cm}^{-1}$  [25].

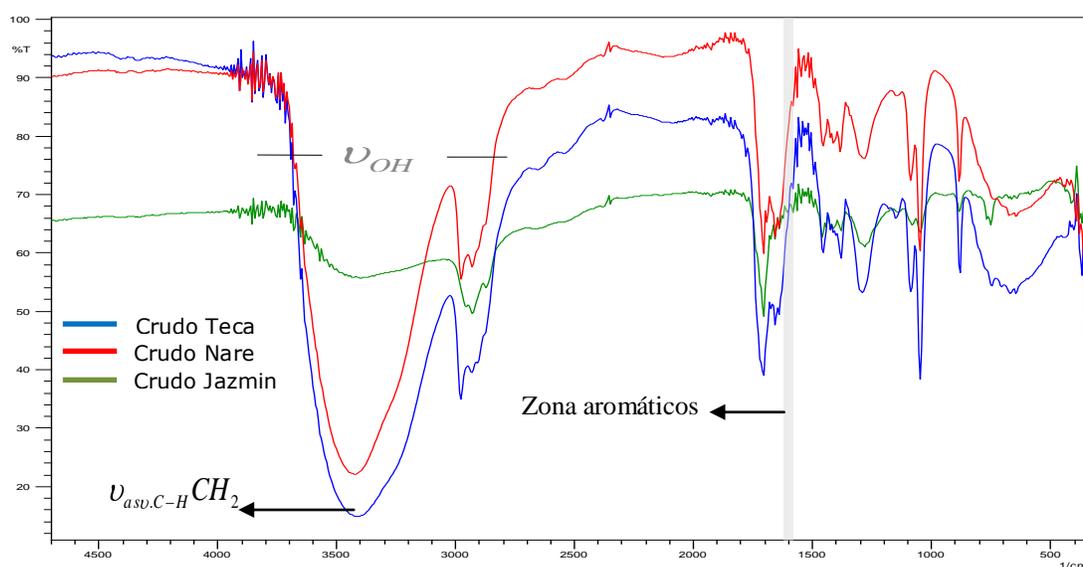
#### 4.1.1 Caracterización por espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 24, se presentan los Espectros de Infrarrojo de los Crudos Jazmín, Teca y Nare. En los tres espectros se identifican claramente las dos bandas características de los ácidos nafténicos. Una banda intensa entre  $1700$  y  $1720\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{O}$  y una banda ancha entre  $2500$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración por tensión del grupo  $\text{O}-\text{H}$ . Los espectros de los ácidos nafténicos de los tres crudos presentan las mismas bandas de absorción.

La absorción por flexión fuera del plano del enlace  $\text{OH}$  produce una banda que se observó en  $940\text{ cm}^{-1}$ . El estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) apareció en  $2960$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La baja intensidad de estas

bandas se debe principalmente a la presencia mayoritaria del grupo metileno en anillos cicloalcanos. El estiramiento de absorción C=C de enlaces aromáticos no se observó en 1595 -1620  $\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto, los espectros de infrarrojo de los ácidos nafténicos de los crudos Jazmín, Teca y Nare, no presentan bandas características de anillos aromáticos. La aromaticidad de estos ácidos es nula o muy baja para ser detectada por la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo a las condiciones experimentales.

**Figura 24.** Espectro de Infrarrojo de los ácidos nafténicos de los crudos pesados Jazmín, Teca y Nare



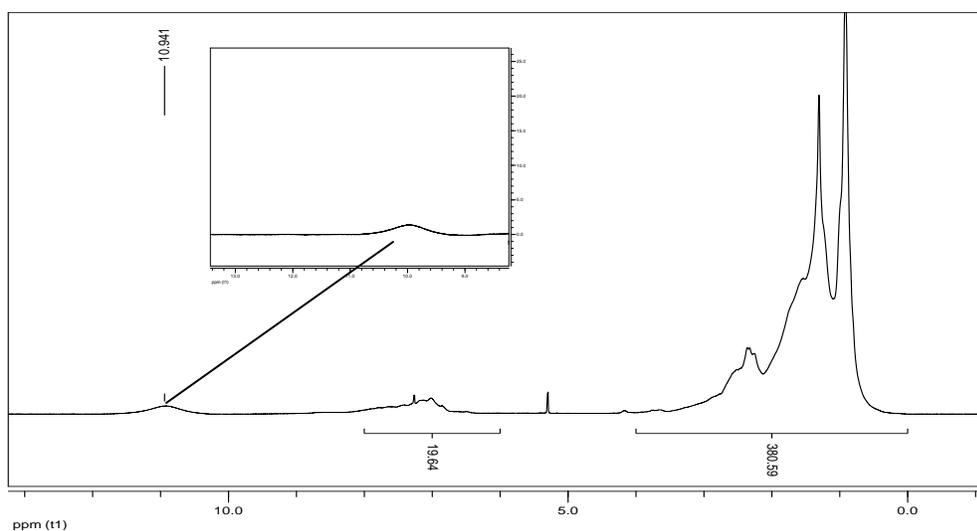
La naturaleza geológica de los tres crudos, los cuales pertenecen a la misma formación conlleva a que los ácidos nafténicos presenten estructuras moleculares y propiedades fisicoquímicas similares.

#### 4.1.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}$ .

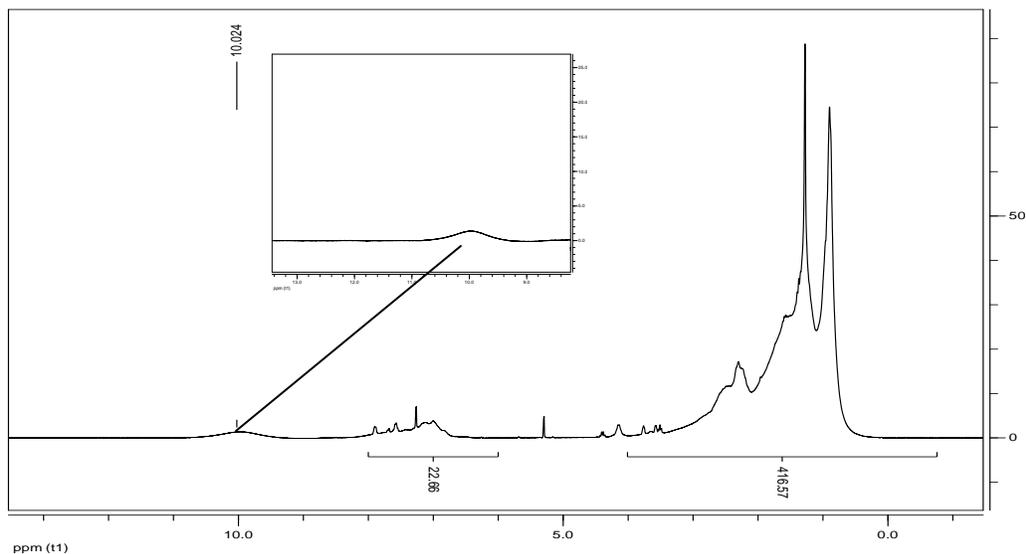
Teniendo en cuenta la similitud entre los ácidos nafténicos de los crudos Teca y Nare, los cual son explotados y mezclados para ser procesados como un solo crudo. Se realizó el análisis de RMN a la fracción ácida del crudo Jazmín y la fracción ácida extraída de una mezcla de los crudos Teca y Nare. Los espectros

de  $^1\text{H}$ -RMN de la fracción ácida extraída de los crudos Jazmín y Teca-Nare se presentan en las figuras 25 y 26, respectivamente. Los espectros de las fracciones ácidas presentan regiones aromáticas ( $\delta$ : 6 – 8 ppm) y alifáticas ( $\delta$ : 0 – 4 ppm). La cantidad molar de protones aromáticos y protones alifáticos fue obtenida directamente de la integración de la intensidad de los picos de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de las fracciones ácidas.

**Figura 25.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la fracción ácida extraída del crudo jazmín



**Figura 26.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la fracción ácida extraída del crudo Teca Nare



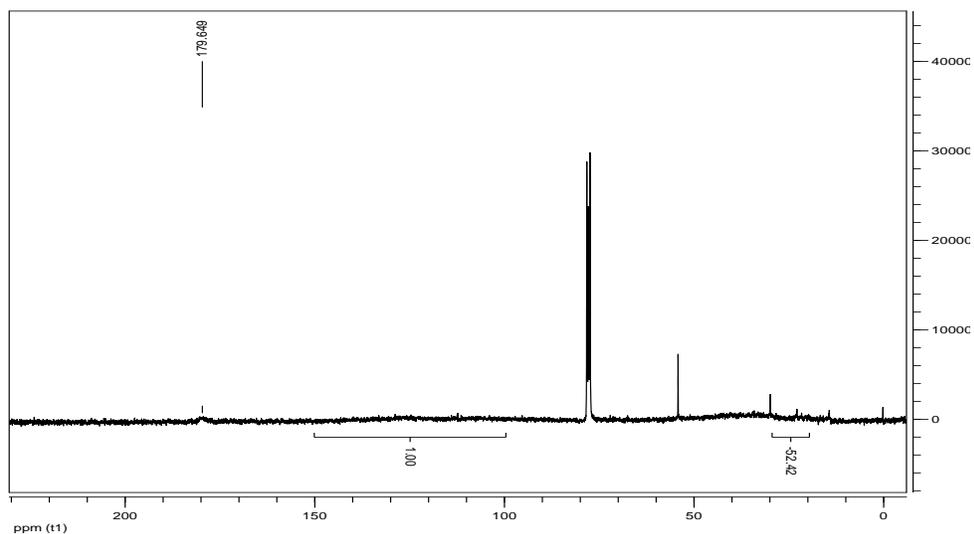
El pico correspondiente al H del grupo carboxilo se presenta en los dos crudos en aproximadamente  $\delta$ : 10 ppm, indicando la ubicación del grupo ácido en cadenas alifáticas. En la Tabla 5, se presenta el factor de aromaticidad de los ácidos nafténicos de los crudos Jazmín y Teca-Nare. No se presentan diferencias significativas entre los factores de aromaticidad, lo cual está relacionado con la naturaleza nafténica de los crudos.

**Tabla 5.** Factor de aromaticidad de los ácidos nafténicos extraídos de los crudos Jazmín y Teca Nare

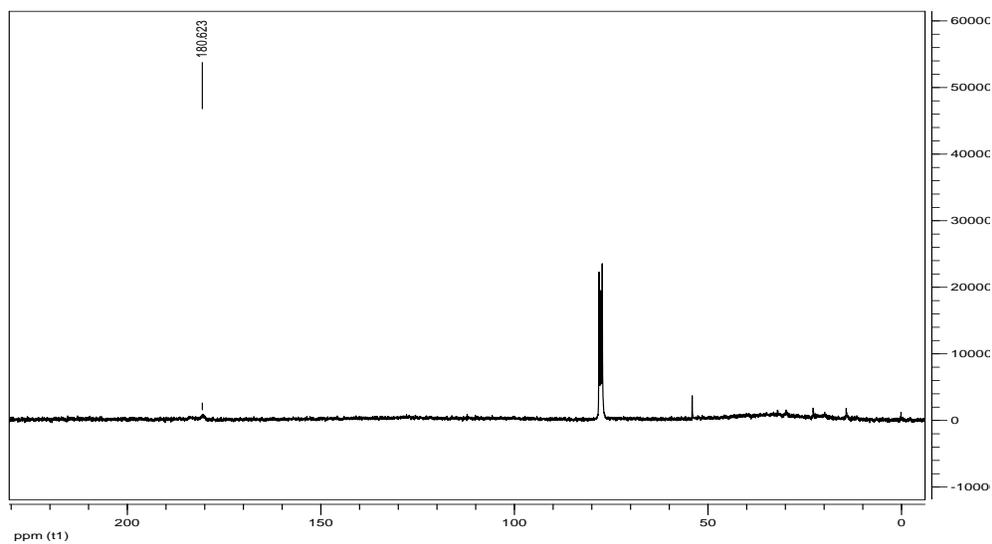
Parámetro	Crudo Jazmín	Crudo Teca Nare
Área aromáticos	19,64	22,66
Área alifáticos	380,59	416,57
% área aromáticos	8,25	7,92
% área alifáticos	91,75	92,08

En las figuras 27 y 28 se presentan los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los crudos Jazmín y Teca Nare. Los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN se realizaron para determinar el estado del carbono en la especie ácida. Los grupos carboxilos unidos a un carbono aromático presentan una respuesta en el espectro en el rango de 172-175 ppm, mientras que los ácidos unidos a carbonos alifáticos presentan una señal en región de 178-184 ppm. En este caso, los dos crudos presentan el pico correspondiente al carbono del grupo carboxilo en aproximadamente 180 ppm, indicando la presencia del grupo ácido en cadenas alifáticas. Las resonancias encontradas entre 150-100 ppm, de muy baja intensidad, evidencian que los grupos aromáticos están presentes en muy bajas proporciones en las fracciones ácidas de los dos crudos, concordando con los análisis realizados con FTIR y  $^1\text{H}$ -RMN. El pico intenso ubicado a aproximadamente 80 ppm corresponde a la resonancia producida por el carbono del solvente utilizado (cloroformo deuterado).

**Figura 27.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la fracción ácida extraída del crudo jazmín



**Figura 28.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la fracción ácida extraída del crudo Teca Nare

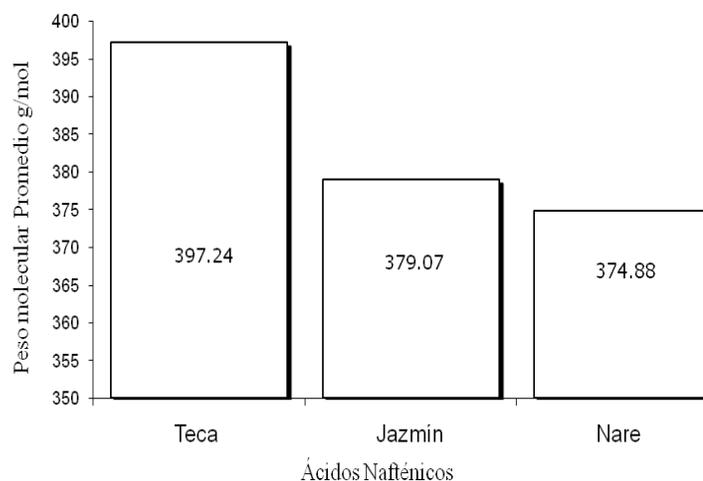


Los crudos pesados Jazmín y Teca-Nare presentan características estructurales similares. Los ácidos nafténicos de ambos crudos presentan una baja proporción de compuestos aromáticos, lo cual fue identificado por medio de diferentes técnicas de espectroscopia.

### 4.1.3 Peso molecular promedio de los ácidos nafténicos

En la Figura 29, se observa que el peso molecular promedio de los ácidos nafténicos de los tres crudos pesados no presenta diferencias significativas.

**Figura 29.** Peso molecular promedio de los ácidos nafténicos de los crudos pesados Jazmín, Teca y Nare



Messer et al [12], observaron que la corrosividad de algunos bitúmenes ácidos de la provincia de Alberta en Canadá no estaba directamente relacionada con los altos niveles de acidez. Teniendo la caracterización estructural de los ácidos nafténicos ellos propusieron una teoría de corrosividad basada en el peso molecular, en la cual, se clasificaba los ácidos nafténicos en  $\alpha$  y  $\beta$ . Los ácidos  $\alpha$  de bajo peso molecular son corrosivos, son ligeramente solubles en agua y poco soluble en crudo. Los ácidos  $\beta$  son menos corrosivos debido a la baja velocidad de formación del naftenato de hierro. El peso molecular de los ácidos nafténicos de los crudos pesados Jazmín, Teca y Nare se encuentra en el límite de los intervalos de los ácidos  $\alpha$  y  $\beta$ .

## 4.2 Preparación y caracterización de los catalizadores

La composición química de los catalizadores se presenta en la Tabla 6. En los catalizadores impregnados se obtuvo un porcentaje de modificación muy cercano al requerido, lo cual indica que el método de impregnación fue efectivo.

**Tabla 6.** Composición química de los catalizadores

Compuesto	Catalizador		
	MgO	K/MgO	Cs/MgO
MgO	98,22	95,95	94,23
SiO <sub>2</sub>	0,95	1,95	2,22
CaO	0,83	0,80	0,85
SO <sub>3</sub>	--	0,12	1,57
K <sub>2</sub> O	--	1,16	--
Cs <sub>2</sub> O	--	--	1,12

El incremento de la fuerza básica de los catalizadores con los metales alcalinotérreos se presenta en la Tabla 7. Los metales alcalinotérreos impregnados sobre el MgO incrementan la basicidad de los catalizadores. Sin embargo, las diferencias en los radios atómicos del Cs y K producen una diferencia significativa en el área específica de los catalizadores después de la impregnación y calcinación.

**Tabla 7.** Propiedades superficiales de los catalizadores

Catalizador A/MgO	Radio atómico metal A A°	Área específica m <sup>2</sup> /g	Basicidad mmol/gramo		
			7,2 < H <sub>-</sub> < 9,8	9,8 < H <sub>-</sub> < 15	Basicidad total mmol/gramo
MgO	--	152,23	0,007	0,085	0,092
Cs/MgO	1,67	74,29	0,299	0,378	0,678
K/MgO	1,33	116,46	0,531	-0,026	0,505

Los análisis de Difracción de Rayos X, realizados a los catalizadores preparados no detectaron la presencia de los compuestos del metal impregnado, debido a la baja concentración de estos sobre el MgO. Sin embargo, los análisis por Fluorescencia de Rayos X, confirmaron la presencia del metal de impregnación en los catalizadores.

### **4.3 Estudio cinético de descarboxilación**

Este estudio se realizó utilizando aceite mineral y ácidos nafténicos comerciales con el fin evitar el efecto de otras variables como el contenido de azufre y de metales pesados en los crudos, los cuales ocasionan problemas de envenenamiento de los catalizadores.

#### **4.3.1 Caracterización del aceite mineral**

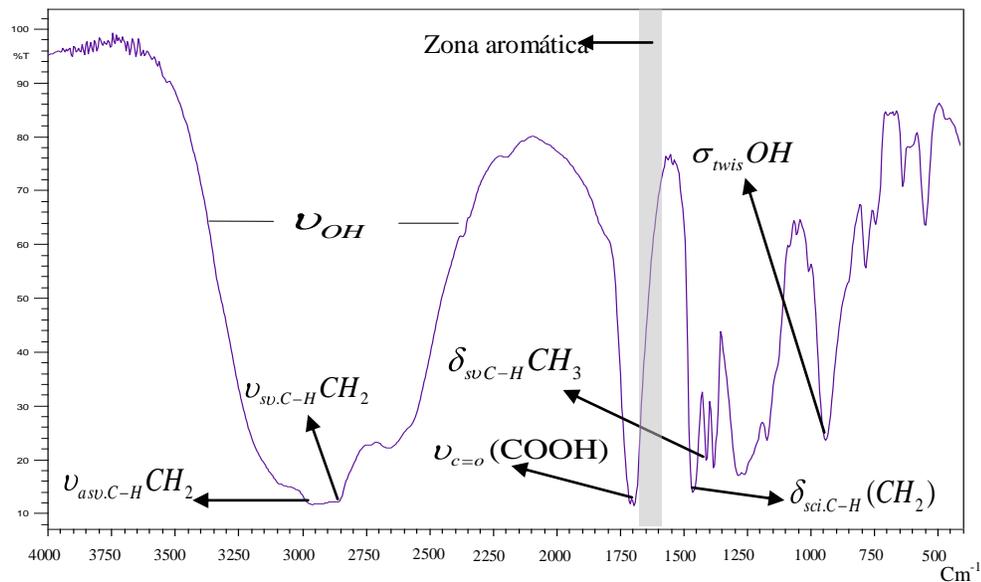
El contenido de azufre total en el aceite mineral fue de 0,57% en peso. La densidad del aceite de 0,8546 g/ml y los grados API de 34. El grado API del aceite mineral lo clasifica, según el Instituto Americano de Petróleo, como un hidrocarburo liviano.

#### **4.3.2 Caracterización de la mezcla comercial de ácidos nafténicos**

En el espectro de infrarrojo de la Figura 30, se identificaron las vibraciones de las bandas características de los ácidos carboxílicos de la mezcla comercial de ácidos nafténicos. Una banda ancha entre 2500 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración por tensión del grupo O-H. La absorción por flexión fuera del plano del enlace OH produce una banda que se observó en 940  $\text{cm}^{-1}$ . A 1710 se presentó la banda

correspondiente al estiramiento del grupo C=O. El estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metileno (CH<sub>2</sub>) apareció en 2960 y 2851 cm<sup>-1</sup>, respectivamente; la presencia mayoritaria del grupo metileno en anillos cicloalcanos puede ser la causa de la baja intensidad de estas bandas. El estiramiento de absorción C=C de enlaces aromáticos no se observó en 1595 - 1620 cm<sup>-1</sup>, indicando que no se presentan anillos aromáticos, o que se presentan en muy bajas proporciones, en los ácidos nafténicos de FLUKA. La densidad de la mezcla comercial de ácidos fue de 0,92 g/cc y el peso molecular promedio de 230 g/mol

**Figura 30.** Espectro de Infrarrojo mezcla comercial de ácidos nafténicos

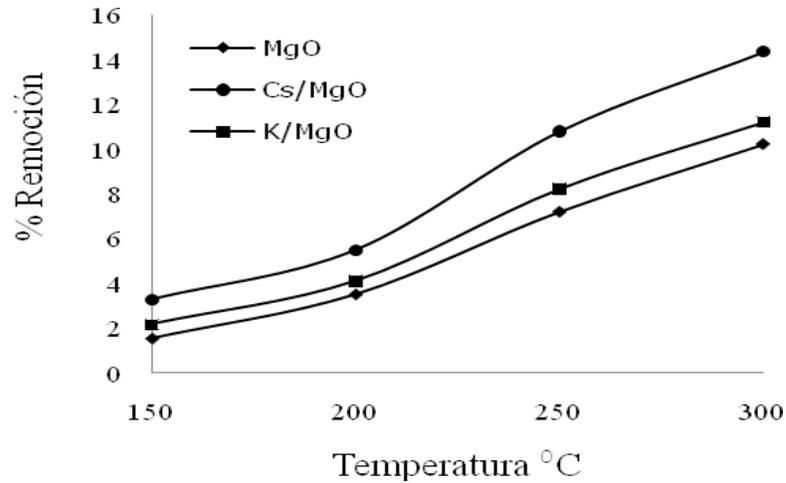


### 4.3.3 Selección del catalizador

En la Figura 31, se observa un mayor porcentaje de remoción con Cs/MgO en el rango de temperatura evaluado. En este caso, se evidencia que la basicidad del catalizador presentó una mayor influencia en la reacción de descarboxilación de

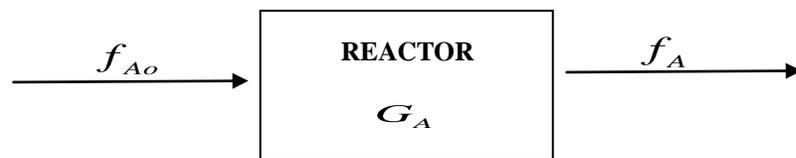
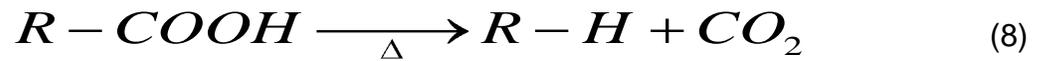
ácidos nafténicos. El área específica de los catalizadores no tiene un efecto significativo en la eficiencia de la reacción. Para la selección del catalizador se tuvo en cuenta el mayor porcentaje de remoción por descarboxilación catalítica. El tiempo total de la reacción de descarboxilación catalítica fue de seis horas.

**Figura 31.** Influencia del catalizador en la descarboxilación de ácidos nafténicos



#### 4.3.4 Cinética de descarboxilación de ácidos nafténicos

La reacción general de descarboxilación de ácidos nafténicos, sin tener en cuenta reacciones intermedias, se puede expresar de la siguiente manera:



Un balance de moles de la especie A en cualquier instante t da la siguiente ecuación [43]:

$$f_{Ao} = f_A + kC_A^n + \frac{dC_A}{dt} \quad (9)$$

Teniendo en cuenta que a las condiciones experimentales, la velocidad de reacción está influenciada únicamente por la concentración de ácidos en la solución y que la autoclave actúa como un reactor discontinuo, se puede proponer la siguiente ley de velocidad para esta reacción.

$$-\frac{dC_{NA}}{dt} = kC_{NA}^n \quad (10)$$

En este caso,  $C_{NA}$  es la concentración de ácidos nafténicos en la solución. Esta concentración fue determinada teniendo en cuenta el número ácido y la densidad de la mezcla aceite-acido, asumiendo los ácidos nafténicos de la mezcla comercial son monoácidos, es decir un solo grupo carboxilo por molécula. De esta forma, a partir de la reacción de neutralización utilizada en la norma ASTM D-664 es posible determinar el número de moles de ácidos de la siguiente manera:



Si solo hay un grupo carboxilo por molécula:

$$moles(KOH) = moles(RCOOH)$$

Entonces la concentración de ácidos en la solución se determina de la siguiente manera:

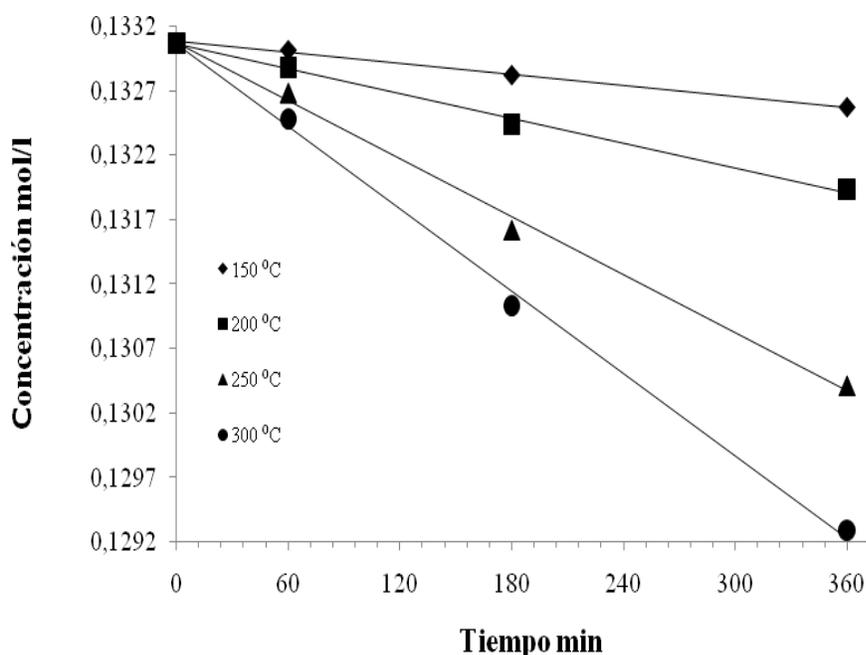
$$C_{AN} \left[ \frac{mol}{L} \right] = TAN \left[ \frac{mg.KOH}{g.} \right] * \frac{56}{1000} * \rho_{solución} \left[ \frac{g}{L} \right] \quad (12)$$

Utilizando el método de linealización en la ecuación de ley de velocidad propuesta, se puede determinar el orden y la constante de velocidad de la reacción.

$$\log \left( -\frac{dC_{N.A}}{dt} \right) = \log k - n \log C_{N.A} \quad (13)$$

En la Figura 32, se presentan los resultados de la reacción de descarboxilación en ausencia del catalizador. Se observa una baja eficiencia de la reacción en el rango de temperatura estudiado. Mediante un método de regresión lineal se determinó la función de concentración y se calculó la variación de la velocidad de reacción con el tiempo. En este caso, se evidencia una dependencia lineal de la concentración de ácidos nafténicos con el tiempo. La velocidad de reacción de los ácidos nafténicos es constante durante todo el tiempo de reacción y la pendiente de las rectas equivale a la constante de velocidad de las reacciones. De tal forma, que la ley de velocidad de esta reacción se reduce a una de ley de orden cero.

**Figura 32.** Descarboxilación de ácidos nafténicos en ausencia de catalizador



La constante de velocidad, para cada temperatura evaluada en la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos en ausencia de catalizador, se presenta en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Constates de velocidad para la reacción no catalizada

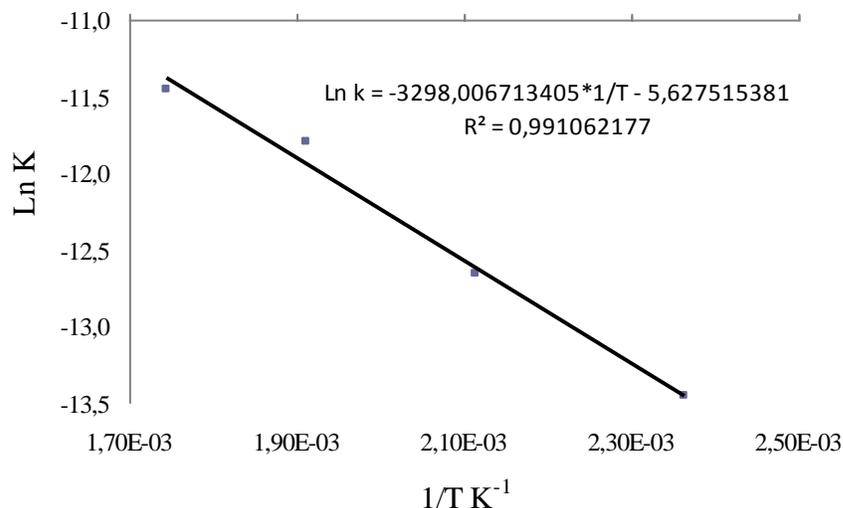
Temperatura °C	K L.min/mol	Función	R <sup>2</sup>
150	1,44E <sup>-06</sup>	y=1,44E <sup>-06</sup> X+0,1331	0,988
200	3,20E <sup>-06</sup>	y=3,20E <sup>-06</sup> X+0,1330	0,999
250	7,51E <sup>-06</sup>	y=7,51E <sup>-06</sup> X+0,1331	0,996
300	1,06E <sup>-05</sup>	y=1,06E <sup>-05</sup> X+0,1331	0,998

En este caso se observa que la constante de velocidad de reacción aumenta con el aumento de la temperatura. La linealización de la ecuación de Arrhenius permite determinar el factor de frecuencia y la energía de activación de la reacción.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (14)$$

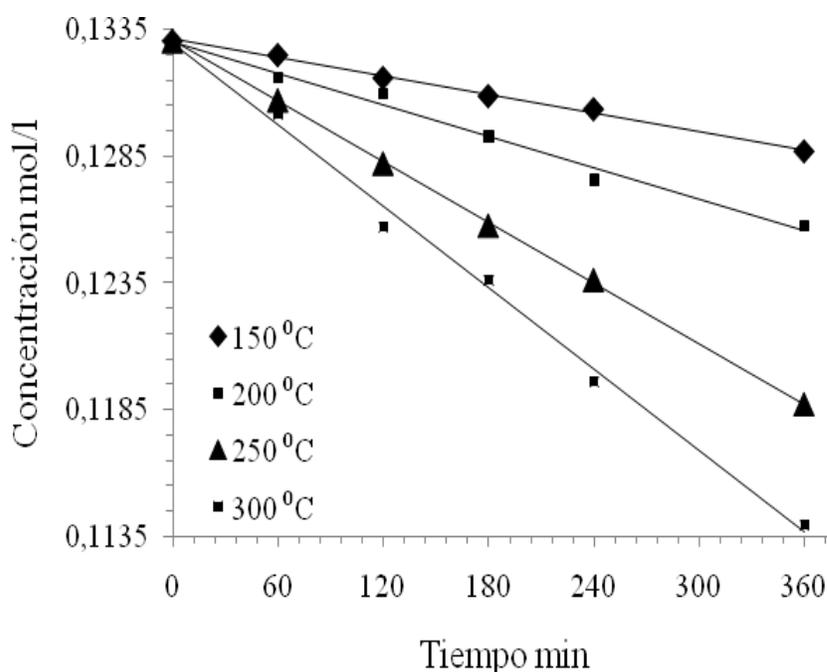
En la Figura 33, se observa claramente la relación lineal de la constante de velocidad de reacción con la temperatura. En este caso se obtuvo un factor de frecuencia de  $3,597 \times 10^{-3}$  L/mol.min y una energía de activación de 27,42 KJ/mol.

**Figura 33.** Relación de Arrhenius. Reacción no catalizada



La presencia de Cs/MgO como catalizador en la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos, aumenta significativamente la velocidad de reacción para todas las temperaturas evaluadas. Los datos obtenidos de la Figura 34, se ajustan a una línea recta, lo cual indica que la ley de velocidad para la reacción catalizada también es de orden cero. Las reacciones de orden cero se encuentran frecuentemente en catálisis heterogénea, cuando la reacción se lleva a cabo sobre una superficie saturada de reactivo, y cuando se presenta suficiente exceso de sustrato para saturar el catalizador.

**Figura 34.** Descarboxilación con Cs/MgO como catalizador



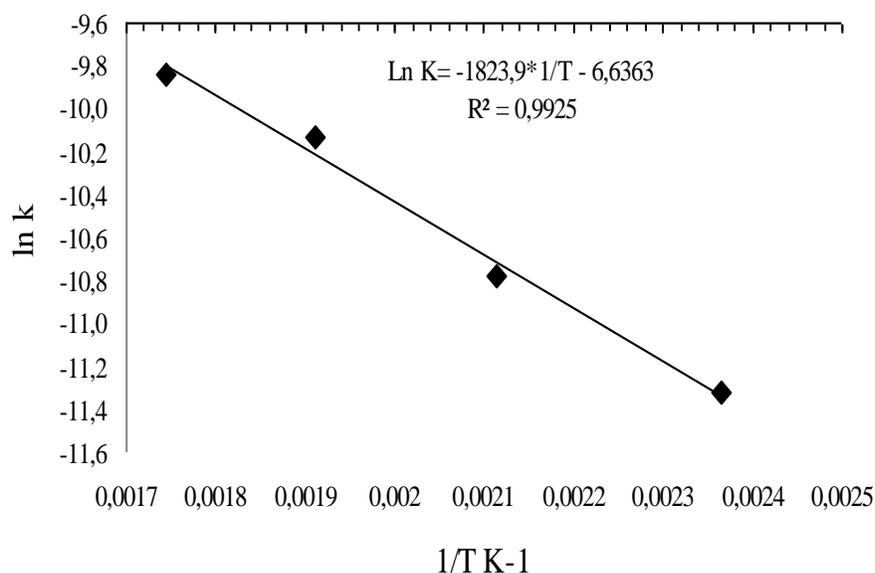
Los valores de las constantes de velocidad de reacción para cada temperatura evaluada se presentan en la Tabla 9, en donde evidencia un aumento de esta constante con la temperatura de reacción.

**Tabla 9.** Constante de velocidad para la reacción no catalizada

Temperatura °C	K L.min/mol	Función	R <sup>2</sup>
150	1,79E <sup>-5</sup>	y=1,79E <sup>-5</sup> X+0,1331	0,980
200	2,64E <sup>-5</sup>	y=2,64E <sup>-5</sup> X+0,1330	0,990
250	4,21E <sup>-5</sup>	y=4,21E <sup>-5</sup> X+0,1331	0,999
300	5,36E <sup>-5</sup>	y=5,36E <sup>-5</sup> X+0,1329	0,993

En la Figura 35 se muestra la representación grafica de la ecuación linealizada de Arrhenius. En este caso, el factor de frecuencia y la energía de activación de la reacción fueron 1,312 L/mol.min y 15,16 KJ/mol respectivamente. Se presentó una disminución de 44,7% en la energía de activación con la adición de Cs/MgO.

**Figura 35.** Relación de Arrhenius. Reacción catalizada

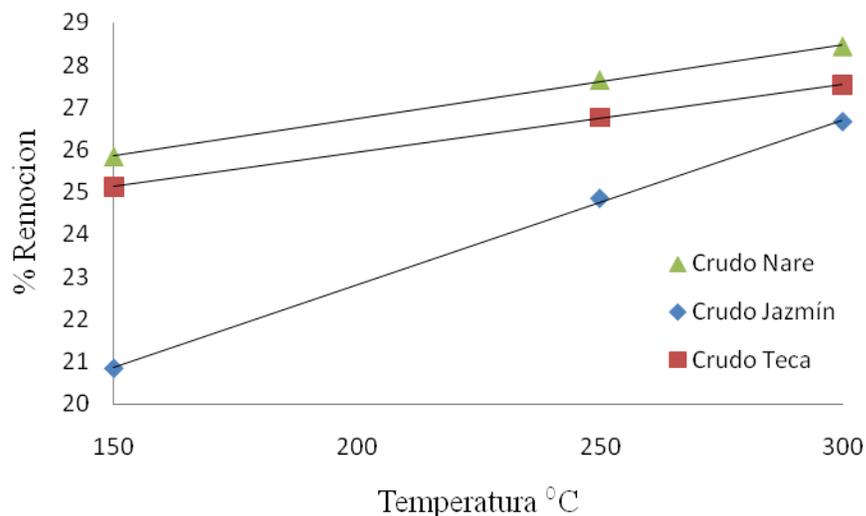


Se evidencia que el Cs/MgO actúa como catalizador en la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos.

#### 4.3.5 Descarboxilación de ácidos nafténicos de un crudo pesado

El porcentaje de remoción de ácidos nafténicos de los crudos pesados Jazmín, Teca y Nare por descarboxilación catalítica, fue superior al obtenido con la solución de aceite mineral y ácidos nafténicos comerciales, para todo el rango de temperatura evaluado. En la Figura 36, se presenta los resultados obtenidos, y se observa que no existe una diferencia significativa entre los porcentajes de remoción de los tres crudos pesados, lo cual está relacionado con la similitud en el número de ácidos y estructura molecular.

**Figura 36.** Descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Tiempo de reacción 360 minutos.

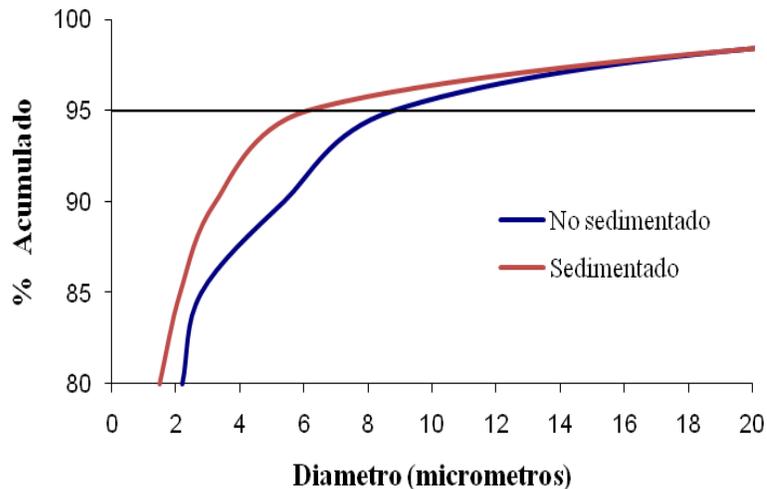


El aumento en el porcentaje de remoción de ácidos nafténicos de los crudos pesados con respecto al obtenido con el aceite mineral a las mismas condiciones, puede estar relacionado con una menor evaporación de fracciones livianas en el crudo a la temperatura experimental, lo cual permite la migración del CO<sub>2</sub> producido en el seno de la solución a la parte superior del reactor. La presión en el reactor a 300°C y 950 rpm para la descarboxilación catalítica de la solución de aceite mineral y crudo pesado fue de 150 y 80 psi, respectivamente.

#### 4.4 Deposición electroforética del catalizador

En la Figura 37, se muestra la distribución microgranulométrica del MgO antes y después del proceso de sedimentación. Se observa una disminución en el tamaño de partícula que favorece la deposición electroforética sobre el acero inoxidable. El porcentaje en peso de Cs/MgO en la suspensión después del proceso de sedimentación fue 1,98%. La movilidad electroforética del Cs/MgO en alcohol isopropílico fue  $0,059110 \text{ cm}^2/\text{v.s.}$

**Figura 37.** Distribución microgranulométrica del MgO sedimentado



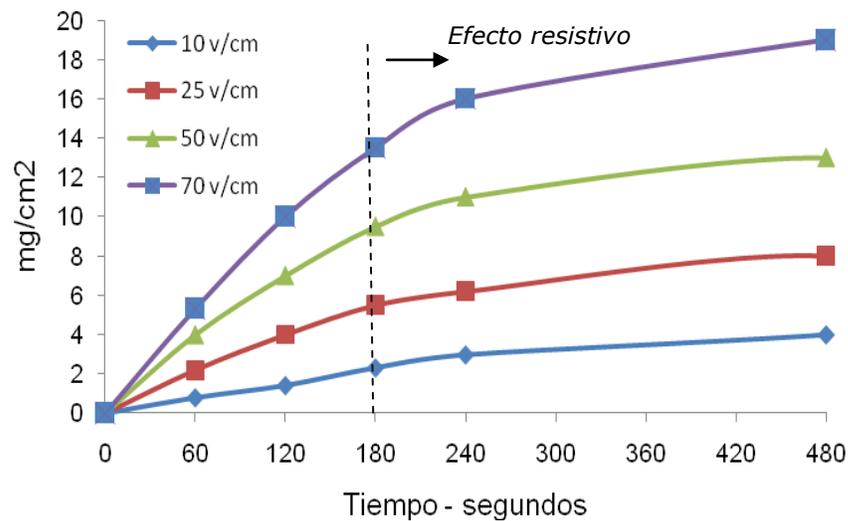
En la figura 38, se muestra la influencia del tiempo y el campo eléctrico sobre la masa depositada en el electrodo por unidad de área. Se evidencia que para un tiempo aproximado de tres minutos existe una relación lineal entre el tiempo y la masa. Después de tres minutos de deposición el aumento de la resistividad del sistema, debida al aumento del espesor del depósito y/o al aumento de la resistividad de la suspensión disminuye la velocidad de deposición de las partículas.

Cuando la resistividad del sistema empieza a influir en la velocidad de deposición la densidad del depósito empieza a aumentar disminuyendo la uniformidad y compatibilidad de la película. Desde el punto de vista industrial la deposición electroforética debe hacerse en el rango de linealidad entre la masa y el campo eléctrico aplicado.

La primera ecuación empírica que proporcionó una relación entre la velocidad de deposición de las partículas y el campo eléctrico aplicado fue desarrollada por Hamaker y Avgustnik [29-32]. La ley de Hamaker puede ser expresada como:

$$m(t) = \int_0^t f \cdot M_E \cdot A \cdot C \cdot E(t) \cdot dt \quad (15)$$

**Figura 38.** Influencia del tiempo y el campo eléctrico sobre la masa depositada



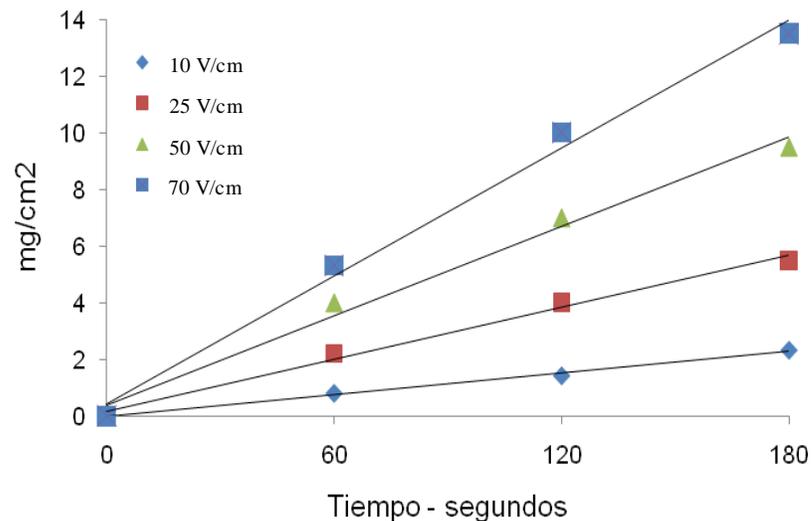
Integrando la ecuación de Hamaker se obtiene:

$$m = f \cdot A \cdot \mu \cdot C \cdot E \cdot t \quad (16)$$

Esta ecuación relaciona la masa depositada ( $w$ ) con la fuerza del campo eléctrico ( $E$ ), la movilidad electroforética ( $\mu$ ) y la concentración de partículas en la suspensión ( $C$ ) y  $f$  es un factor entre 0 y 1 que asume que no todas las partículas que atraviesan el campo eléctrico son incorporadas en el depósito.

La variación lineal de la masa depositada con el tiempo de deposición requiere que los parámetros de la ecuación (16), permanezcan constantes con el tiempo. De tal forma, que la ecuación de Hamaker es válida solo para tiempos cortos. En la Figura 39, se muestra el rango de deposición correspondiente a la ley de Hamaker para los diferentes valores de campo eléctrico.

**Figura 39.** Influencia del tiempo en la masa depositada para diferentes campos eléctricos



Para tiempos cortos la ecuación de Hamaker puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\bar{m} = k.t \quad (17)$$

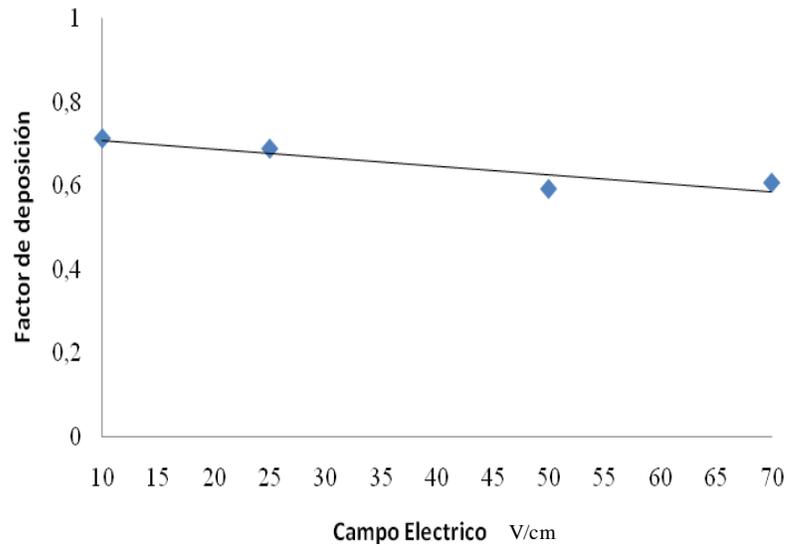
Donde  $k$  representa el factor constante [ $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ],  $\bar{m}$  es la masa depositada por unidad de área [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ] y  $t$  es el tiempo de deposición [s]. La pendiente de la recta de la Figura 39 corresponde al factor constante de la ecuación de Hamaker para un campo eléctrico determinado. Teniendo en cuenta los parámetros constantes, es posible determinar el factor de deposición de las partículas. En la Tabla 10, se presenta las constantes de linealización de la masa depositada con el tiempo para cada campo eléctrico aplicado.

**Tabla 10.** Constantes de Hamaker en función del campo eléctrico aplicado

Campo Eléctrico v/cm	k	R <sup>2</sup>
10	0,758	0,9955
25	1,83	0,9927
50	3,15	0,9885
70	4,518	0,9918

En el sistema de deposición electroforética utilizado, la concentración de la solución, la movilidad electroforética y el área del electrodo fueron: 1,8 g/l, 0,059110  $\text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$  y 0,6648  $\text{cm}^2$ , respetivamente. En la Figura 40, se presenta la variación del factor de deposición de Hamaker con el campo eléctrico aplicado.

**Figura 40.** Influencia del campo eléctrico en el factor de deposición de Hamaker



Se observa una disminución del factor de deposición con el aumento de la intensidad del campo eléctrico aplicado sobre las partículas. Teniendo en cuenta que el factor indica la fracción de las partículas que al ser influenciada por el campo eléctrico alcanzan la superficie del electrodo, se esperaría un aumento del factor de frecuencia con el aumento de la intensidad del campo eléctrico. Sin embargo, una explicación podría ser que un campo eléctrico fuerte conlleva a la aglomeración y precipitación de las partículas antes de alcanzar la superficie del electrodo.

La adherencia de los recubrimientos obtenidos a 10 y 25 v/cm fue prácticamente nula. Cuando se realizó el depósito con 50 y 70 v/cm la adherencia mejoro significativamente, pero dependiendo del tiempo de deposición el recubrimiento se fracturaba en el secado. A 70 v/cm el recubrimiento se fracturo aun para un tiempo de 60 segundos. En el caso de 50 v/cm solo para un tiempo de 60 segundos se obtuvo un recubrimiento compacto y uniforme. Por esta razón el tratamiento térmico de la superficie del recubrimiento se realizó a las probetas obtenidas a 50

v/cm y 60 segundos. En la Figura 41 se presenta una fotografía del recubrimiento a las mejores condiciones de deposición.

**Figura 41.** Recubrimiento de Cs/MgO sobre el acero inoxidable 316L



La composición elemental del recubrimiento obtenido a las mejores condiciones de deposición electroforética se presenta en la Tabla 11. La concentración de Cesio en el catalizador después del proceso de deposición electroforética no varía significativamente

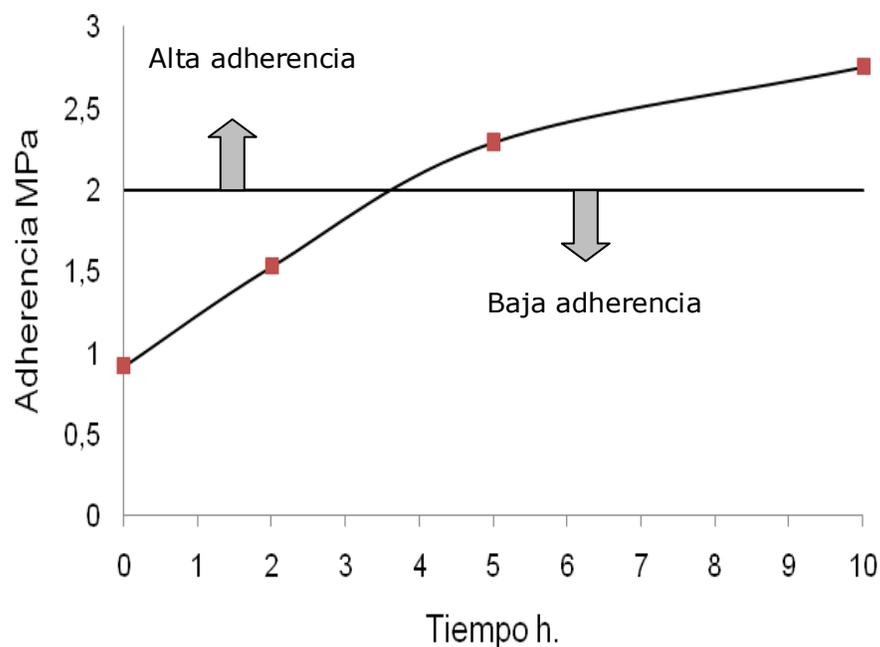
Tabla 11. Composición química del recubrimiento

Compuesto	Porcentaje
MgO	94,31
SiO <sub>2</sub>	2,22
CaO	0,85
SO <sub>3</sub>	1,57
Cs <sub>2</sub> O	1,04

#### 4.5 Tratamiento térmico de los recubrimientos

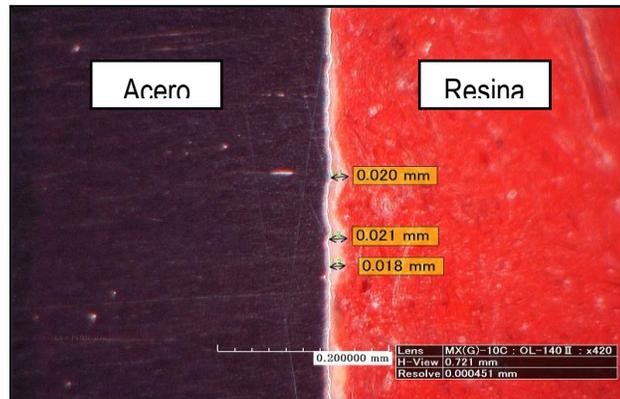
En la Figura 42, se observa el efecto del tiempo de duración del tratamiento térmico sobre la adherencia de los recubrimientos.

**Figura 42.** Influencia del tiempo de tratamiento térmico sobre la adherencia de los recubrimientos



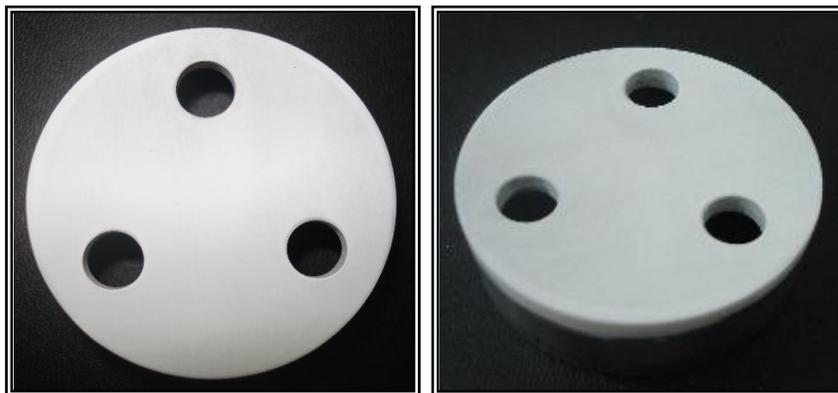
En Figura anterior se observa un aumento de la adherencia con el tiempo de duración del tratamiento térmico. Se considera que un recubrimiento cerámico presenta buena adherencia para valores superiores a 2MPa [29-30]. En este caso se seleccionó diez horas como el tiempo de tratamiento térmico adecuado para las probetas. En la Figura 43, se presenta una micrográfica de un corte transversal de las probetas recubiertas. El espesor del recubrimiento es aproximadamente de 20 micrómetros.

**Figura 43.** Corte transversal de una probeta recubierta de catalizador. Tiempo de calcinación 10 horas.



En la Figura 44, se presenta una fotografía de un plato recubierto para la descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos en el reactor tubular. A todos los platos fueron sometidos a un tratamiento térmico de diez horas a 550°C.

**Figura 44.** Fotografía platos de acero recubiertos con el catalizador



#### **4.6 Evaluación del catalizador inmobilizado**

El nivel de acidez del crudo Jazmín después del proceso de descarboxilación catalítica en el reactor tubular disminuyó en 30,53% (TAN final: 5,064). Una segunda muestra de crudo tomada diez minutos después a las mismas

condiciones de temperatura y flujo, no presento ninguna disminución en el nivel de acidez. La posición perpendicular del recubrimiento respecto a la dirección del flujo ocasiona que se deposite una delgada capa de crudo sobre los platos, el cual, dificulta la difusión de los ácidos nafténicos hacia el catalizador. En la Tabla 12 se presenta la composición química del recubrimiento después del ensayo de descarboxilación.

**Tabla 12.** Composición química del recubrimiento después de la reacción de descarboxilación en el reactor tubular.

Compuesto	Porcentaje
MgO	94,37
SiO <sub>2</sub>	2,22
CaO	0,85
SO <sub>3</sub>	1,57
Cs <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,99

Teniendo en cuenta la composición inicial de los recubrimientos, Tabla 11, no se observa pérdida del metal de impregnación durante la reacción de descarboxilación en el reactor tubular. La pérdida de masa del catalizador inmovilizado durante la prueba de descarboxilación fue del 10%, lo cual se atribuyo a la metodología de limpieza y desarmado del reactor.

## CONCLUSIONES

El incremento de la basicidad del MgO mediante la impregnación con metales alcalinotérreos aumenta la cinética de la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos aun cuando el área superficial del oxido disminuye proporcionalmente con el aumento de la densidad de sitios básicos. La energía de activación de la reacción de descarboxilación disminuyó 44,7% con la adición de Cs/MgO en una proporción masa de catalizador a volumen de ácidos de 1/10.

El aumento de la velocidad de reacción con el incremento de la basicidad del catalizador bajos condiciones constantes de agitación, temperatura y tiempo, indican que la adsorción de ácidos nafténicos sobre la superficie del catalizador se lleva a cabo por neutralización ácido-base. Esto valida la primera hipótesis de esta investigación la cual indicaba que la etapa controlante en la reacción de descarboxilación era la adsorción de ácidos sobre la superficie del catalizador.

En la industria del petróleo la aplicación de procesos catalíticos requiere la implementación de unidades complejas de reacción. La inmovilización del catalizador sobre superficies metálicas es una solución alternativa para la implementación de procesos de descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos en unidades de refinación. En las pruebas realizadas en el reactor tubular se obtuvo un porcentaje de disminución del número total ácido del crudo Jazmín de 30,53% con un flujo de 85 cc/minuto.

Se determinaron condiciones optimas para obtener una película compacta y uniforme del catalizador sobre el acero inoxidable 316L. Para tiempos de deposición, en los cuales se cumple la ecuación experimental de Hamaker, se

determinó una relación entre el factor de deposición y el campo eléctrico. La disminución del factor de Hamaker con la intensidad del campo eléctrico indica la influencia de la sedimentación de partículas en la solución debida a grandes tamaños de partículas y/o a altas concentraciones de sólidos. La calidad de los recubrimientos obtenidos con la deposición y posterior tratamiento térmico validan la segunda hipótesis de esta investigación, la cual indicaba, que los recubrimientos obtenidos por la técnica de deposición electroforética tendrían las propiedades superficiales adecuadas para obtener altos porcentajes de remoción.

## **FUTUROS TRABAJOS**

Evaluar la corrosividad del crudo después del proceso de descarboxilación. Teniendo en cuenta que los ácidos nafténicos son una compleja mezcla de estructuras moleculares con diferentes concentraciones, la reducción de la corrosividad no es directamente proporcional a la concentración de ácidos nafténicos.

Evaluar diferentes diseños de la columna en reactor tubular, con el fin de aumentar el tiempo de contacto entre el catalizador y los ácidos nafténicos. Determinar el efecto de variables como el tiempo de residencia y la temperatura de reacción sobre la eficiencia del reactor tubular.

Realizar el estudio técnico y económico de la viabilidad de la implementación de procesos de descarboxilación catalítica.

## BIBLIOGRAFIA

1. Empresa Colombiana del Petróleo. ECOPETROL S.A, Carta Petrolera [http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Carta%20Petrolera%20110/re\\_v\\_port.htm](http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Carta%20Petrolera%20110/re_v_port.htm)
2. Yépez O. Measuring naphthenic acid corrosion potential with the Fe powder test. Rev. Metal. Madrid Vol. Extr. (2003) 116-123.
3. Laredo. G, López. C, Castillo. A and Cano. J. Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity - Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery. Energy & Fuels 2004, 18, 1687-1694.
4. Aihua Zhang and Qisheng. Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. Applied Catalysis A: General 303 (2006) 103 – 109
5. White. S and Barletta. T. Refiners processing heavy crudes can experience crude distillation problems. Tony Barletta Process Consulting Services Inc Houston. Oil & Gas Journal. 2002.
6. Instituto Colombiano del Petróleo. Tecnología de Materiales. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Volumen III. Corrosión por ácidos nafténicos.
7. F. Albuquerque, R. Cintra, M. Silva. Estudio de Metodologías para Petróleos Nacionales. 3º Congreso Brasileiro de P&D. Petróleo y Gas Determinación de Ácidos Nafténicos de. 2005.
8. Xiaoqin Fu. Catalytic Decarboxylation of Petroleum Acids from High Acid Crude Oils over Solid Acid Catalysts. Energy & Fuels **2008**, 22, 1923–1929.
9. Marroquín. G. Formación de sedimentos durante el hidrotreatmento catalítico de crudos pesados. Instituto Politécnico Nacional. Tesis Doctoral. México, 2007.

10. Kapusta. S. Safe processing of acid crudes. Shell Global Solutions. Corrosion 2004. Paper No 04637.
11. Babalian. E. Naphthenic acid corrosion literature survey. Nalco/Exxon Energy Chemicals. Corrosion 99. Paper No 0378.
12. Mendoza. J and Marin. J. Corrosion Behavior of Titanium and Nickel-based Alloys in HCl and HCl + H<sub>2</sub>S Environments. Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 346 – 355.
13. Alvisi. P, Freitas. V and Lins. C. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery. Engineering Failure Analysis 15 (2008) 1035–1041.
14. González. R. A. . Procesamiento de crudos de alto TAN. Integridad – Herramienta para control de corrosión. ESSO P.A.S.R.L. 2002.
15. Biryukova. O, Fedorak. P, .and Quideau. S. Biodegradation of naphthenic acids by rhizosphere microorganisms. Chemosphere 67 (2007) 2058–2064
16. Laredo. G, Lopes. C, Álvarez. R and Cano. J. Naphthenic acids, total acid number and sulphur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. Fuel 83 (2004) 1689–1695.
17. Tomczyk. N and Winans. R. On the Nature and Origin of Acidic Species in Petroleum. 1. Detailed Acid Type Distribution in a California Crude Oil. Energy & Fuels 2001, 15, 1498-1504
18. Bernardes R. Comportamiento de aceros inoxidables comerciales e inconel en la resistencia a la corrosión nafténica de petróleos acionales: Un análisis fenomenológico. Universidad Federal de Río de Janeiro. 2005
19. T, Jackson, M. Winslow, M Wilson. Prolonged Experience Processing High Acid Crude. GE. Infrastructure. Water & Process Technollgies. Technical Paper.

20. D. Jonson, G. McAteer, H. Zuk. The safe processing of high naphthenic acid content crude oils -refinery experience and mitigation studies. CORROSION 2003. Paper No. 03645.
21. M. Zetlmeisl. Naphthenic Acid Corrosion and Its Control. The NACE International Annual Conference and Exposition. Corrosion 96. Paper No. 0218.
22. California Institute of Technology. Improved Processes to Remove Naphthenic Acids. Final Technical Report. 2005
23. Spectral Database for Organic Compounds.  
[http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi)
24. S. Aparicio. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Tesis doctoral. Universitat Rovira Virgili. Tarragona. 2002.
25. D. Skoog, J. Leary. Análisis Instrumental. Cuarta Edición. McGraw-Hill. 1994
26. D.R Browning. Spectroscopy. McGraw-Hill-London. 1969. Pag 72
27. M. Peiro. Nuevas aportaciones al desarrollo de tecnologías de química verde. Tesis doctoral. Unidad de química física. Departamento de Química. Universidad de Barcelona. Pag 77. 2003
28. N. Ogata, J. Van Tassel, C.A. Randall. Electrode formation by electrophoretic deposition of nanopowders. Materials Letters 49Ž2001.7–14
29. Besra. L and Liu. M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science 52 (2007) 1–61.
30. Van der Biest. O and Vandeperre. L. Electrophoretic Deposition of Materials. Annu. Rev. Mater. Sci. 1999. 29:327–52
31. X. Feng X. Rong, F. Liu. Effect of suspension stability on

electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings. *Materials Letters* 60 (2006) 2627–2632

32. S. Lebrette, C. Pagnoux , P. Abelard. Fabrication of titania dense layers by electrophoretic deposition in aqueous media. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2727–2734
33. A. Gardeshzadeh, B.Raissi, E. Marzbanrad. Electrophoretic deposition of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using low frequency AC electric fields. *Materials Letters*
34. W. Rudzinski, L. Oehlers, Y. Zhang. Tandem Mass Spectrometric Characterization of Commercial Naphthenic Acids and a Maya Crude Oil. *Energy & Fuels*. 2002. 16. 1178-1185.
35. Costantinides, G., Arich, G., 1967. In: Bartholomew, N., Colombo, U.ŽEds., *Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, p. 109.
36. Hoeiland, S., Barth, T., Blokhus, A.M., Skauge, A., 2001. The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles. *J. Pet. Sci. Eng.* 30 (2), 91–103
37. Y. Wang, Z. Chu, B. Qiu, C. Liu, Z. Chang. Removal of naphthenic acids from a vacuum fraction oil with an ammonia solution of ethylene glycol. *Fuel* 85 (2006) 2489 – 2493.
38. V. Diez and C.R Apesteguía. Acid – Base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysis. *Catalysis Today*. 63 (2000) 53 – 62.
39. Kurokawa. H, Kato. T, Kuwabara. T and Ueda. W. Solid base-catalyzed reaction of nitriles with methanol to form  $\alpha\beta$ -unsaturated nitriles II. Surface base property and reaction mechanism. *Journal Of Catalyst*. 126 (1990) 208-218.
40. Hang. Y and Ruckenstein. E. Temperature-Programmed Desorption of CO adsorbido on NiO/MgO. *Journal Of Catalyst*. 163 (1996) 306-311.

41. Zabeti. M and Aroua. M. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 770–777
42. Wang. Y, Liu. Y and Liu. C. Kinetics of the Esterification of Low-Concentration Naphthenic Acids and Methanol in Oils with or without SnO as a Catalyst. *Energy & Fuels* 2008, 22, 2203–2206

# ANEXOS

# ANEXO A. Diseño reactor tubular

