

ESTUDIO CINÉTICO DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

CARLOS AUGUSTO MEJÍA MIRANDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

ESTUDIO CINÉTICO DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

CARLOS AUGUSTO MEJÍA MIRANDA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Doctor
en Ingeniería Química

DIRECTORES

DIONISIO LAVERDE CATAÑO

Universidad Industrial de Santander

HAYDÉE QUIROGA BECERRA

Instituto Colombiano del Petróleo, ECOPETROL S.A

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

DEDICATORIA

Quiero pedir disculpas a mi familia por el tiempo hurtado de nuestras vidas para el cumplimiento de esta meta. Nunca compensare el tiempo que no pase con ustedes. Además de ser pacientes, ustedes fueron el impulso para seguir adelante en cada momento difícil.

A mis padres por su gran amor, ejemplo de vida e infinito apoyo. No estaría aquí de no ser por ustedes.

Mis hermanos Oscar y Laura por su agradable compañía en este camino de la vida.

A nuestra segunda Madre, Tia Rosaura, por su amor y dedicación.

A Meredy, mi gran amor, por su paciencia, amor, comprensión y motivación permanente. TE AMO.

A mis hijos Carlos y Sara, ustedes han sido el combustible para avanzar cada día.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis directores de tesis por permitirme aprender de su experiencia, su orientación durante estos años y su compromiso constante para guiarme en este largo camino.

Al profesor Darío Peña Ballesteros por permitirme pertenecer al Grupo de Investigaciones en Corrosión durante todos estos años.

A mi compañeros del GIC, Javier, Adán, Nerly, Anderson, Jhon Torres, Diego Muñoz por hacer más agradable todos estos años de trabajo.

A COLCIENCIAS por otorgarme la beca-crédito que hizo posible el cumplimiento de esta meta.

Tabla de contenido

INTRODUCCIÓN.....	17
1. ASPECTOS GENERALES.....	21
1.1 Justificación.....	21
1.2 Estado del arte.....	23
1.3 Objetivos.....	29
1.4 Alcance.....	29
2. EVALUACION DE SOLUCIONES BÁSICAS PARA LA EXTRACCIÓN REACTIVA DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	33
Resumen.....	33
Introducción.....	33
2.1 Materiales y Reactivos.....	34
2.2 Metodología Experimental.....	35
2.3 Efecto de la Relación Molar Base-Ácido, RMB: A	38
2.4 Evaluación de la eficiencia en la remoción.....	38
2.5 Efecto de la temperatura.....	40
2.6 Efecto del tiempo de reacción.....	40
2.7 Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo.....	40
2.8 Efecto de la densidad API en la eficiencia de la remoción.....	41
2.9 Análisis de resultados.....	41
3. FRACCIONAMIENTO DE UNA MEZCLA COMPLEJA DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS Y ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE CORROSIÓN.....	53
Resumen.....	53
Introducción.....	53
3.1 Materiales.....	54
3.2 Metodología Experimental.....	55
3.3 Estudio Cinético.....	59
3.4 Análisis Estadístico.....	61
3.5 Análisis de resultados.....	62
CONCLUSIONES.....	76
4. INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN LA REACCIÓN DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI 1005.....	79
Resumen.....	79
Introducción.....	79
4.1 Materiales.....	80

4.2	Metodología Experimental	81
4.3	Resultados Experimentales	84
4.4	Análisis estadístico.....	88
	CONCLUSIONES.....	91
5.	ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA LA PREDICCIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE CRUDOS	93
	Resumen	93
	Introducción.....	94
5.1	Correlación estadística para predicción de la corrosividad de crudos.....	95
5.1.1	Metodología Experimental	96
5.1.2	Resultados.....	101
5.2	Correlación para la predicción de la corrosividad de crudos usando Resonancia Magnética Nuclear y métodos quimiométricos.	105
5.2.1	Metodología Experimental	106
5.2.2	. Análisis Estadístico	110
5.2.3	Resultados y Discusión	113
5.3	Simulación del efecto de la presión y la temperatura en la acidez de los crudos en líneas de transferencia de las unidades de destilación.	118
5.3.1	Metodología experimental.....	118
5.3.2	Desarrollo de los compuestos hipotéticos.....	119
5.3.3	Determinación de la distribución molar de los ácidos nafténicos	120
5.3.4	Simulación de la línea de transferencia.....	124
5.3.5	Desarrollo de un modelo estadístico simplificado	127
5.3.6	Resultados.....	128
	CONCLUSIONES.....	132
	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	134
	ANEXOS	146

Lista de Tablas

Tabla 1.	Propiedades fisicoquímicas del aceite mineral blanco de alta pureza.....	31
Tabla 2.	Propiedades fisicoquímicas de las muestras de crudos y cortes de destilación.....	31
Tabla 3.	Regiones de integración de los espectros de RMN- ¹ H y RMN- ¹³ C.....	53
Tabla 4.	Rango de las condiciones experimentales en el estudio cinético.....	54
Tabla 5.	Peso Molecular Promedio de los ácidos nafténicos y sus respectivas fracciones	59
Tabla 6.	Análisis Elemental de los ácidos nafténicos.....	60
Tabla 7.	Formula y Peso molecular de los ácidos nafténicos de cada fracción.....	60
Tabla 8.	Parámetros estructurales de las fracciones ácidas.....	62
Tabla 9.	Constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas.....	64
Tabla 10.	Energía de Activación de las muestras de ácidos nafténicos	66
Tabla 11.	Constante de velocidad de reacción a diferentes temperaturas.....	67
Tabla 12.	Parámetros usados en la validación de las reacciones cinéticas.....	69
Tabla 13.	Propiedades fisicoquímicas de las muestras de crudos y cortes de destilación.....	74
Tabla 14.	Parámetros estructurales de los ácidos nafténicos extraídos de las muestras de validación.....	81
Tabla 15.	Rango de variación de las variables usadas en la determinación del modelo estadístico.....	82
Tabla 16.	Parámetros estadísticos para diferentes combinaciones de variables en la selección del modelo estadístico de predicción.....	82

Tabla 17.	Rango de variación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos.....	89
Tabla 18.	Rango de ebullición para cada corte de destilación.....	90
Tabla 19.	Rango de variación de las variables usadas en la Correlación (1) y la Correlación (2).....	92
Tabla 20.	Valores de la variables de las muestras usadas en la validación externa.....	95
Tabla 21.	Parámetros estadísticos de la validación de las correlaciones propuestas.....	95
Tabla 22.	Variación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos..	100
Tabla 23.	Regiones de integración de los espectros de RMN- ¹ H de las muestras de crudo y asignaciones estructurales.....	101
Tabla 24.	Peso de las variables (x) para el modelo de regresión por PLS.....	103
Tabla 25.	Factores Cis para el modelo de regresión por PLS.....	104
Tabla 26.	Evaluación estadística de la correlación de predicción de la velocidad de corrosión.....	108
Tabla 27.	Variación de las propiedades de los compuestos hipotéticos de ácidos nafténicos.....	112
Tabla 28.	Propiedades Fisicoquímicas de un crudo. Ejemplo.....	112
Tabla 29.	Porcentaje Molar Acumulado para cada compuesto hipotético	114
Tabla 30.	Flujo molar de cada compuesto hipotético.....	116
Tabla 31.	TAN y densidad API de los crudos usados en la simulación en HYSYS	117
Tabla 32.	Curvas de destilación de los crudos usados en la simulación de la línea de transferencia.....	117
Tabla 33.	Acidez de los cortes de destilación de los crudos usados en la simulación de línea de transferencia.....	117
Tabla 34.	Valores de las condiciones operaciones usadas en la simulación de la línea de transferencia	118
Tabla 35.	Curvas de destilación de los crudos usados en el desarrollo	119

	del modelo estadístico.....	
Tabla 36.	Distribución de los ácidos nafténicos en los cortes de destilación.....	120
Tabla 37.	Variables usadas en la simulación de la línea de transferencia.....	120
Tabla 38.	Parámetros estadísticos de la correlación simplificada para calcular TAN_{LIQ}	123

Lista de Figuras

Figura 1.	Esquema general de la metodología experimental del Capítulo 2.....	33
Figura 2.	Efecto de la $RM_{B:A}$ sobre el $\%R_M$, 25°C, 50 min. 400 rpm.....	38
Figura 3.	Efecto de la $RM_{B:A}$ sobre $\%R_W$, 25°C, 30 minutos de agitación. 400 rpm.....	39
Figura 4.	Reactividad de la Mezcla Comercial, Fracción extraída con NaOH y Fracción Extraída con NH ₃ . AISI 1005, 320°C, 12 h.....	40
Figura 5.	Efecto del tiempo de reacción sobre $\%R_M$. y la corrosividad de los ácidos nafténicos. 25°C, 400 rpm. $RM_{B:A}=20$	41
Figura 6.	Efecto de la temperatura de reacción sobre el $\%R_M$. 30 min, 400 rpm, $RM_{B:A}: A=20$	42
Figura 7.	Espectro de Infrarrojo del Aceite mineral acidificado y Desacidificado.....	42
Figura 8.	Espectro de Infrarrojo de los ácidos nafténicos removidos usando solución básica de NaOH.....	43
Figura 9.	Efecto de la densidad API de la muestra sobre el % . Muestra C1....	44
Figura 10.	Efecto de la densidad API de la muestra sobre el $\%R_M$. Muestra CR1..	44
Figura 11.	Efecto de la densidad API de la muestra sobre el $\%R_M$. Muestra CR2..	45
Figura 12.	Dilución de las muestras de crudos y cortes pesados de destilación.....	46
Figura 13.	Efecto de la dilución de las muestras de crudos y cortes pesados de destilación sobre $\%R_M$	46
Figura 14.	Esquema general de la metodología experimental-Capitulo 3.....	50
Figura 15.	Porcentaje molar de distribución de los ácidos nafténicos de cada fracción.....	57

Figura 16.	Reactividad de los ácidos nafténicos de la Mezcla Comercial (MZ) y las respectivas fracciones. 320 C y 12 h..	58
Figura 17.	Espectros de FTIR de MZ y las Fracciones 2 y 3.....	59
Figura 18.	Cinética de corrosión para MZ.....	62
Figura 19.	Cinética de corrosión de la Fracción 2.....	63
Figura 20.	Cinética de corrosión de la Fracción 3.....	63
Figura 21.	Cinética de corrosión de la Fracción 4.....	64
Figura 22.	Linealización de la ecuación Arrhenius para la mezcla comercial y sus respectivas fracciones.....	65
Figura 23.	Valores Predichos y Experimentales para el modelo cinético de disolución.....	69
Figura 24.	Efecto de la relación en el porcentaje de error del modelo cinético de predicción.....	70
Figura 25.	Esquema general de la metodología propuesta para el Capítulo 4.....	75
Figura 26.	Relación molar de los ácidos nafténicos extraídos de crudos Colombianos.....	78
Figura 27.	Relación molar de los ácidos nafténicos extraídos de cortes de destilación.....	79
Figura 28.	Peso molecular de los ácidos nafténicos extraídos de cortes de destilación.....	80
Figura 29.	Parámetros estructurales promedio de los ácidos nafténicos extraídos de cortes de destilación.....	80
Figura 30.	Valores Predichos y Experimentales para el modelo estadístico de predicción de la corrosión, mmy.....	84
Figura 31.	Metodología general para el estudio de la correlación estadística para predicción de la corrosividad de crudos basada en información de los ASSAYS.....	88
Figura 32.	Morfología de los cupones expuestos a los ensayos de corrosión.	93
Figura 33.	Correlación entre los valores experimentales y predichos de velocidad de corrosión, mmy. Correlación (1).....	96

Figura 34.	Correlación entre los valores experimentales y predichos de velocidad de corrosión, mmy. Correlación (2).....	96
Figura 35.	Metodología general para el estudio de la correlación estadística para predicción de la corrosividad de crudos.....	99
Figura 36.	Espectro de RMN- ¹ H de un crudo colombiano (TAN: 6.84) y la respectiva partición del espectro de acuerdo a las diferentes regiones químicas seleccionadas.....	102
Figura 37.	Distribución de la velocidad corrosión (mmy) para las muestras usadas en este estudio.....	105
Figura 38.	Efecto de la acidez del crudo sobre la velocidad de corrosión (mmy).....	106
Figura 39.	Efecto del contenido de azufre sobre la velocidad de corrosión (mmy).....	107
Figura 40.	Valores de velocidad de corrosión (mm/y) experimentales y predichos usando la correlación básica.....	108
Figura 41.	Valores de velocidad de corrosión (mmy) experimentales y predichos usando la correlación RMN.....	109
Figura 42.	Metodología para el estudio del efecto de la presión de las líneas de transferencia en la acidez de los crudos.....	111
Figura 43.	Distribución molar de los ácidos nafténicos con la temperatura de ebullición.....	113
Figura 44.	Efecto de la temperatura en la reducción del TAN en la Fase líquida. 20 psia.....	121
Figura 45.	Efecto de la temperatura en la reducción del TAN en la Fase líquida. 20 psia.....	121
Figura 46.	Comparación entre los valores TAN _{LIQ} usando el modelo riguroso y el modelo simplificado.....	123

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO CINÉTICO DE LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS.*

AUTORES: Carlos Augusto Mejía Miranda **

PALABRAS CLAVES: Ácidos Nafténicos, Crudos, Corrosión, Refinería.

DESCRIPCIÓN: El contenido de ácidos nafténicos en los crudos causa problemas de corrosión en las unidades de destilación de las refinerías. La heterogeneidad en la concentración y reactividad de los ácidos nafténicos presentes en los crudos dificulta la predicción de la corrosión por estos compuestos. En esta tesis se consideraron los ácidos nafténicos como mezclas complejas con diferentes estructuras moleculares y reactividad. Se desarrolló una metodología para el fraccionamiento de mezclas complejas de ácidos nafténicos extraídos de crudos y cortes de destilación. A partir del fraccionamiento se obtuvo dos fracciones con diferentes parámetros moleculares promedio y reactividad. Se propuso un modelo cinético para predicción de la corrosión por ácidos nafténicos de reacciones paralelas e independientes que predice aceptablemente la reactividad de mezclas de dos fracciones de ácidos con diferentes parámetros moleculares promedio. Se desarrolló una correlación estadística para predicción de la reactividad a partir de parámetros moleculares promedio de las mezclas complejas de ácidos nafténicos. Se evaluó el uso de quimiometría usando RMN-¹H para el desarrollo de una correlación de predicción de la corrosividad de crudos. A partir de información contenida en los ASSAYS de los crudos se determinó una correlación para predicción de la corrosividad de crudos utiliza información sobre la concentración y la distribución de los compuestos corrosivos en los cortes de destilación. Finalmente, la línea de transferencia entre los hornos de calentamiento y las unidades de destilación fue simulada usando ASPEN HYSYS para determinar el porcentaje de reducción del TAN del crudo, evidenciando una reducción del TAN hasta del 35% a las condiciones de operación.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: Ph.D. Dionisio Laverde.

ABSTRACT

TITLE: KINETIC STUDY OF CORROSIÓN BY NAPHTHENIC ACIDS.*

AUTHOR: Carlos Augusto Mejía Miranda **

KEYWORDS: Naphthenic Acid, Crudes, Corrosion, Refinery.

DESCRIPTION: The content of naphthenic acids in the crude causes corrosion problems in the distillation units of the refineries. The heterogeneity in the concentration and reactivity of the naphthenic acids present in the crude makes the prediction of corrosion by these compounds difficult. In this thesis, naphthenic acids were considered as complex mixtures with different molecular structures and reactivity. A methodology was developed for the fractionation of complex mixtures of naphthenic acids extracted from crude and distillation cuts. From the fractionation, two fractions with different average molecular parameters and reactivity were obtained. A kinetic model was proposed for the prediction of corrosion by naphthenic acids that predict acceptably the reactivity of mixtures of two acid fractions with different average molecular parameters. A statistical correlation was developed to predict reactivity from average molecular parameters of complex mixtures of naphthenic acids. The use of chemometrics was evaluated using RMN-1 for the development of a prediction correlation of crude corrosivity. From the information contained in the ASSAYS of the crude oils, a correlation was determined for the prediction of the corrosiveness of crude oils, using information on the concentration and distribution of the corrosive compounds in the distillation cuts. Finally, the transfer line between the heating ovens and the distillation units was simulated using ASPEN HYSYS to determine the percentage of reduction of the TAN of the crude, evidencing a reduction of the TAN up to 35% to the operating conditions.

* Research Project

** Physical-Chemical Engineering College. Chemical Engineering Department.
Advisor: Ph.D. Dionisio Laverde.

INTRODUCCIÓN

Con el incremento de la participación de crudos de alta acidez en las dietas que ingresan a las refinerías, el estudio de la corrosión por ácidos nafténicos se ha convertido en un tema de gran importancia, desde el punto de vista económico y de seguridad industrial. La corrosión por ácidos nafténicos históricamente se ha asociado al contenido de ácidos orgánicos presentes en crudos y es un factor determinante para la formulación de las mezclas de las unidades de destilación, la implementación de estrategias de control de la corrosión y para definir el costo en el mercado internacional de los crudos. Teniendo en cuenta que el tipo y concentración de ácidos presentes en un crudo está relacionado con procesos de biodegradación en el yacimiento, se ha establecido en los últimos años que la corrosión por este tipo de compuestos es un proceso complejo que no siempre se relaciona con el número de acidez utilizado comúnmente.

Colombia posee yacimientos significativos de crudos de alta acidez, los cuales, con el agotamiento de las reservas de crudos convencionales, están ingresando a las refinerías cada vez en mayor proporción. Por esta razón, se ha hecho necesario adelantar investigaciones direccionadas con el entendimiento del fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos, que permita un mejor aprovechamiento de este recurso no renovable. En el año 2012 se estableció un macro-proyecto entre la Universidad Industrial de Santander y el Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL), con financiación del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS), con el fin de desarrollar una línea de investigación para el estudio de la corrosión durante el procesamiento de crudos no convencionales. A partir de ese macro-proyecto, se planteó el desarrollo de esta investigación cuyo alcance fue entender el efecto de

las características estructurales de los ácidos nafténicos en la cinética de la reacción de corrosión del hierro.

De manera general, esta tesis se divide en dos partes. La primera parte, comprende los Capítulos 1,2, 3 y 4, está enfocada al entendimiento de la reacción de corrosión por ácidos nafténicos, evaluándose el efecto del tipo de estructura molecular en la reacción de corrosión. En la segunda parte, Capítulo 5, se desarrollaron metodologías y herramientas prácticas que pueden ser utilizadas por la industria del petróleo durante el procesamiento de crudos ácidos.

En el Capítulo 1, se presenta la justificación, el estado del arte y los objetivos planteados en esta investigación.

En el Capítulo 2, se realizó la evaluación de soluciones básicas para la extracción reactiva de ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación. Los resultados obtenidos permitieron establecer las condiciones necesarias para obtener altos porcentajes de remoción de ácidos nafténicos sin alterar su naturaleza química y estructural

En el Capítulo 3, se describe la realización del fraccionamiento de una mezcla comercial de ácidos nafténicos teniendo en cuenta la solubilidad de sus respectivas sales. Las fracciones ácidas fueron caracterizadas usando Análisis Elemental, (AE), Espectroscopia de Masas (EM) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Permeación en Gel, (CPG), con el fin de determinar parámetros estructurales característicos. La variación en la proporción molar de estas fracciones proporciona un mejor entendimiento de la reactividad de los ácidos nafténicos y la diferencia en la corrosividad de crudos aún con el mismo número total ácido. Se propuso un modelo de reacciones paralelas que predice aceptablemente la velocidad de disolución del hierro a partir de la relación molar de las fracciones obtenidas.

En el Capítulo 4, se realiza la extracción de los ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación. Los ácidos nafténicos fueron fraccionados, teniendo en cuenta la solubilidad de sus respectivas sales. Las fracciones ácidas fueron caracterizadas usando Análisis Elemental, (AE), Espectroscopia de Masas (EM) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN), con el fin de determinar parámetros estructurales característicos. Los ácidos extraídos fueron disueltos en aceite mineral y se evaluó la reactividad en la reacción de corrosión de un acero AISI 1005. Posteriormente, la información de la caracterización de los ácidos nafténicos fue correlacionada, mediante Regresión Múltiple Lineal, con la reactividad de la respectiva muestra. Finalmente, se propuso y evaluó estadísticamente una correlación para predecir la corrosividad de los ácidos nafténicos, a partir de parámetros estructurales.

En el Capítulo 5, se presenta el desarrollo de tres metodologías para la predicción de la corrosividad de crudos basadas en correlaciones estadísticas y simulaciones de las líneas de transferencia de las unidades de destilación, usando el software ASPEN HYSYS. Los resultados obtenidos son herramientas que pueden ser aplicadas a corto plazo por la industria del petróleo para el mejoramiento del control de la corrosión en refinerías.

Los resultados de esta tesis permitieron profundizar en el entendimiento del efecto de la estructura de los ácidos nafténicos en la reacción de corrosión de los metales, y exploró el desarrollo de herramientas prácticas y de fácil implementación para el control de la corrosión durante el procesamiento de crudos en las unidades de destilación, obteniendo resultados satisfactorios y promisorios que aportan al desarrollo de la industria nacional.

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis se realizaron las siguientes publicaciones y ponencias en eventos internacionales.

- 1) Correlation for Predicting Corrosivity of Crude Oils Using Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometric Methods. Energy and Fuels. 2015, 29, pp. 7595–7600. Artículo.
- 2) Role of Corrosion Products by the Sulfidation of AISI/SAE-1020 Steel in Heavy Crude Oil at High Temperatures. Chemical Engineering Transactions. 2017, Vol (57), pp. 1435-1440. Artículo.
- 3) A kinetic study of esterification of naphthenic acids from Colombian heavy crude oil. 2012, CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro. Artículo.
- 4) Method for simulating the effect of pressure in transfer lines on the corrosivity of HACs. NACE, CORROSION 2015. Paper 6067. Dallas, USA. Ponencia Oral –Artículo.
- 5) Evaluation of corrosion products formed by sulphidation as inhibitors of the naphthenic corrosion of AISI- 316 steel. 2017. 4TH INTERNATIONAL MEETING FOR RESEARCHERS IN MATERIALS AND PLASMA TECHNOLOGY. Santa Marta – Colombia.
- 6) Statistical model for predicting corrosion trends by naphthenic acid and sulfur compounds in refining units. 19th International Corrosion Congress. 2014. Jeju, South Korea. Ponencia Oral.
- 7) Prediction of corrosivity of Colombian crude oils in refining units by ¹H-NMR spectroscopy and chemometric methods. 2014. 19th International Corrosion Congress. Jeju, South Korea. Ponencia Oral.

1. ASPECTOS GENERALES

1.1 Justificación

El agotamiento de las reservas mundiales de crudos convencionales y el constante crecimiento de la demanda de combustibles fósiles ha llevado a la industria del petróleo a incrementar la explotación y procesamiento de los llamados crudos no convencionales [1]. Se consideran crudos no convencionales a aquellos que poseen propiedades fisicoquímicas y/o contaminantes, que generan bajos rendimientos en destilados medios o que causan problemas en la integridad estructural de los equipos [2,3]. Entre los crudos no convencionales se encuentra los crudos con altos contenidos de azufre y ácidos nafténicos, los cuales causan problemas de corrosión en los materiales tradicionalmente empleados en la refinación de crudos [4]. En las unidades de refinación, la presencia de compuestos de azufre y ácidos nafténicos causan problemas de corrosión, principalmente en las líneas de transferencia entre los hornos de calentamiento y las unidades de destilación atmosférica y de vacío [1,4,5].

La corrosión por ácidos nafténicos se presenta en el rango de temperatura entre 220-400°C [1,6,7]. El contenido de ácidos nafténicos se representa como el Número Total Ácido, de sus siglas en inglés, TAN, que corresponde a los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo, ASTM D-664. La industria de petróleo ha catalogado un crudo como corrosivo por ácidos nafténicos, cuando el valor de TAN es generalmente mayor a 0.5 mgKOH/g [8]. Aunque se ha relacionado el contenido de acidez directamente con la corrosividad de los crudos, se ha encontrado que crudos de alta acidez no presentan el grado de corrosividad esperado [9]. Aún crudos con el mismo nivel de acidez tienen variaciones significativas en su efecto corrosivo durante el procesamiento en las unidades de destilación [8]. Esto se debe a que la concentración y tipo de ácidos

nafténicos presentes en los crudos varía significativamente dependiendo de las condiciones de formación en el yacimiento [10] . Algunos trabajos se han realizado con moléculas modelo para entender el efecto del tamaño molecular de los ácidos nafténicos sobre la corrosividad y se ha determinado una relación inversamente proporcional [6,11,12], lo cual puede estar atribuido a que la desorción de los naftenatos de hierro desde la superficie del metal, una vez ocurrida la reacción, es la etapa controlante en la cinética de la reacción de corrosión. En la industria del petróleo, las refinerías formulan sus dietas de crudos a partir de la optimización del inventario de crudos, teniendo en cuenta la demanda de combustibles, el precio de los crudos y los costos operacionales, con el fin de obtener los más altos márgenes de refinación. El contenido de ácidos nafténicos en las dietas formuladas que ingresan a las unidades de destilación es una restricción de seguridad, direccionada a mantener la corrosión de las unidades en valores aceptables y controlables por los operadores. De esta forma, el número total ácido ha sido un factor de control, determinante en el momento de formular las dietas que ingresan a las diferentes unidades de destilación.

Colombia posee una cantidad significativa de crudos de alta acidez, que actualmente son incluidos en las dietas de las unidades, diluidos con crudos no ácidos, con el fin de cumplir los parámetros operacionales de control. El problema a nivel nacional y mundial relacionado con el procesamiento de crudos de alta acidez se puede sintetizar de la siguiente manera: A largo plazo la participación de los crudos ácidos en las dietas que ingresan a las unidades de destilación aumentará, obligando a las refinerías a incrementar las estrategias de control de la corrosión. Si no existe un entendimiento claro de las reacciones que se llevan a cabo durante la corrosión de los materiales, durante el procesamiento de crudos de alta acidez, el margen de refinación de las dietas que incluyen este tipo de crudos se reduce por el incremento de los costos asociados al control de la corrosión o por la segregación de estos crudos de las dietas de las refinerías y su posterior venta al mercado internacional a un precio inferior. Actualmente, el

control de la corrosión durante el procesamiento de crudos de alta acidez se da principalmente con estrategias correctivas y basadas únicamente en factores operacionales y el contenido de acidez total, sin tener en cuenta el tipo de ácidos contenidos en el crudo. Al no existir claridad sobre la corrosividad de una mezcla tan compleja de ácidos nafténicos no es posible formular estrategias preventivas de control basadas en la predicción de un potencial más aproximado al comportamiento real de los crudos.

El estudio del efecto de características estructurales de los ácidos nafténicos presentes en crudos colombianos, permite a la industria del petróleo desarrollar herramientas de predicción de la corrosión más acertadas y en un tiempo de respuesta acorde a las necesidades de la industria. Los resultados de esta investigación podrán complementar los modelos de formulación de dietas que ingresan a las unidades, estableciéndose como una restricción del modelo, no el número de TAN de la dieta, sino la corrosividad permisible, de tal forma que en algunas circunstancias dependiendo de la combinación de crudos, se podrán aceptar dietas con mayor acidez que otras. Teniendo en cuenta que la composición de las dietas que ingresan a las unidades varía en tiempos cortos de operación, esta información permitirá al refinador predecir la corrosividad de dietas futuras y tomar las respectivas acciones correctivas.

1.2 Estado del arte

Hasta finales del siglo XX, generalmente solo se relacionaba la acidez orgánica de los crudos con la presencia de ácidos carboxílicos con uno o más anillos cicloalcanos. La fórmula química utilizada para describir las moléculas de ácidos nafténicos es $C_nH_{2n-z}O_2$, donde z representa la deficiencia de hidrógeno y es un entero par positivo, $z/2$ representa el número de anillos. Con el desarrollo de técnicas de aislamiento y caracterización se evidenció que los ácidos nafténicos eran una mezcla compleja con múltiples tipos y concentraciones de estos ácidos,

que varían de un crudo a otro, y que su origen se debía a mecanismos de biodegradación en los yacimientos [10].

Con el avance de las técnicas de aislamiento y caracterización se ha evidenciado que los crudos presentan moléculas complejas de ácidos nafténicos con altos pesos moleculares y con la presencia de heteroátomos y anillos aromáticos. En estos casos la fórmula general, utilizada frecuentemente para describir los ácidos nafténicos, no se ajusta. Por tal motivo, se optó por denominar ácidos nafténicos a todos los tipos de ácidos carboxílicos presentes en crudos [13,14].

La industria del petróleo ha cuantificado el contenido de ácidos orgánicos con el Número Total Ácido, TAN. Sin embargo, esta medición también contiene la evaluación de ácidos de tipo inorgánicos, derivados principalmente de compuestos de azufre, que corresponden a valores hasta del 5% de la acidez. Por otra parte, se ha demostrado que el TAN es un parámetro que presenta dificultades en su medición en crudos pesados [15]. Otras metodologías se han desarrollado para medir la acidez orgánica en crudos, basadas en la extracción de los ácidos y su posterior cuantificación [15]. Estas metodologías solo miden la cantidad de grupos carboxílicos presentes en el crudo, y por lo tanto estos factores no pueden correlacionarse con el potencial corrosivo de los ácidos nafténicos.

Múltiples trabajos se han realizado para caracterizar los ácidos nafténicos en crudos, utilizando principalmente técnicas de espectroscopia de Infrarrojo, Masas, Resonancia Magnética y cromatografías, entre otros [13,14,16,17]. Cada técnica por separado proporciona información particular para contribuir al entendimiento del tipo de ácidos presentes en crudos.

La espectroscopia de masas es una técnica utilizada con frecuencia para el análisis de hidrocarburos y sus componentes. La calidad de los resultados obtenidos se basa en el procedimiento de separación y dispersión de las

moléculas. El análisis de muestras de ácidos nafténicos se dificulta por la gran cantidad de ácidos que conforman la fracción ácida de un crudo, lo cual genera espectros con alto grado de complejidad. Entre los métodos de ionización que se han utilizado para la caracterización de ácidos nafténicos se encuentran: Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB) [18], Ionización Química (CI) [19], Ionización por iones secundarios (SI) [20]. Transformada de Fourier de Resonancia Ciclotrón de Iones (FT-ICR) [13,21], Ionización Química por Ion Fluoruro (FCI) [22]. Siendo los más recomendados aquellos que no requieren preparación de las muestras, FAB y FT-ICR. A partir de espectroscopia de masas es posible determinar concentración de moléculas modelos registradas en el equipo o reconstruir la distribución de pesos moleculares asumiendo una serie homóloga respectiva.

La Resonancia Magnética Nuclear, RMN, es una técnica ampliamente utilizada para establecer estructuras moleculares de compuestos orgánicos. Se ha utilizado en algunos trabajos para identificar regiones características de moléculas de ácidos nafténicos [17,23]. Debido a la complejidad de las fracciones ácidas presentes en crudos, con esta técnica solo es posible establecer relaciones estructurales como el porcentaje de aromaticidad global de las moléculas, entre otros. En esta investigación se utilizará RMN de hidrógeno y carbono para establecer parámetros estructurales característicos de fracciones de ácidos nafténicos presentes en crudos colombianos. La espectroscopia de Infrarrojo proporciona información relacionada con los grupos funcionales característicos presentes en ácidos nafténicos [17,24,25]. Dos bandas caracterizan los ácidos nafténicos en un espectro de infrarrojo, banda ancha relacionada con el grupo OH, y una tensión fuerte del grupo C=O.

Numerosos trabajos se han realizado para evaluar la corrosividad de crudos con alta acidez y compuestos de azufre [26,27], los cuales en su mayoría han estado direccionados a la selección de materiales o identificación de los mecanismos de

daño de las superficies metálicas. Estos trabajos han evaluado el efecto del TAN y el contenido de azufre sobre la velocidad de corrosión de materiales empleados en la industria del petróleo, utilizando crudos reales o soluciones sintéticas preparadas a partir de ácidos nafténicos comerciales y compuestos de azufre de alta pureza [6,11,12]. Estos trabajos han generado algunas tendencias que se utilizan en la industria del petróleo para intentar predecir el potencial corrosivo de crudos. Sin embargo, con el aumento del procesamiento de crudos de alta acidez, se ha observado que las tendencias no se ajustan al comportamiento observado en las refinerías [28,29].

Teniendo en cuenta que la corrosión por ácidos nafténicos es una reacción heterogénea, la velocidad va a estar influenciada por una serie de etapas que se llevan a cabo en cada una de las fases. Por lo tanto, la velocidad de reacción será tan rápida como la etapa más lenta del proceso. La cinética de corrosión de los ácidos nafténicos de un crudo va a estar relacionada con la cinética de cada uno de los diferentes tipos de ácidos nafténicos presentes en el crudo. Un modelo efectivo para la predicción de la corrosividad por ácidos nafténicos debe estar basado en las propiedades fisicoquímicas de los ácidos de un crudo y sus interacciones. Debe considerarse los ácidos nafténicos como una mezcla compleja y heterogénea. De esta forma, si se quiere establecer un estudio cinético es necesario clasificar o fraccionar los ácidos en grupos o familias con características estructurales y fisicoquímicas similares, que presenten el mismo potencial de corrosión. Los trabajos más relevantes, donde se establecen algunas tendencias preliminares, sobre la influencia de la estructura molecular de los ácidos se presentan a continuación.

Messer et al,(2004) [29], observaron que la corrosividad del bitumen Athabasca, con TAN entre 3-4 mgKOH/g, era considerablemente inferior al valor esperado de acuerdo a su nivel de acidez. Teniendo en cuenta la naturaleza y propiedades fisicoquímicas de este bitumen, los investigadores propusieron que la baja

corrosividad de este hidrocarburo se debe a una alta concentración de ácidos nafténicos de alto peso molecular. Se propuso una relación entre el peso molecular de los ácidos nafténicos y la corrosividad. El primer grupo de ácidos, clasificados como corrosivos, poseen pesos moleculares inferiores a 400 g/mol. Se planteó la posibilidad de una interacción entre las dos fracciones de tipo inhibidor que reduce significativamente la velocidad de corrosión. En este trabajo solo se propuso una teoría de corrosión a partir del tamaño molecular de los ácidos para explicar las divergencias en la corrosividad esperada a partir del TAN y la observada durante el procesamiento de crudos de alta acidez.

Yépez (2007) [12], utilizó una serie homologa de ácidos carboxílicos lineales desde C4 hasta C18 y evaluó el efecto de la fuerza iónica de los ácidos sobre la disolución de hierro en una solución sintética. Observó un aumento de la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos con el incremento del número de carbonos de moléculas alifáticas de ácidos nafténicos, hasta un valor de C10; posteriormente la velocidad de corrosión disminuyó con el aumento del tamaño de los ácidos nafténicos. El aumento inicial de la corrosividad se debe a que los ácidos nafténicos de bajo peso molecular poseen una baja solubilidad en el crudo por sus características poco apolares. Al aumentar el tamaño de la molécula, aumentan las características no-polares y por lo tanto empieza a incrementarse la corrosión. Los resultados indican que con el aumento del peso molecular de los ácidos se reduce la difusión hacia la superficie del metal y la respectiva desorción del naftenato de hierro.

Dettman et al, (2009-2010) [6,28], realizaron un estudio de la influencia del punto de ebullición de moléculas modelo de ácidos nafténicos sobre la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020. Se observó que la velocidad de corrosión del acero disminuyó con el incremento del punto de ebullición de los ácidos nafténicos, especialmente para aquellos con las mismas series homólogas. Una explicación a este comportamiento es que el peso de la molécula afecta el

coeficiente de difusión de los ácidos orgánicos, reduciendo la velocidad global de reacción. Los resultados indicaron que no existe una relación directa entre el TAN y la corrosividad cuando se estudian moléculas heterogéneas de ácidos nafténicos.

Freitas et al (2013) [21], realizaron la destilación de un crudo pesado en ocho cortes, siendo las fracciones más livianas y pesadas las <188°C y 315°C+, respectivamente. Se determinaron parámetros electroquímicos para cada corte a 25°C, usando espectroscopia de impedancia electroquímica de un acero al carbono. Los cortes fueron caracterizados por espectroscopia de masas (ESI-FT-ICR MS) utilizando una serie homologa, $C_nH_{2n-2}O_2$, para determinar la distribución del peso molecular y el enlace doble equivalente para cada corte. Realizando un análisis de los datos reportados en ese trabajo, se calculó la velocidad de corrosión por unidad de TAN para cada corte. Se observó que la corrosión se reduce con el incremento del punto de ebullición del respectivo corte. Para el ultimo corte, 315°C+, se observó una velocidad de corrosión superior a los cortes más livianos, lo cual puede estar relacionado con la presencia de compuestos de azufre que no fueron reportados y que característicamente se concentran en los cortes más pesados.

Hasta este punto de la revisión bibliográfica se ha establecido que la corrosión en unidades de destilación no se ajusta directamente al contenido de contaminantes en el crudo, sino que corresponde a un complejo sistemas de reacciones y mecanismos. Estudios han demostrado una fuerte correspondencia entre la estructura molecular de los ácidos nafténicos y su corrosividad. Un estudio cinético de la corrosión en estas unidades debe tener en cuenta la diversidad en la concentración y tipo de ácidos nafténicos, con el fin de generalizar los resultados hacia propósitos de aplicabilidad.

1.3 Objetivos

El objetivo general de esta investigación fue “Establecer un modelo cinético para la predicción de la corrosión por ácidos nafténicos, que contemple la variabilidad entre el tipo y concentración de ácidos nafténicos presentes en un crudo”.

Los objetivos específicos propuestos para el cumplimiento del objetivo general fueron:

- Establecer parámetros de clasificación de fracciones de ácidos nafténicos a partir de caracterización estructural.
- Evaluar el efecto de las características estructurales de los ácidos nafténicos en la cinética de corrosión de un acero AISI 1005.
- Proponer y validar una expresión cinética para la predicción de la corrosividad de ácidos nafténicos.

1.4 Alcance

El alcance planteado en esta tesis fue “Establecer una expresión cinética para determinar el potencial corrosivo por ácidos nafténicos de las dietas que ingresan a las refinerías, a partir de información estructural y fisicoquímica de las especies corrosivas”.

Referencias

1. Alvisi, P.P; Lins, Vanesa F.C. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. *Engineering Failure Analysis*, (18), pp. 1403-1406, 2011.
2. Mejia-Miranda, Carlos, et al. Correlation for predicting corrosivity of crude oils using proton nuclear magnetic resonance and chemometric methods. 2015, *Energy and Fuels*, Vol. 29, pp. 7595-7600, 2015.
3. Tomczyk, N.A , et al. On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acid type distribution in a California Crude Oil. *Energy and Fuels*, (15), pp. 1498-1504. 2001.
4. Kapusta, Sergio D. Safe processing of acid crudes. *CORROSION*, 04637, 2004.
5. Huang, B.S, et al. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. *Applied Surface Science*, (259), pp. 664-670, 2012.
6. Dettman, H; Luo, J. Refinery Corrosión, organic acid structure and Athabasca bitumen. *CORROSION*, 09336, 2009.
7. Tebbal, S.; Kane, R.D. Review of critical factors affecting crude corrosivity. *CORROSION*, 607, 1996.
8. Laredo, Georgina, C, et al. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in isthmus and Maya crude oils. *Fuel*, (83), pp. 1689-1695, 2004.
9. Messer, Berry, et al. New Theory for Naphthenic Acid Corrosivity of Athabasca Oilsands Crudes. *CORROSION*, 04634 2004.
10. Biryukova, OV, et al. Biodegradation of naphthenic acids by rhizosphere microorganisms. *Chemosphere*, (67), pp. 2058-2064, 2007.
11. Dettman, Heather; LUO, Jingli. The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation. *CORROSION*, 2010.

12. Yopez, Omar. On the chemical reaction between carboxylic acids and iron including the special case for naphthenic acid. *FUEL*, (86), pp. 1162-1168, 2007.
13. Barrowa, Mark P, et al. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of principal components in oilsands naphthenic acids. *Journal of Chromatography A*, (1058), pp. 51-59, 2004.
14. Freitas, S, et al. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Fuel*, (104), pp. 656-663, 2013.
15. Tebbal, Saadedine, et al. Analysis and corrosivity testing of eight crude oils. *CORROSION*, 04636, 2004.
16. Laredo, Georgina, C, et al. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in isthmus and Maya crude oils. *Fuel*, (83), pp. 1689-1695, 2004.
17. Borges. B, Acevedo. S Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo. Borges. B, Acevedo. S., *Revista Latinoamericana de Metalúrgia y Materiales*, (27), pp. 83-94, 2007.
18. Fan, Tseng Pu. Characterization of naphthenic acids in petroleum by fast atom bombardment mass spectrometry. *Energy Fuels*, (5), pp. 371-375, 1991.
19. Zhenbo, Lu, et al. Determination of naphthenic acids in crude oil by chemical ionization mass spectrometry. *Chinese journal of geochemistry*, (24), pp. 67-72, 2005. HSU, Chang S, et al. Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry. *Energy Fuels*, Vol. 14, pp. 217-223, 2000.
20. Freitas, S, et al. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Fuel*, (104), pp. 656-663, 2013.
21. Dzidic, I, et al. Determination of Naphthenic Acids in California Crudes and Refinery Wastewaters by Fluoride Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry., *Anal. Chem.*, (60), pp. 1318-1323, 1998.
22. Mehnoosh, M, et al. Impact of ionic strength on partitioning of naphthenic acids in water-crude oil systems - Determination through high field NMR. *FUEL*, (112), pp. 236-248, 2013.

23. Mejía-Miranda, C, et al. A kinetic study of esterification of naphthenic acids from a Colombian heavy crude oil. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro.*, (4), 2012.
24. Laredo, G, et al. Identification of naphthenic acids and other corrosivity-related characteristics in crude oil and vacuum gas oils from Mexican Refinery. *Energy&Fuels*, (18), pp. 1687-1694, 2004
25. Qu, D.R, et al. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. *Corrosion Science*, (48), 2006.
26. Duarte, G, et al. Sulfidation and Naphthenic Acid Corrosion of UNS S31603, UNS S31703 and UNS S44400 Series. *Corrosion*, 2567, 2013.
27. Dettman, Heather; LUO, Jingli. The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation. *CORROSION*, 2010.

2. EVALUACION DE SOLUCIONES BÁSICAS PARA LA EXTRACCIÓN REACTIVA DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Resumen

En este capítulo se estudió la extracción de los ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación usando soluciones básicas y se evaluó el efecto de las variables de extracción sobre el porcentaje de remoción y la reactividad de los ácidos nafténicos. La fracción ácida extraída fue caracterizada usando Espectroscopia de Infrarrojo para identificar bandas características de grupos carboxílicos. La reactividad de los ácidos nafténicos removidos se evaluó en un ensayo de corrosión de un acero AISI 1005 en una autoclave a 320°C y 12 horas de reacción. Los resultados indicaron que la extracción usando soluciones básicas de NaOH, presenta mayor eficiencia en la remoción de los ácidos nafténicos. Finalmente, se obtuvieron las condiciones adecuadas para la extracción de los ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación a partir de la acidez de las muestras y la densidad API.

Introducción

Se han propuesto diferentes metodologías y procesos para la extracción de ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación (1; 2; 3; 4)[1-4]. La extracción con soluciones de naturaleza básica ha presentado porcentajes altos de remoción, utilizando principalmente soluciones básicas, tales como NaOH, KOH, y Aminas (5) [5]. Otros autores han reportado la extracción con solventes utilizando líquidos iónicos que presentan altos porcentajes de reducción de acidez, pero bajos porcentajes de recuperación de los ácidos nafténicos [4]. Otras metodologías de extracción basadas en la adsorción de los ácidos nafténicos sobre resinas de intercambio iónico o arcillas naturales se han reportado, sin embargo, estos procesos son selectivos hacia ácidos nafténicos de bajo peso molecular [5]. La extracción con solventes usando soluciones básicas permite la remoción de ácidos

de alto peso molecular, los cuales tendrían problemas de difusión con procesos de extracción basados en intercambio iónico o adsorción. El objetivo de este estudio fue evaluar las mejores condiciones de extracción de los ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación, sin alterar significativamente su identidad estructural y por lo tanto su reactividad en la reacción de corrosión.

2.1 Materiales y Reactivos

Para el desarrollo de este estudio se utilizaron Ácidos Nafténicos comerciales marca Aldrich, con un TAN, de 230 $mgKOH/g$. En la Tabla 1, se presenta la caracterización realizada al aceite mineral blanco de alta pureza utilizado para la preparación del crudo simulado de alta acidez.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del aceite mineral blanco de alta pureza

Propiedad	Método	Magnitud
Densidad API	ASTM D4052 [6]	35
Contenido de Azufre, %SUL	ASTM D4294 [7]	N.D
Número Total Ácido, TAN.	ASTM D664 [8]	N.D

N.D= No Detectado

Se utilizaron muestras de crudos y cortes pesados de destilación, suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo, Tabla 2, para la validación del procedimiento de extracción.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de las muestras de crudos y cortes de destilación

Tipo de muestra	Código	Rango de Ebullición °C	Densidad API	TAN mgKOH/g	%SUL w.%
Crudo	C1	N.A	12.3	6.72	1.51
	C2	N.A	20.8	2.31	1.06
	C4	N.A	18.6	2.24	1.89
Crudo reducido	CR1	+ 370 °C	14.8	1.83	1.26
	CR2		11.3	1.74	2.57
	CR3		17.3	2.01	1.03

Se utilizó Hidróxido de Sodio granulado Marca Merck, solución de amoniaco al 30% Marca CarloErba y Etanol grado analítico al 98% Marca Merck para la preparación de las soluciones extractoras.

Se usaron cupones rectangulares de acero al carbono AISI 1005 en los ensayos de reactividad, con dimensiones de 30.65 mm de longitud, 17.85 mm de ancho, y 2.93 mm de espesor. La composición química de los cupones fue analizada por espectroscopia de emisión óptica, dando 0.055 wt. % C, 0.172 wt. % Mn, 0.0087 wt. % P, 0.047 wt. % Al, 0.025 wt. % Cr.

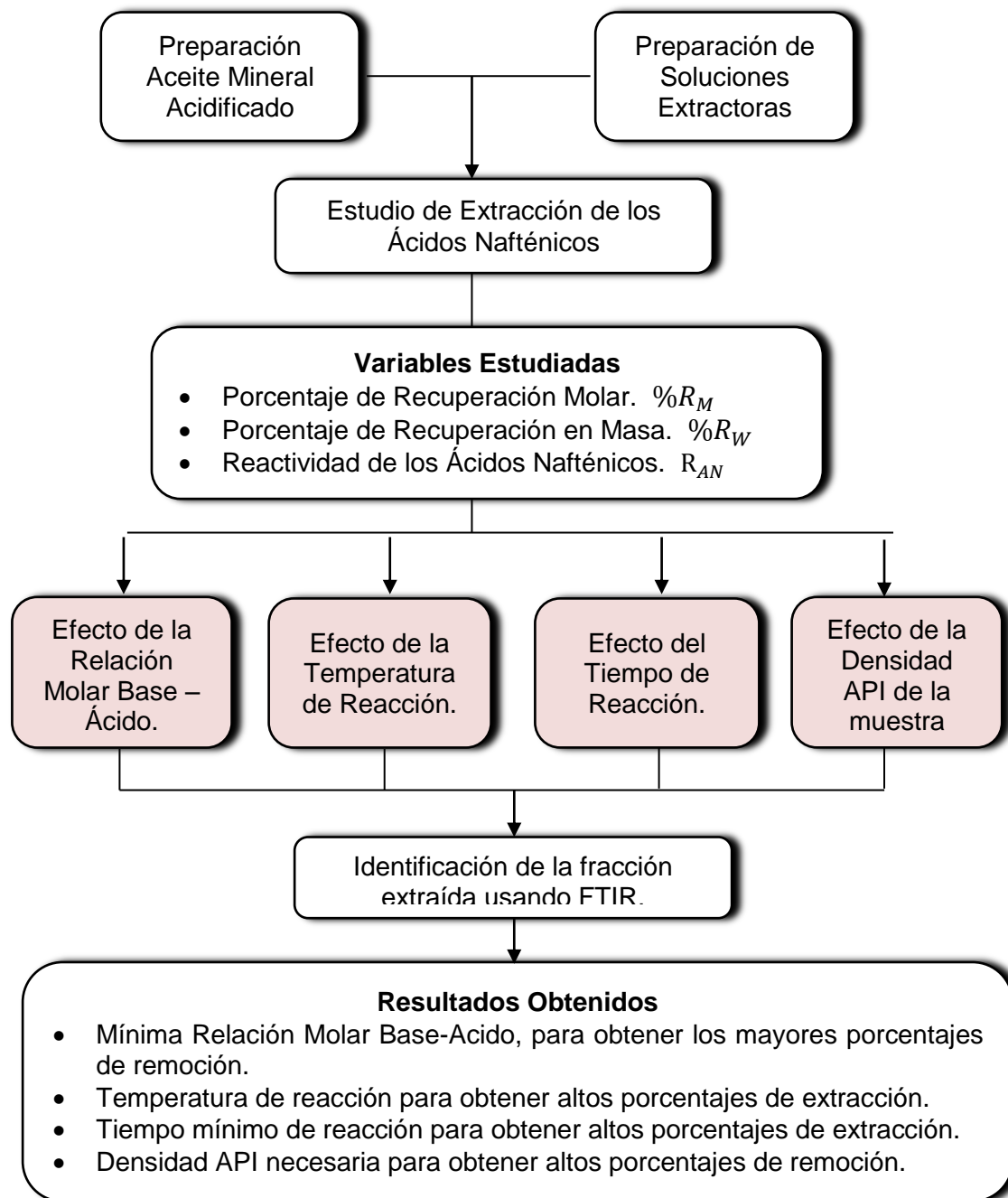
2.2 Metodología Experimental

Un esquema general de la metodología experimental utilizada en este capítulo se presenta en la Figura 1.

2.2.1 Preparación de las soluciones extractoras

- Solución de NaOH. Estudios preliminares demostraron que es necesario utilizar soluciones 50:50 en volumen de Agua:Etanol, para evitar la emulsificación y mejorar la separación de las fases en el proceso de extracción [24,32]. En todos los ensayos se disolvió NaOH en la solución alcohólica para obtener la concentración molar requerida en el diseño experimental.
- Solución amoniaca. En este caso, se adicionó etanol a la solución comercial de amonio, para mejorar el proceso de separación de las fases. La solución de Amonio fue almacenada en un recipiente cerrado para evitar la disminución de la basicidad por la reducción de la concentración de amonio. Se utilizó un reactor construido en Hastelloy C276 para los ensayos de remoción de los ácidos nafténicos.

Figura 1. Esquema general de la metodología experimental del Capítulo 2.



2.2.2 Procedimiento de Extracción de Ácidos Nafténicos

Los procedimientos descritos a continuación se realizaron repetidamente hasta obtener la cantidad de ácidos nafténicos, AN, necesarios para el desarrollo de la metodología propuesta en esta investigación.

2.2.2.1 Preparación del aceite mineral acidificado (AA)

Se disolvió la cantidad necesaria de ácidos nafténicos comerciales en aceite mineral de alta pureza para obtener una solución con TAN de 4 $mgKOH/g$. En la Ecuación (1), se describen los cálculos realizados para la preparación de la solución de AA.

$$W_{AN} = \frac{TAN_{AA} * W_{AA}}{230} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde, W_{AN} , (g), son los gramos de ácidos nafténicos necesarios para preparar la solución. TAN_{AA} , ($mgKOH/g$), es el Número Total Ácido requerido en el aceite acidificado y W_{AA} , (g), es el peso de la solución que se requiere preparar.

2.2.2.2 Extracción usando soluciones de NaOH

El procedimiento de extracción usando soluciones de NaOH se describe a continuación: 150 gramos de aceite mineral acidificado (AA) se mezcló con 300 ml de una solución de NaOH a la concentración establecida en la metodología experimental. La mezcla fue agitada a 400 rpm durante un tiempo específico establecido en el diseño de experimentos. A continuación, la mezcla fue centrifugada a 10000 rpm durante 20 minutos y posteriormente dejada en reposo en un embudo de decantación por 12 horas. La solución acuosa obtenida en la separación de fases fue lavada tres veces con Hexano para remover residuos de aceite mineral y posteriormente fue roto-evaporada a 50°C y 300 mbar para remover el Etanol y evitar la reacción de esterificación de los ácidos nafténicos durante la posterior acidificación. La solución acuosa fue acidificada con ácido clorhídrico, HCl, hasta pH 1 para la conversión de los naftenatos en ácidos nafténicos, los cuales son insolubles en la solución acuosa. Finalmente, los ácidos nafténicos fueron removidos por disolución en Diclorometano, a partir de tres lavados consecutivos, usando un embudo de decantación. El Diclorometano fue roto-evaporado a 40°C y 600 mbar para la obtención de los ácidos nafténicos.

2.2.2.3 Extracción usando solución amoniaca

El AA y la solución de amonio descrita anteriormente, fueron ubicadas en un reactor construido en Hastelloy C276 con una capacidad de 1800 ml. Durante el ensayo de remoción el reactor fue mantenido a la temperatura y tiempo de reacción establecidos para cada ensayo. El sistema fue agitado constantemente a 400 rpm y una presión de 100 psi. Después de la reacción, la mezcla fue depositada en un embudo de decantación para separación por gravedad durante 12 horas. La solución acuosa de amonio (fase inferior en el embudo de decantación) fue calentada a 80°C y 500 mbar de presión, durante 5 horas para la remoción del Etanol y el Amoniaco no reaccionante. Posteriormente, la solución acuosa fue lavada tres veces con 100 ml de Hexano para la remoción de aceite mineral remanente. Finalmente, la solución acuosa fue acidificada con HCl hasta pH 1 para la conversión de los naftenatos en ácidos nafténicos, que como ya se había mencionado, son insolubles en la solución acuosa. La recuperación final de los ácidos se realizó de la misma forma que se describió en el numeral 2.2.2.2.

2.3 Efecto de la Relación Molar Base-Ácido, $RM_{B:A}$.

Para las dos soluciones extractoras se evaluó el efecto de la relación molar Base-Ácido sobre la eficiencia de la remoción de los ácidos nafténicos.

2.4 Evaluación de la eficiencia en la remoción

Se establecieron tres parámetros para evaluar la eficiencia de la utilización de soluciones básicas, los cuales se describen a continuación.

2.4.1 Porcentaje de Recuperación en Masa

El Porcentaje de Recuperación en Masa, $\%R_W$, es la relación porcentual entre la masa de los ácidos nafténicos del AA y la masa de los ácidos nafténicos

recuperados después del proceso de extracción. $\%R_W$ se determinó usando la Ecuación (2):

$$\%R_W = \frac{230 * W_{AR}}{TAN_{AA} * W_{AA}} * 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde, W_{AA} , (g), es el peso del aceite acidificado, TAN_{AA} , (mgKOH/g), es el Número Total Ácido del aceite acidificado y W_{AR} , (g), es el peso de la fracción ácida recuperada.

2.4.2 Porcentaje de Recuperación Molar

El Porcentaje de Recuperación Molar, $\%R_M$, es la relación porcentual entre las moles de los ácidos nafténicos obtenidos con el proceso de extracción y las moles de ácidos nafténicos en el aceite acidificado, Ecuación (3).

$$\%R_M = \frac{TAN_{ADA}}{TAN_{AA}} * 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde, TAN_{AA} , (mgKOH/g), es el Número Total Ácido del aceite acidificado, y TAN_{ADA} , (mgKOH/g), es el Número Total Ácido del aceite desacidificado.

2.4.3 Reactividad de los ácidos nafténicos extraídos

Se evaluó la reactividad de los ácidos nafténicos antes y después del proceso de extracción, para verificar que no hubiera cambios en la naturaleza química y estructural. Los ácidos nafténicos se disolvieron nuevamente en aceite mineral de alta pureza y se midió el Número Total Ácido. Los ensayos de corrosión fueron realizados en una autoclave construida en Hastelloy C276 a 320°C para evitar la descarboxilación térmica de los ácidos nafténicos, 12 horas de reacción y 50 psi de presión inicial. Ensayos preliminares mostraron que 12 horas de exposición del acero es suficiente evidenciar el daño de corrosión por ácidos nafténicos. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado y se determinó la desviación estándar para cada muestra. Las dimensiones de cada cupón fueron entonces medidas con

un calibrador y el peso fue determinado usando una balanza de precisión. Después de cada ensayo, los cupones fueron limpiados ultrasónicamente con acetona, y posteriormente se registró la pérdida de peso. La reactividad de los ácidos nafténicos se determinó usando la Ecuación (4).

$$R_{AN} = \frac{\Delta W}{TAN * W_s} * 56000 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde R_{AN} (g/mol), son los gramos de metal consumidos por cada mol de ácidos nafténicos. ΔW (g), es la diferencia de peso del cupón antes y después del ensayo de reactividad. TAN, ($mgKOH/g$), es el número total ácido de la solución de ácidos nafténicos disueltos en aceite mineral y W_s , (g), es el peso de la solución de aceite mineral usado en el ensayo de reactividad.

2.5 Efecto de la temperatura

Se evaluó el efecto de la temperatura de reacción en la eficiencia de la remoción de los ácidos nafténicos. Los ensayos de extracción se realizaron a 10, 20, 40, 60 80 °C.

2.6 Efecto del tiempo de reacción

Se determinó el efecto del tiempo de reacción en la eficiencia de remoción de los ácidos nafténicos. Todos los ensayos se realizaron a las condiciones de temperatura y $RM_{B:A}$ establecidos en los Numerales 2.3 y 2.5.

2.7 Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo

Se utilizó espectroscopia Infrarrojo para validar la metodología de desacidificación. Los ensayos se realizaron en un Equipo SHIMADZU 8400S FTIR. Todos los espectros fueron obtenidos en modo transmitancia con un rango de barrido entre 450–4000 cm^{-1} . Los ensayos se realizaron disolviendo entre 6-8 mg de los ácidos nafténicos en 4 mL de Diclorometano. Una gota de la muestra fue colocada en el

porta-muestras y se permitió la posterior evaporación del Diclorometano antes de realizar el ensayo de Espectroscopia.

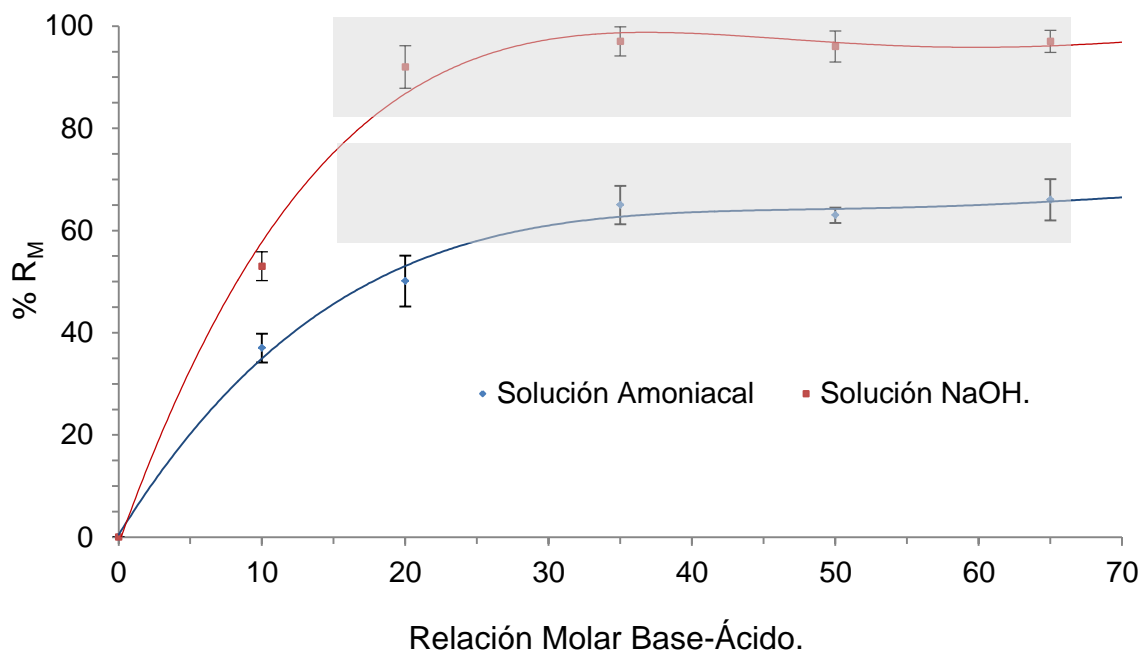
2.8 Efecto de la densidad API en la eficiencia de la remoción

Una vez seleccionada la mejor solución extractora, se evaluó el efecto de la densidad calculada a partir de la escala API, American Petroleum Institute, en la eficiencia de la extracción de los ácidos nafténicos. Las tres muestras de menor densidad API descritas en la Tabla 2, (C1, CR1, CR2), fueron diluidas gradualmente a diferentes densidades API. Para cada densidad API, los ácidos nafténicos fueron extraídos y se determinó el Porcentaje de Extracción Molar.

2.9 Análisis de resultados

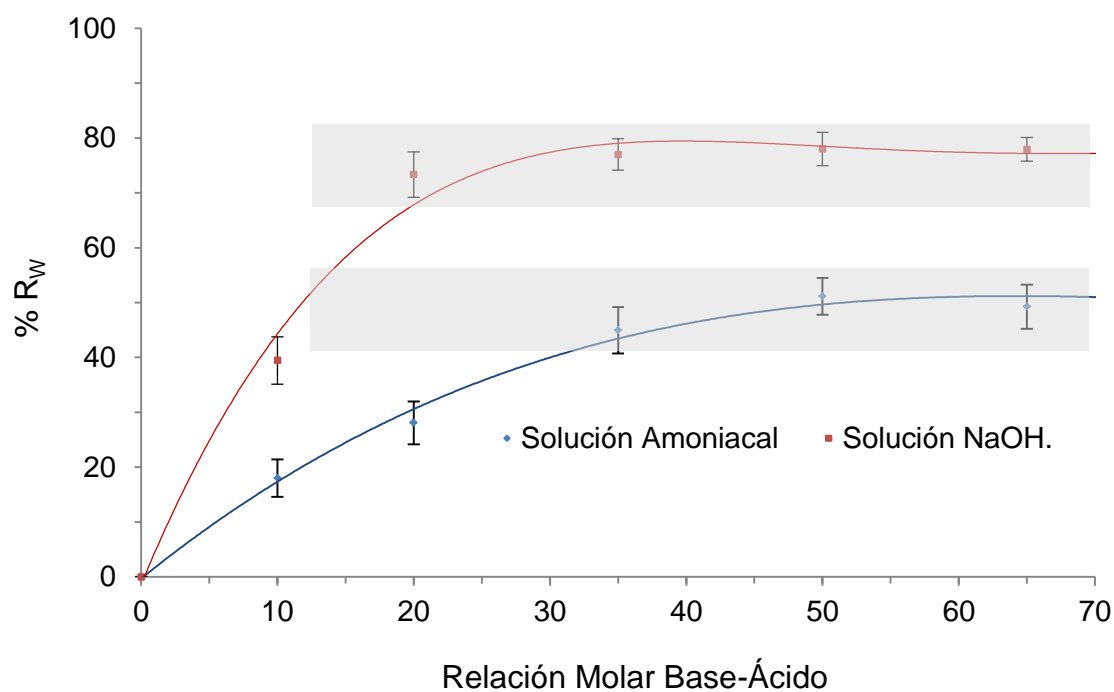
En la Figura 2, se evidencia el efecto de la Relación Molar Base-Ácido, $RM_{B:A}$, sobre el Porcentaje de Recuperación Molar, $\%R_M$.

Figura 2. Efecto de la $RM_{B:A}$ sobre el $\%R_M$, 25°C, 50 min. 400 rpm.



Para la solución de NaOH se alcanza un porcentaje máximo de extracción con un exceso molar de 20, mientras que la solución amoniacal alcanza el máximo porcentaje de recuperación molar con $RM_{B:A}$ de 35. No hay diferencias significativas en el $\% R_M$, obtenidos a $RM_{B:A}$ mayores de 20 y 35 para la solución de NaOH y la solución amoniacal, respetivamente. En la Figura 3 se muestra el efecto de la Relación Molar Base-Ácido sobre el porcentaje de extracción en masa, $\%R_W$.

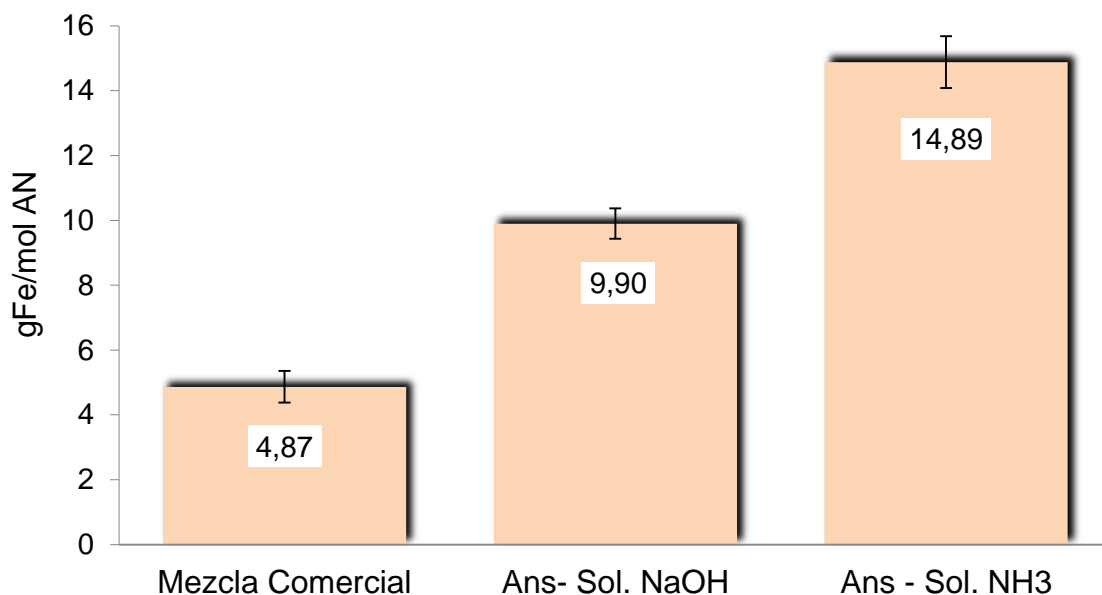
Figura 3. Efecto de la $RM_{B:A}$ sobre $\%R_W$, 25°C, 30 minutos de agitación. 400 rpm.



Los resultados de la figura anterior indican que el máximo porcentaje en peso que se puede recuperar es con la solución de NaOH y corresponde a un $\% R_W$ entre 75-80%, indicando que entre el 20-25% en peso de la mezcla comercial corresponde a compuestos que no poseen grupos carboxílicos. Otros investigadores han reportado que esta fracción corresponde a una mezcla de ésteres, hidrocarburos y bencenos, entre otros [9,10]. En la Figura 4 se presenta

la reactividad de los ácidos nafténicos recuperados, usando cada una de las soluciones extractoras.

Figura 4. Reactividad de la Mezcla Comercial, Fracción extraída con NaOH y Fracción Extraída con NH₃. AISI 1005, 320°C, 12 h.

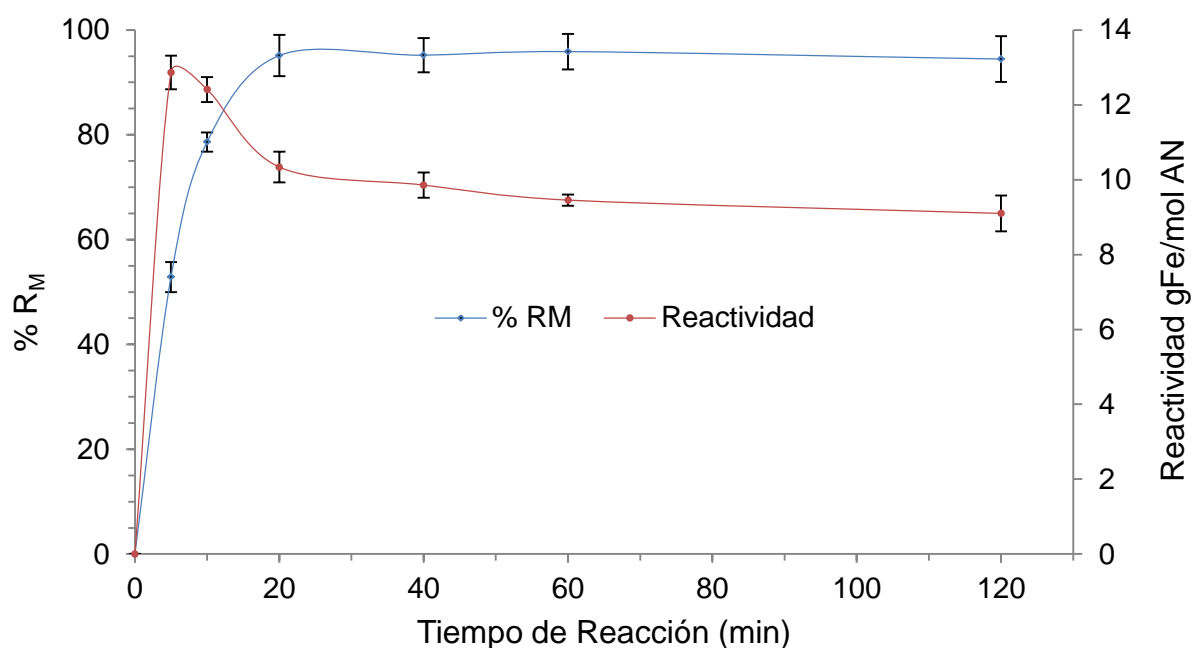


En la figura anterior se observa que los ácidos nafténicos recuperados con la solución de NaOH y la solución amoniacal son más reactivos que los ácidos nafténicos de la mezcla comercial inicial, esto podría estar relacionado con algún efecto inhibitor de la fracción que no corresponde a los ácidos nafténicos. La mayor reactividad de los ácidos nafténicos extraídos con la solución amoniacal podría estar relacionada con una selectividad hacia la extracción de una fracción ácida más corrosiva, teniendo en cuenta que el $\%R_M$ usando la solución amoniacal no superó el 60%.

En la Figura 5 se muestra el efecto del tiempo de reacción en la eficiencia de remoción y la reactividad de los ácidos nafténicos. Los resultados indican que a tiempos de reacción menores a 20 minutos se extrae una fracción de ácidos

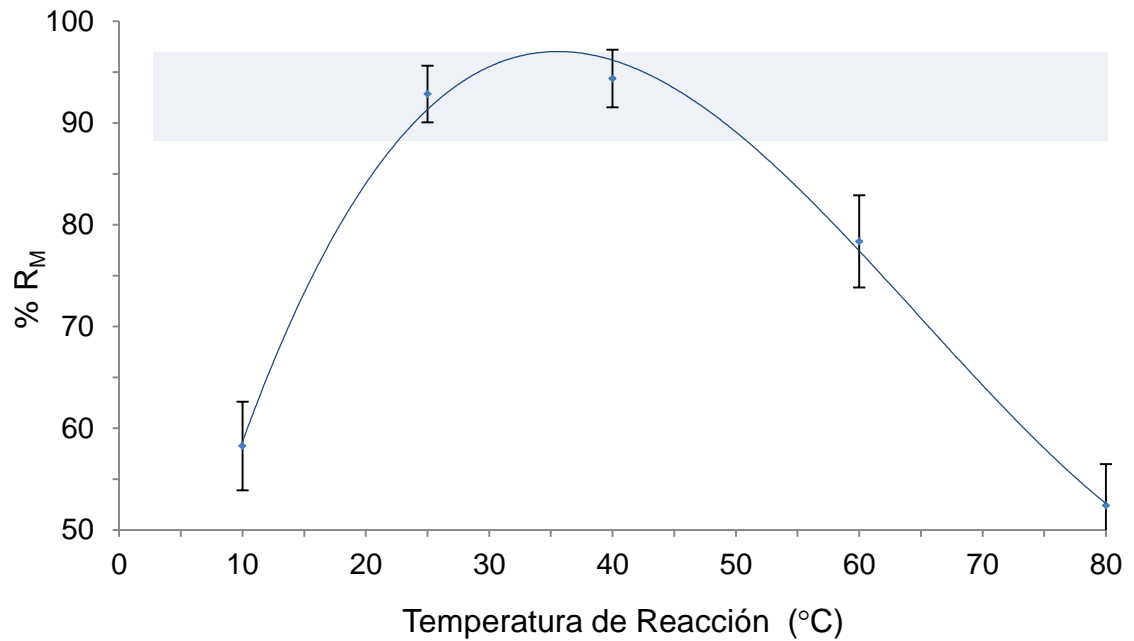
nafténicos de alta corrosividad. Sin embargo, la máxima extracción molar de los ácidos se alcanza para tiempos de reacción mayor o iguales a 20 minutos.

Figura 5. Efecto del tiempo de reacción sobre $\%R_M$ y la corrosividad de los ácidos nafténicos. 25°C, 400 rpm. $RM_{B:A}=20$.



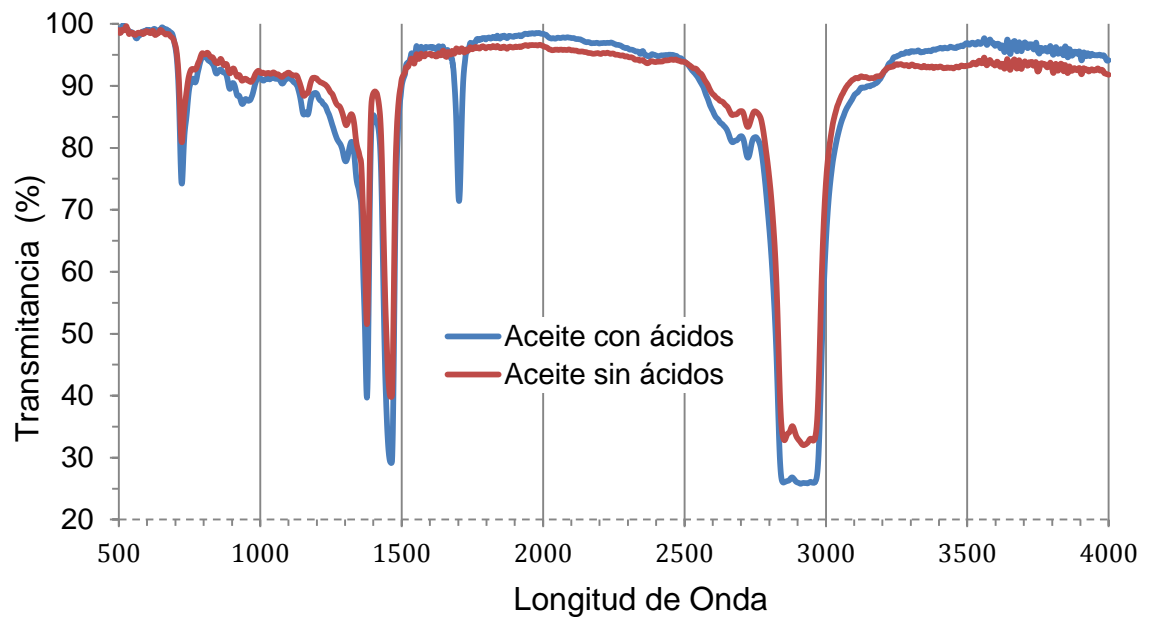
En la Figura 6 se muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la eficiencia de extracción de ácidos nafténicos. A temperaturas inferiores a 25°C se observa un bajo porcentaje de extracción molar, relacionado posiblemente con la solubilidad de la base y los ácidos nafténicos en la solución acuosa. El porcentaje de extracción molar se reduce significativamente para temperaturas superiores a 40°C, lo cual puede estar relacionado con la reacción de formación de los naftenatos, que ha sido reportada en la literatura como una reacción exotérmica [11]. La temperatura seleccionada para el proceso de extracción usando solución de NaOH fue 25°C.

Figura 6. Efecto de la temperatura de reacción sobre el % R_M . 30 min, 400 rpm, $RM_{B:A}=20$.



En la Figura 7 se presenta el espectro de infrarrojo del Aceite mineral acidificado y desacidificado.

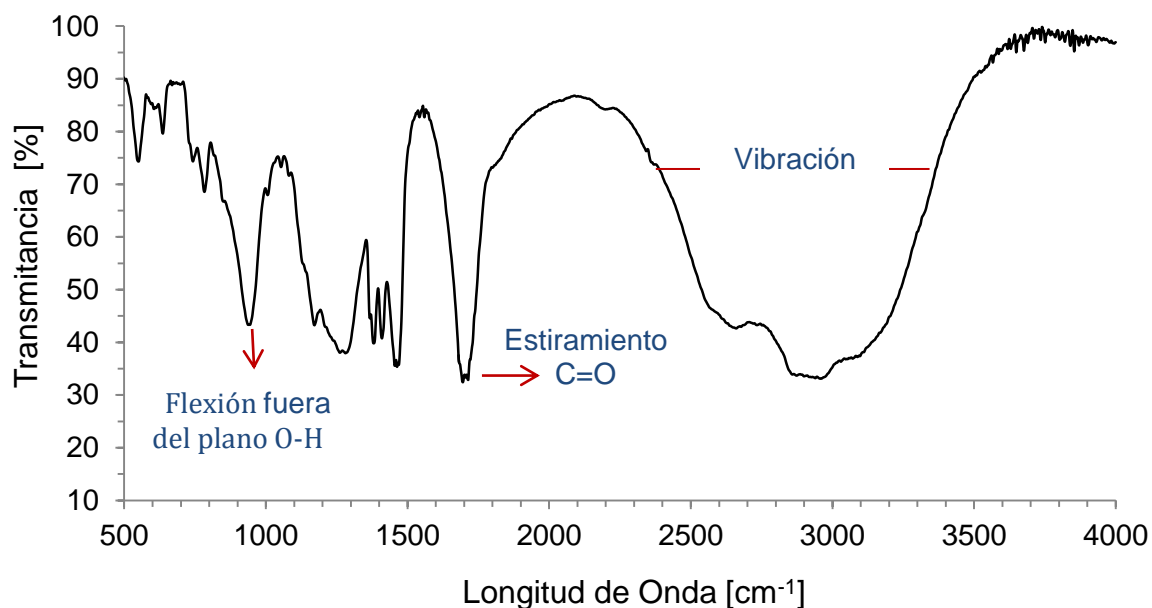
Figura 7. Espectro de Infrarrojo del Aceite mineral acidificado y Desacidificado.



En el espectro anterior se observa la desaparición de la banda ubicada entre 1705 cm^{-1} , correspondiente a la tensión del enlace C=O de la función carboxílica [11].

El espectro de Infrarrojo de los ácidos nafténicos extraídos usando las condiciones experimentales seleccionadas en este estudio se presenta en el Figura 8.

Figura 8. Espectro de Infrarrojo de los ácidos nafténicos removidos usando solución básica de NaOH.



El espectro de infrarrojo de la fracción extraída evidencia bandas características de los ácidos carboxílicos. Una banda intensa a 1705 cm^{-1} que corresponde a la tensión por estiramiento del grupo C=O y una banda ancha entre 2500 y 3500 cm^{-1} que corresponde a la tensión por vibración del grupo O-H asociado a la función ácida. La absorción debida a la flexión fuera del plano del enlace OH produce una banda característica observada a 930 cm^{-1} [12,13].

En la Figura 9, 10 y 11 se muestran el efecto de la densidad API de la muestra en el Porcentaje de Recuperación Molar, $\%R_M$.

Figura 9. Efecto de la densidad API sobre el % R_M . Muestra C1.

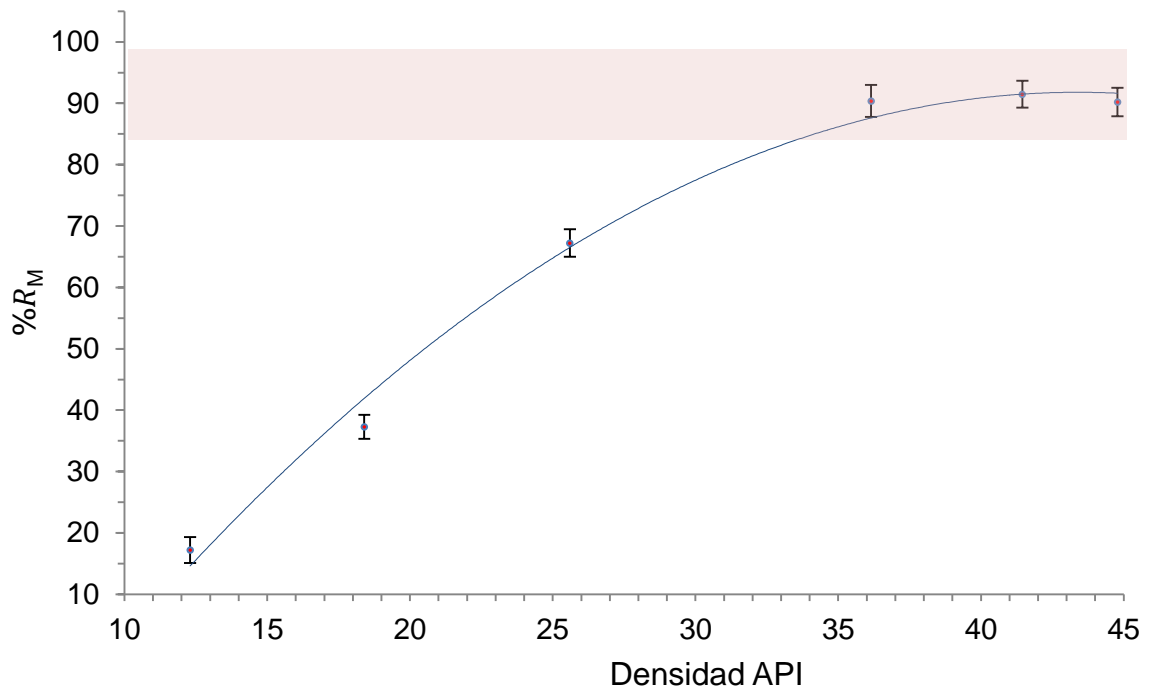


Figura 10. Efecto de la densidad API de la muestra sobre el % R_M . Muestra CR1

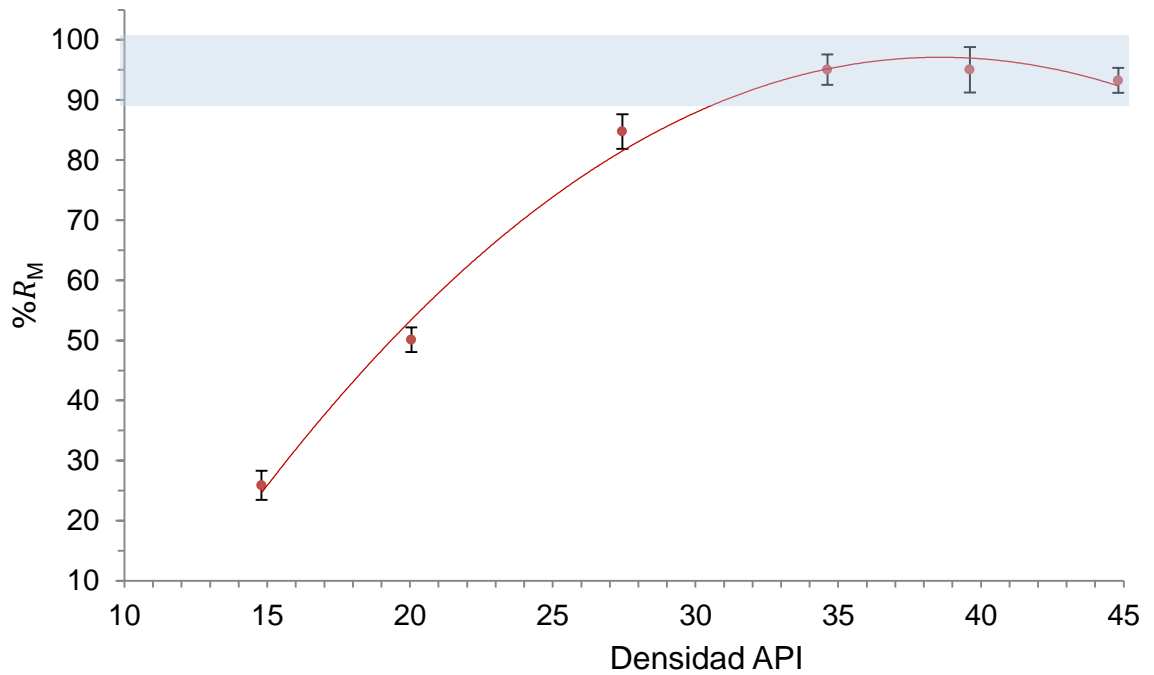
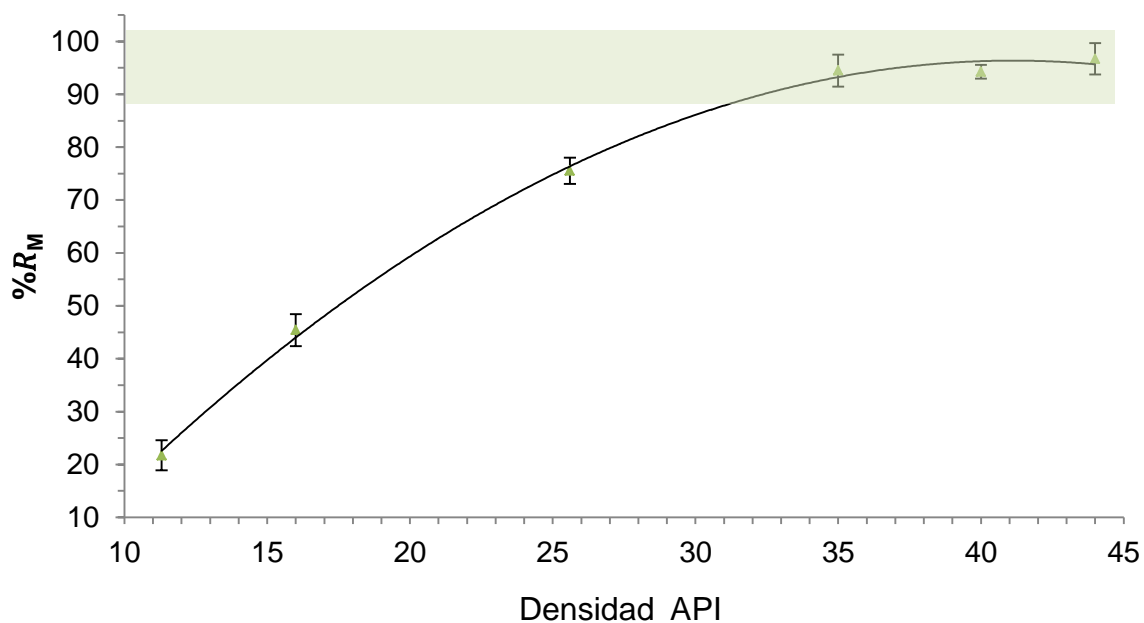


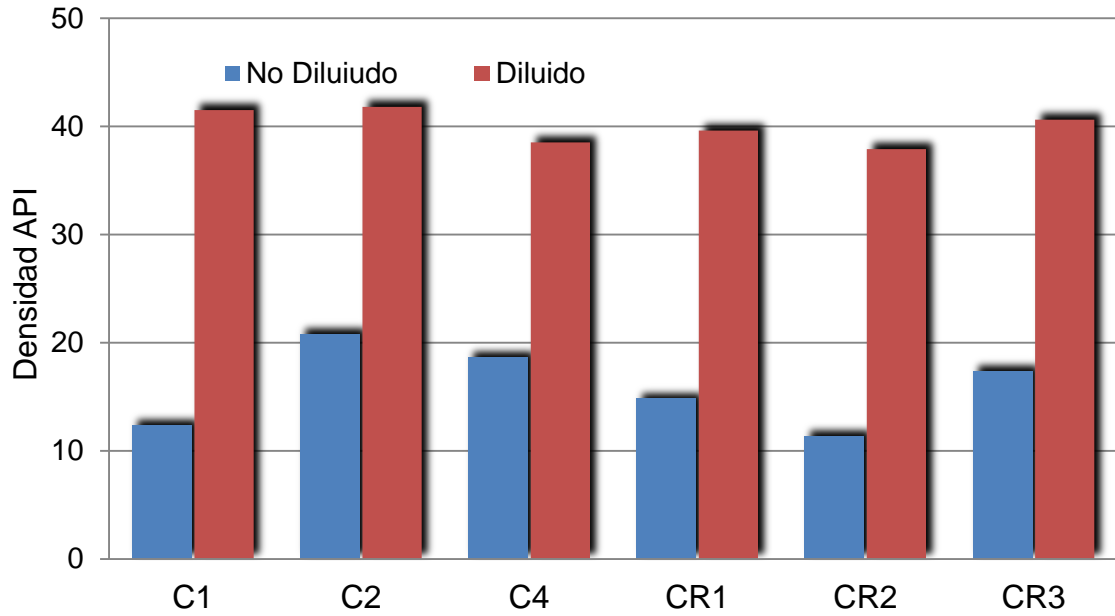
Figura 11. Efecto de la densidad API de la muestra sobre el % R_M . Muestra CR2.



En las figuras anteriores se observa que el porcentaje de recuperación molar se incrementa proporcionalmente con el incremento de la densidad API de la muestra. Las muestras usadas corresponden a los hidrocarburos de menor densidad API, reportados en la Tabla 2. Para diluciones a densidades API mayores a 35 se obtienen los mayores porcentajes de recuperación de los ácidos nafténicos. Para la muestra C1, Figura 9, correspondiente a un crudo pesado, el porcentaje de recuperación es aproximadamente el 90%, siendo menor al porcentaje de recuperación obtenido con el aceite mineral y los ácidos nafténicos. El menor porcentaje de extracción en muestras de crudos reales está relacionado con la contribución de otras especies ácidas, tales como HCl y H_2S , que son cuantificadas en la titulación para la determinación del TAN, pero finalmente no están presentes en el extracto final.

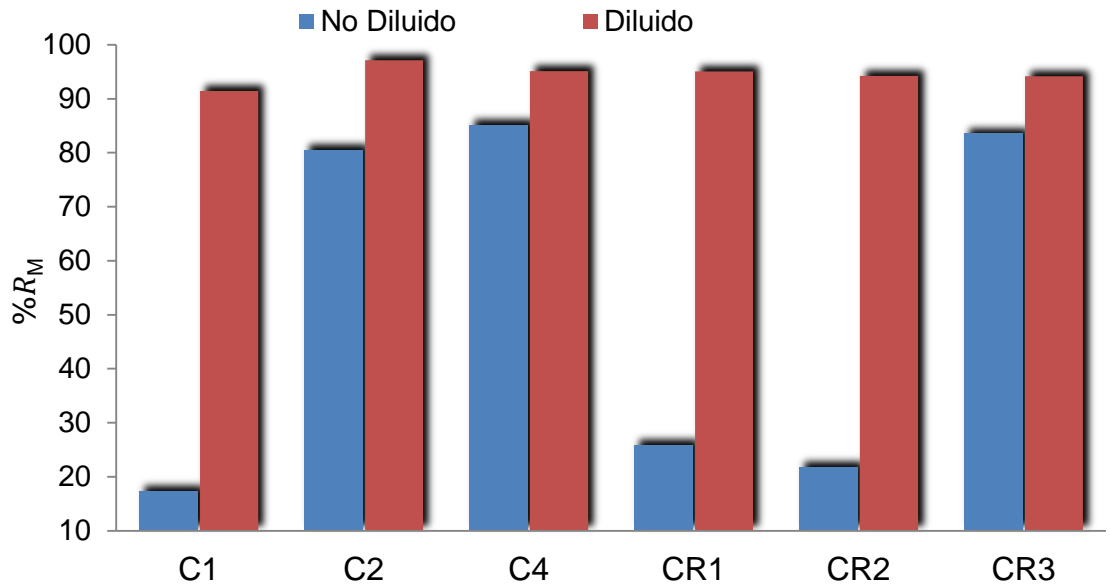
Las muestras reportadas en la Tabla 2 fueron diluidas hasta densidades API mayores a 35, para determinar el máximo porcentaje de extracción de los ácidos nafténicos. En la Figura 12, se observa la densidad API de los crudos y cortes de destilación, antes y después de la dilución con Hexano.

Figura 12. Dilución de las muestras de crudos y cortes pesados de destilación.



El efecto de la densidad API sobre el Porcentaje de Recuperación Molar se presenta en la Figura 13.

Figura 13. Efecto de la dilución de las muestras de crudos y cortes pesados de destilación sobre $\%R_M$.



La dilución de las muestras de crudos y cortes de destilación hasta densidades superiores a 35 API, favorece la remoción de los ácidos nafténicos. Los resultados indican que la densidad del hidrocarburo tiene una relación directamente proporcional con el Porcentaje de Recuperación Molar, y por lo tanto, toda muestra con densidad API menor a 35, debe ser diluida para su posterior tratamiento con soluciones básicas de NaOH.

CONCLUSIONES

Se determinaron las condiciones de $RM_{B:A}$, Temperatura, densidad API y tiempo de reacción para la obtención de altos porcentajes de remoción molar de ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación. La extracción reactiva de ácidos nafténicos usando NaOH, como compuesto neutralizante, presentó mayores Porcentajes de recuperación en Masa y Molar que la extracción reactiva usando soluciones amoniacales. La reactividad de los ácidos nafténicos permite evidenciar que el proceso de extracción propuesto no produce cambios significativos en la naturaleza estructural de los ácidos nafténicos

Los ensayos de reactividad indicaron que la extracción con soluciones amoniacales fue selectiva hacia la extracción de ácidos nafténicos de mayor reactividad. Los espectros de Infrarrojo indicaron una remoción de los ácidos nafténicos del aceite mineral, evidenciado en la desaparición de la banda del enlace C=O, del grupo carboxílico. El espectro de la fracción ácida extraída usando la solución de NaOH, presenta las bandas características de los ácidos carboxílicos.

Referencias

1. Mehnoosh, M, et al. Impact of ionic strength on partitioning of naphthenic acids in water-crude oil systems - Determination through high field NMR. FUEL, (112), pp. 236-248, 2013.
2. Ding, Lianhui, et al. Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides. Applied Catalyst A: General, (371), pp. 121-130, 2009.
3. Silva, J.P, et al. Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clays adsorbent. Fuel Processing Technology , (112), pp. 57-63, 2013.
4. Bannwart, A, et al. Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines exposed to heavy crude oil and water. Journal of Petroleum Science and Engineering, (51), pp. 9-16, 2006.
5. Vera S, et al. Optimization of petroleum acid isolation from lower oil fractions of Vojvodina "Velebit" oil. APTEFF , (34), 2003.
6. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. ASTM D4052.
7. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. ASTM D4294.
8. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM D664.
9. Mejia-Miranda, Carlos, et al. Correlation for predicting corrosivity of crude oils using proton nuclear magnetic resonance and chemometric methods. 2015, Energy and Fuels, Vol. 29, pp. 7595-7600, 2015.
10. Muhammad, Khan, et al. A non Catalytic supercritical methanol route for effective desacidification of naphthenic acids. Fuel, (152), pp. 650-659, 2016.
11. Kumar, Ravi Bhashakar, et al. Reactive Extraction of Naphthenic Acid by using sodium hydroxide as an extractant. International Journal of Advanced Engineering Technology., (5), pp. 103-106, 2014.

12. Borges. B, Acevedo. S Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo. Borges. B, Acevedo. S., Revista Latinoamericana de Metalúrgia y Materiales, (27), pp. 83-94, 2007.
13. Mejía-Miranda, C, et al. A kinetic study of esterification of naphthenic acids from a Colombian heavy crude oil. CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro., (4), 2012.

3. FRACCIONAMIENTO DE UNA MEZCLA COMPLEJA DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS Y ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE CORROSIÓN

Resumen

En este trabajo se desarrolló el fraccionamiento de una mezcla comercial de ácidos nafténicos a partir de la solubilidad de sus respectivas sales. Se determinaron parámetros estructurales característicos de los ácidos nafténicos de cada fracción usando Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Cromatografía De Permeación en Gel (CPG), Resonancia Magnética Nuclear (RMN-¹H, ¹³C), Espectroscopia de Masas (EM) y Análisis Elemental (AE). Se realizó el estudio cinético de la reacción de corrosión de un acero AISI 1005 expuesto a cada fracción de ácidos nafténicos en el rango de temperatura entre 270 y 350 °C. Finalmente, se propuso un modelo de reacciones paralelas para la predicción de la concentración de hierro disuelto debido a la reacción de corrosión, a partir de la concentración molar de cada una de las fracciones que conforman la mezcla de ácidos nafténicos.

Introducción

El TAN solo representa la cantidad de grupos carboxílicos presentes en un crudo y no tiene en cuenta las características estructurales de los ácidos nafténicos y por consiguiente su reactividad. Sin embargo, algunos estudios han demostrado el efecto del peso molecular de los ácidos nafténicos en la corrosión de los metales usando moléculas modelo de ácidos carboxílicos [1-3] Otros estudios han evidenciado diferencias significativas entre la corrosividad de los ácidos nafténicos de los cortes de destilación de un mismo crudo [4]. Por esta razón, la industria del petróleo ha empezado a notar que crudos con igual TAN presentan diferente corrosividad o inclusive crudos de alta acidez no presentan la corrosividad esperada durante su refinación.

Messer et al, [5], planteó que existen dos grupos de ácidos nafténicos en los crudos, los cuales clasificó como ácidos buenos y malos. De acuerdo con su propuesta, los ácidos buenos son aquellos de alto peso molecular que por su baja velocidad de adsorción y desorción en la reacción de corrosión inhiben la acción de los ácidos nafténicos malos, más reactivos, los cuales son de bajo peso molecular. La variación entre la proporción de estos grupos de ácidos podría explicar la diferencia en la corrosividad que presentan crudos que tienen igual TAN.

Teniendo en cuenta que la formación de los ácidos nafténicos corresponde a procesos de biodegradación en el yacimiento, se podría decir que el tipo y concentración de los ácidos nafténicos es una característica específica e irrepetible entre crudos. Por esta razón, es importante para la industria del petróleo considerar a los ácidos nafténicos como una mezcla de ácidos con diferente concentración y reactividad. En este capítulo, se realizó el fraccionamiento de una mezcla de ácidos nafténicos, con el fin de encontrar diferencias significativas en su estructura y reactividad. El objetivo de este capítulo fue proponer una metodología para el fraccionamiento de los ácidos nafténicos, que permitiera entender la variación de la corrosividad entre crudos.

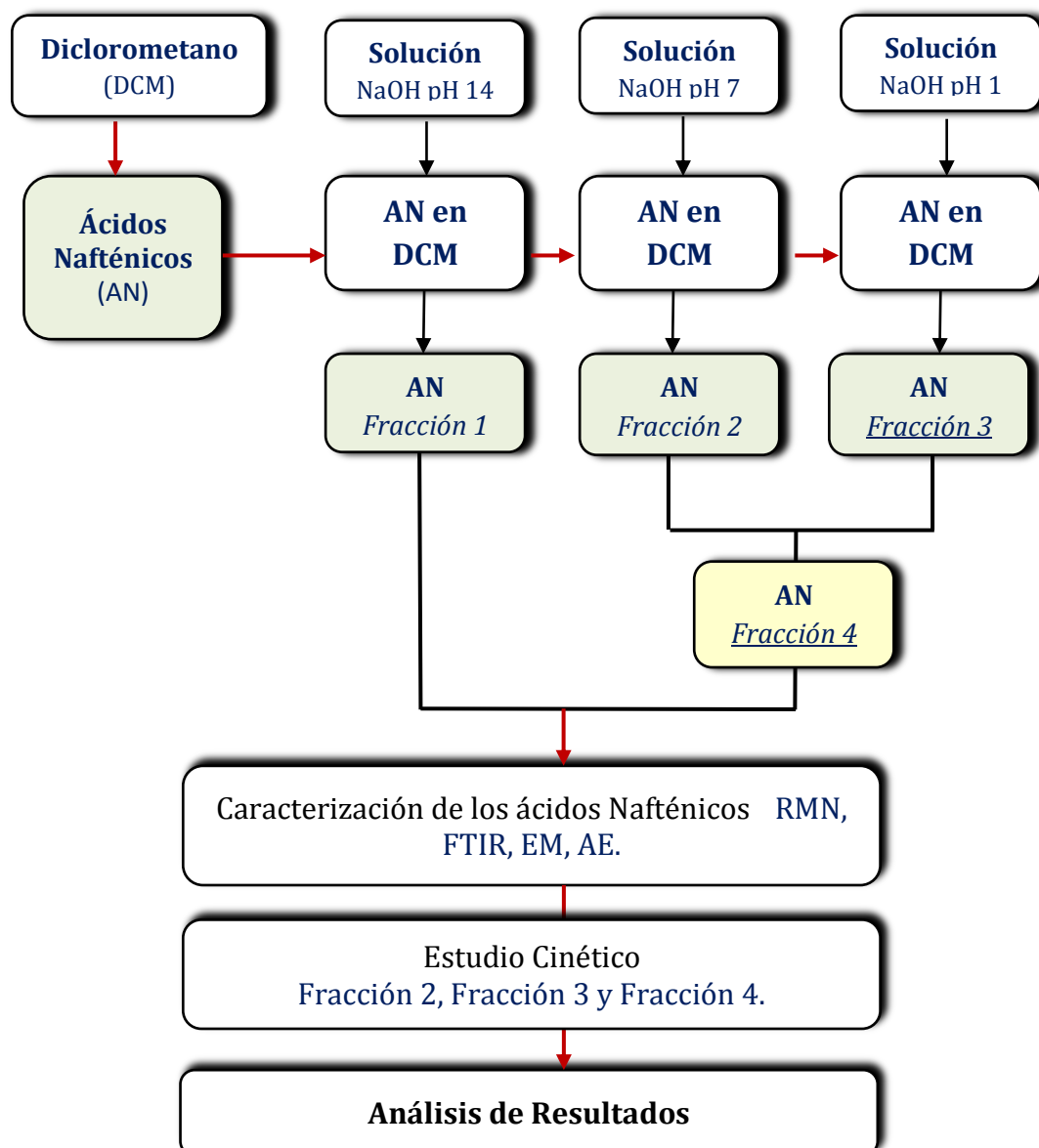
3.1 Materiales

Para el desarrollo de este estudio se utilizaron Ácidos Nafténicos comerciales marca Aldrich y cupones rectangulares de acero al carbono AISI 1005 con dimensiones de 30.65 mm de longitud, 17.85 mm de ancho, y 2.93 mm de espesor. La composición química de los cupones fue analizada por espectroscopia de emisión óptica y los resultados se presentaron en el Numeral 2.1. Se utilizó aceite mineral de alta pureza para disolver los ácidos nafténicos en el estudio cinético de la reacción de corrosión del acero al carbono AISI 1005. La caracterización del aceite mineral se presentó en el Numeral 2.1.

3.2 Metodología Experimental

En la Figura 14, se presenta un esquema general de la metodología utilizada en este estudio.

Figura 14. Esquema general de la metodología experimental-Capitulo 3.



3.2.1 Fraccionamiento de la Mezcla Comercial de Ácidos Nafténicos

Una muestra de ácidos nafténicos comerciales (5 gramos) fue disuelta en 200 ml de Diclorometano y tratada con tres lavados con 250 ml de una solución 2M de NaOH preparada en una relación 1:1 EtOH/H₂O. La fracción insoluble en la solución acuosa, Fracción 1, fue separada por decantación y posteriormente recuperada por evaporación del Diclorometano. La fase acuosa alcalina fue gradualmente acidificada por adición de una solución de HCl concentrado, obteniendo dos fracciones adicionales: Fracción 2, corresponde a los ácidos nafténicos insolubles a pH 7 y la Fracción 3, corresponde a la fracción insoluble a pH 1. La Fracción 4, es la fracción total extraíble de ácidos nafténicos (Fracción 2 y Fracción 3).

El procedimiento de fraccionamiento se realizó repetidamente para obtener la cantidad de ácidos nafténicos en cada fracción necesaria para ensayos posteriores. El porcentaje molar de cada fracción en la mezcla comercial fue determinado usando la Ecuación (5).

$$\%M_i = \frac{W_{ANi} * TAN_i}{W * 230} * 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

Para $i = 1, 2, 3$

Donde, $\%M_i$ es el porcentaje molar de cada fracción extraída, W_{ANi} (g), es el peso de cada fracción extraída. TAN_i , (mgKOH/g) es el número total ácido de cada fracción y W (g), es el peso inicial de la mezcla comercial de ácidos nafténicos (MZ). El número ácido fue medido de acuerdo a la norma ASTM D664.

3.2.2 Caracterización de las Fracciones de Ácidos Nafténicos.

Los ácidos nafténicos fueron caracterizados por FTIR, CPG, RMN (¹H y ¹³C), AE, y EM.

3.2.2.1 Adquisición de Espectros de Infrarrojo

Se realizó FTIR a todas las muestras de ácidos nafténicos usando un equipo SHIMADZU 8400 FTIR. Todos los espectros fueron obtenidos en modo transmitancia en un rango de 4000-450 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} por cada 10 barridos. Las muestras fueron preparadas disolviendo entre 6-8 mg de los ácidos nafténicos en 4 mL de Diclorometano. Una gota de la muestra disuelta fue colocada en el Porta-muestras y se permitía la evaporación de Diclorometano para la posterior medición del espectro.

3.2.2.2 Caracterización elemental

Se realizó Análisis elemental (C, H) de las fracciones de ácidos nafténicos, usando un analizador THERMO SCIENTIFIC.

3.2.2.3 Adquisición de Espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN- ^1H y RMN- ^{13}C)

Los espectros de cada muestra de ácidos nafténicos fueron adquiridos usando un equipo de Resonancia Magnética Nuclear, marca Bruker Avance III de 400 MHz, diluyendo cada muestra en Cloroformo deuterado (CDCl_3) en una relación aditivo solvente de 1:20, utilizando como patrón interno de referencia TetraMetilSilano (TMS) y la secuencia de pulsos zg30. Para el procesamiento de los espectros se utilizó el programa MestreNova. A cada espectro se le ajustó la fase, la línea base y la escala manualmente. El procesamiento de los espectros se realizó usando un software comercial, siguiendo la guía del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Nacional de Colombia [6].

En la Tabla 3 se muestran las regiones de integración de los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C que representan asignaciones estructurales específicas.

Tabla 3. Regiones de integración de los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C.

RMN	Regiones		Grupo Estructural
RMN- ¹ H	0.5 – 2.0	$H_{\beta + \gamma}$	Hidrógenos ($\beta + \gamma$)
	2.0 – 5.0	H_{α}	Hidrógenos α
	11.0 – 12.0	H_{carb}	Hidrógenos en grupos carboxílicos
	0.5 – 12.0	H_T	Hidrógenos Totales
	4.5 – 6.0	H_4	Hidrógenos en Olefinas
RMN- ¹³ C	10.0 – 70.0	B	Carbonos alifáticos
	100.0 – 170.0	A	Carbonos aromáticos
	21.5 – 50.0	C_9	Carbonos nafténicos y parafínicos Tipo CH ₂ y CH
	32.9	C_9^0	Carbonos en grupos metilenos (CH-CH ₃).
	23.0	C_9^1	Metilenos Alfa (CH ₂) a metilenos terminales en cadenas alquílicas.
	30.0	C_9^2	Carbonos metilénicos (CH ₂) en cadenas largas
	32.0	C_9^3	Carbonos Metilénicos. Tercer átomo de carbono a partir del final de la cadena o beta a anillos aromáticos.
	37.0	C_9^4	Carbonos metilenos en sistemas aromáticos (CH ₂ Bencílico).

3.2.2.3.1 Cromatografía de Permeación en Gel, (CPG)

La distribución del peso molecular promedio fue determinada por GPC usando un equipo Waters 2414, a una temperatura de columna de 40°C, fase móvil, TetraHidroFurano (THF). El peso molecular promedio fue calculado usando la Ecuación (6).

$$Mw = \frac{\sum I_i * M_i^2}{\sum I_i * M_i} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde, M_i y I_i , representan los pesos moleculares de cada molécula de la mezcla y su intensidad de señal, respectivamente.

3.2.2.3.2 Espectroscopia de Masas (EM)

Para la medición del Espectro de Espectroscopia de Masas se utilizó un equipo Thermo Finnigan, con la fuente por Ionización por Electrospray en modo negativo. La concentración de la muestra fue entre 1-2 mg de ácidos nafténicos en 2 ml de

Tolueno. El flujo de la muestra estuvo entre 4 μL – 6 $\mu\text{L}/\text{min}$; y el rango de barrido de masas entre 180 y 2000 m/z. El peso molecular promedio de la mezcla de ácidos nafténicos se determinó usando la Ecuación (6).

3.3 Estudio Cinético

En la Tabla 4 se describen las condiciones experimentales para el estudio de la reacción de corrosión. El estudio cinético fue realizado usando cuatro reactores con capacidad para 50 ml, contruidos en Hastelloy C276.

Tabla 4. Rango de las condiciones experimentales en el estudio cinético

Variable	Rango
Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	270, 290, 320,350 $^{\circ}\text{C}$
Tiempo de reacción (h)	3, 6, 9 y 12

En los ensayos cinéticos, los ácidos nafténicos fueron disueltos en aceite mineral de alta pureza. Antes de cada ensayo, las superficies de los cupones fueron pulidas hasta lija número 1500, limpiados con agua destilada, desengrasados con acetona y secados a temperatura ambiente. Cada cupón fue entonces medido con un calibrador y el peso antes de cada ensayo fue registrado usando balanza de precisión. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado y la desviación estándar fue medida. A partir de la pérdida de peso de los cupones, el número de moles de los ácidos nafténicos reaccionantes fue calculado. Suponiendo un exceso molar del hierro en la reacción, la cinética de reducción de la acidez del aceite mineral debido a la reacción de corrosión puede ser representada por la Ecuación (7).

$$-\frac{dTAN}{dt} = k * TAN^n \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde, TAN representa el número total ácido del aceite mineral, t representa el tiempo de reacción, k representa la constante de velocidad de reacción, y n es el

orden de la reacción. k y n son fácilmente calculados a partir de datos experimentales. La Ecuación (7) considera que el cambio en la acidez de la solución se debe solo al avance de la reacción de los ácidos nafténicos con el metal. Si la reacción es de primer orden:

$$-\frac{1}{TAN} dTAN = k * dt \quad \text{Ecuación 8}$$

Resolviendo la integral de la Ecuación (8).

$$\ln \frac{TAN}{TAN_i} = k * t \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde TAN_i es el Número Total Ácido inicial. Si se expresa la conversión de la reacción de la siguiente manera.

$$X = \frac{TAN}{TAN_i} \quad \text{Ecuación 10}$$

Sustituyendo la Ecuación (10) en la Ecuación (9), se obtiene:

$$\ln X = k * t \quad \text{Ecuación 11}$$

La constante de velocidad de reacción k puede ser calculada a partir de la pendiente de la recta de la gráfica de $\ln X$ vs t . Si la reacción es de segundo orden:

$$-\frac{dTAN}{dt} = k' * TAN^2 \quad \text{Ecuación 12}$$

A partir de la Ecuación (10):

$$TAN = TAN_i * X \quad \text{Ecuación 13}$$

Remplazando la Ecuación (13) en la Ecuación (12):

$$-TAN_i * \frac{dX}{dt} = k' * (TAN_i X)^2 \quad \text{Ecuación 14}$$

Resolviendo la integral de la Ecuación (14):

$$\frac{1}{X} - 1 = k' * TAN_i t \quad \text{Ecuación 15}$$

La constante de reacción, k , puede ser calculada a partir de la pendiente de la recta de la gráfica de $1/x$ vs t .

3.4 Análisis Estadístico

La calidad del modelo cinético propuesto fue evaluada a partir del Porcentaje del Error de la Raíz Cuadrada de la Media (%RMSE), el coeficiente de correlación (R^2 y R^2_{Ajustado}) y la eficiencia de las correlaciones (EF), usando las siguientes ecuaciones: [7,8]

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y'_i)^2}{n}} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\% \text{RMSE} = \left[\frac{\text{RMSE}}{Y_i'} \right] * 100 \quad \text{Ecuación 17}$$

$$\text{EF} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y'_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i')^2} \quad \text{Ecuación 18}$$

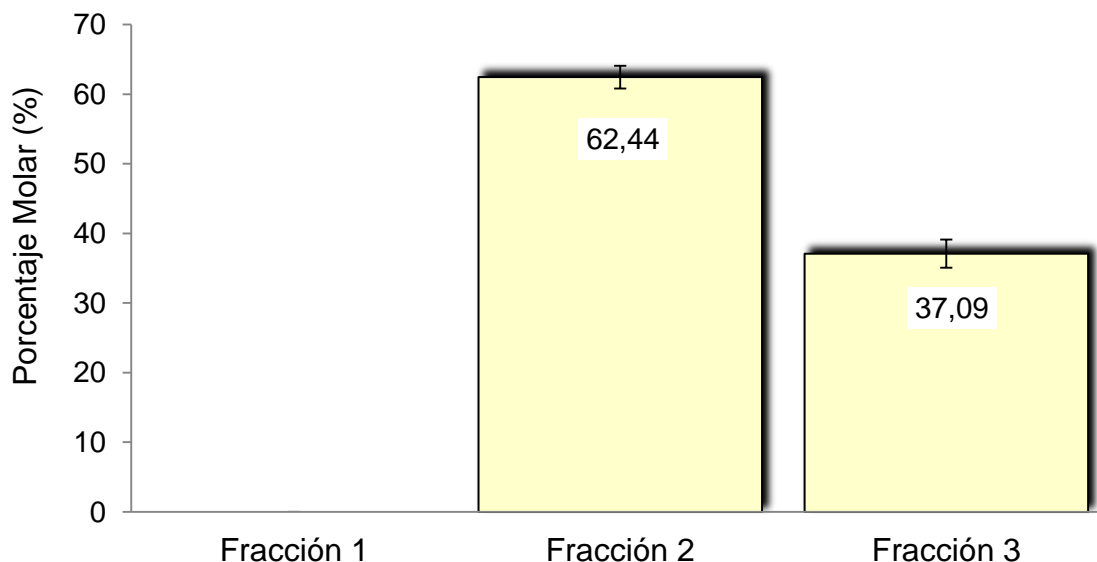
Donde y' es el valor predicho por la correlación, y_i es el valor medido y n es el número de mediciones. Y_i' es la media de los valores medidos. Es posible clasificar la calidad de predicción de una correlación según el valor de %RMSE. Un modelo es considerado excelente cuando el valor de %RMSE es menor de 10%; Bueno, cuando el valor de %RMSE es $10 \leq \% \text{RMSE} < 20$; Aceptable, cuando %RMSE es $20 < \% \text{RMSE} \leq 30$; Deficiente, cuando el %RMSE es mayor

que 30. De igual forma, un modelo es considerado eficiente cuando la eficiencia (EF) es mayor a 0.6 [8,9].

3.5 Análisis de resultados

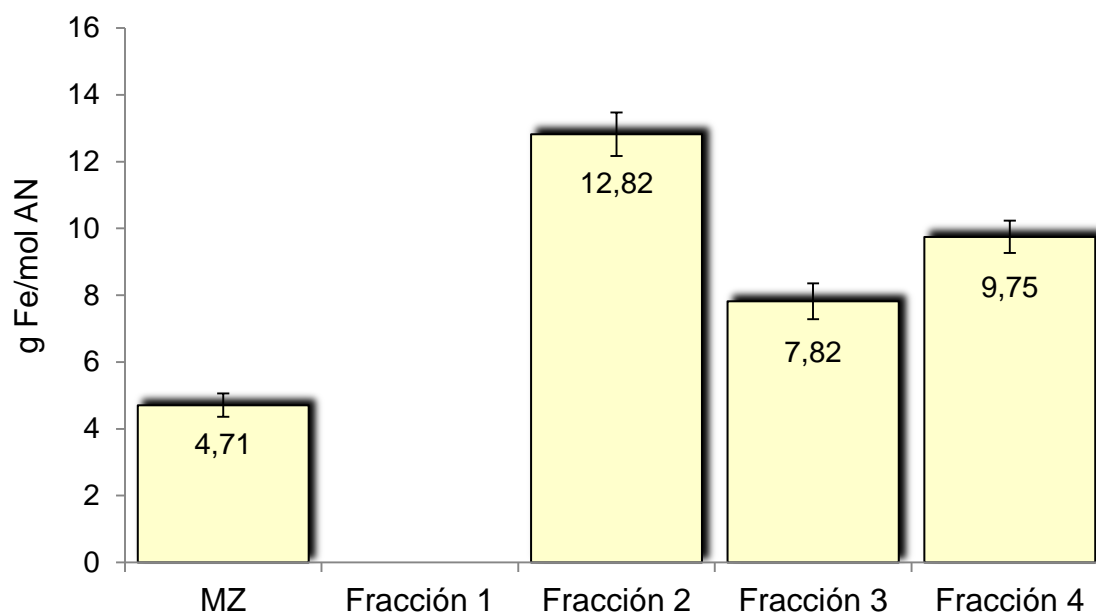
En la Figura 15, se presenta el porcentaje molar de ácidos nafténicos en cada una de las fracciones obtenidas. La Fracción 1 tiene un TAN igual a cero y el número de moles de grupos carboxílicos es distribuido en las Fracción 2 y la Fracción 3, indicando que la Fracción 1 no contribuye a la acidez de la mezcla comercial de ácidos nafténicos. El porcentaje en peso de la Fracción 1 en la mezcla comercial de ácidos nafténicos es de 22.94%. Otras investigaciones han reportado que esta fracción corresponde a una mezcla de ésteres, hidrocarburos no reactivos y bencenos, entre otros [10].

Figura 15. Porcentaje molar de distribución de los ácidos nafténicos en cada fracción.



En la Figura 16, se presentan los resultados de los ensayos de reactividad de la Mezcla Comercial (MZ), Fracción 1, Fracción 2, Fracción 3 y Fracción 4.

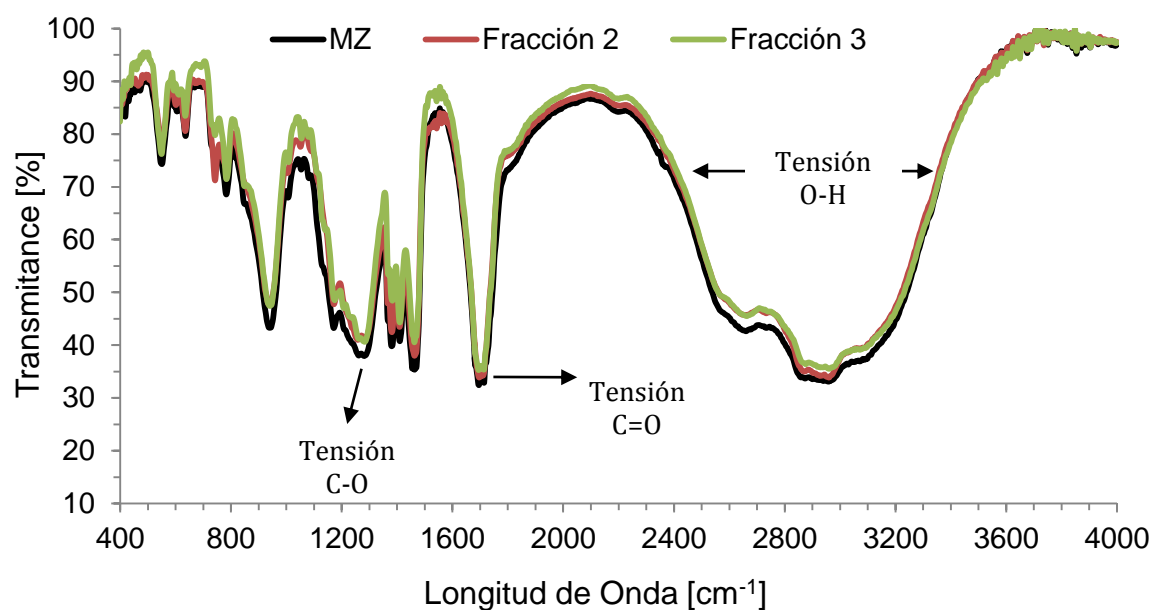
Figura 16. Reactividad de los ácidos nafténicos de la Mezcla Comercial (MZ) y las respectivas fracciones. 320 C y 12 h.



Los resultados confirman que la Fracción 1 es inerte y no causa corrosión sobre el cupón. Sin embargo, se observó que la MZ tiene menor reactividad comparada con las otras fracciones, lo cual podría indicar un efecto inhibitor de la Fracción 1 en la MZ. Diferencias significativas fueron observadas en la reactividad de los ácidos nafténicos de la Fracción 2 y la Fracción 3, indicando que el método de fraccionamiento produce ácidos con diferentes características estructurales.

En la Figura 17, se presenta el espectro de infrarrojo de la Fracción 2 y Fracción 3. Una banda intensa se observa a 1705 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del grupo C=O en los ácidos carboxílicos y una banda entre $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, la cual corresponde a la tensión por vibración del grupo O-H asociado a la función ácida. La absorción debido a la flexión fuera del plano del enlace OH produce una banda observada a 930 cm^{-1} . La señal a 1377 cm^{-1} corresponde a la flexión fuera del plano del grupo C-O-H característica de los ácidos carboxílicos. La señal correspondiente al estiramiento del enlace C-O se observa a 1265 cm^{-1} [11,12].

Figura 17. Espectros de FTIR de MZ y las Fracciones 2 y 3.



En la Tabla 5 se muestra el peso molecular promedio de las fracciones de ácidos nafténicos calculado por CPG y EM. Los resultados demuestran que la Fracción 3 está conformada por ácidos nafténicos de mayor peso molecular que la Fracción 2.

Tabla 5. Peso Molecular Promedio de los ácidos nafténicos y sus respectivas fracciones.

Ácidos Nafténicos	Mw	
	CPG	EM
MZ	225.58	238.32
Fracción 2	290.05	300.12
Fracción 3	375.12	385.54
Fracción 4	305.25	295.01

En la Tabla 6 se presenta la composición elemental de las fracciones de ácidos nafténicos y la mezcla comercial.

Tabla 6. Análisis Elemental de los ácidos nafténicos.

Elemental	MZ	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4
%C	76.75	77.04	80.37	79.01
%H	9.61	11.33	10.52	10.85
C/H	7.99	6.80	7.64	7.28

Los resultados muestran que la relación C/H es mayor en la Fracción 3 con respecto a la Fracción 2, indicando un menor grado de saturación de las moléculas de la Fracción 3, asociado con una mayor cantidad de cadenas alifáticas o anillos aromáticos. Si la composición elemental remanente puede ser atribuida al Oxígeno, entonces, MZ, Fracción 2, Fracción 3 y Fracción 4 contienen 13.64%, 11.63%, 9.11% y 7.38% de Oxígeno, respectivamente. Asumiendo que cada molécula contiene solo un grupo carboxílico y no se presenta Oxígeno en otra forma molecular, una fórmula molecular que represente los ácidos nafténicos de cada fracción puede ser propuesta a partir de la información del análisis elemental [13]. En la Tabla 7 se presenta la fórmula molecular y el Peso molecular propuesto para cada fracción de ácidos nafténicos.

Tabla 7. Fórmula y Peso molecular de los ácidos nafténicos de cada fracción.

Muestra	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)
MZ	$C_{15.6}H_{23.2}O_2$	241.93
Fracción 2	$C_{17.7}H_{31.2}O_2$	275.14
Fracción 3	$C_{23.5}H_{36.9}O_2$	351.15
Fracción 4	$C_{20.8}H_{34.2}O_2$	315.58

La tendencia en la variación de los Pesos Moleculares Promedio presentados en la Tabla anterior, son similares a los obtenidos a partir de los ensayos de CPG y EM. A partir de la información de los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C se determinaron parámetros estructurales promedios para todas las muestras de ácidos nafténicos [4,14]. La aromaticidad de los ácidos nafténicos fue calculada usando la Ecuación (19).

$$fa = 100 \frac{A}{A+B} \quad \text{Ecuación 19}$$

Para calcular el contenido de aromáticos, A y B son equivalentes a las integrales de la región correspondiente a los aromáticos (100-170 ppm) y la región correspondiente a los carbonos alifáticos (10-70 ppm), respectivamente. Varias ecuaciones para el cálculo del número de anillos nafténicos, R_N , han sido reportadas [7,15,16]. Sin embargo, en este estudio se utilizó la Ecuación (20) que ha sido utilizado con mayor frecuencia para la caracterización de crudos y derivados [17].

$$R_N = \frac{C_{Nap} + C_{Ole}}{4.0} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde, C_{Nap} y C_{ole} son determinados a partir de las Ecuaciones (21) y (22):

$$C_{Nap} = [C9 - C9^0 - C9^1 - C9^2 - C9^3]C \quad \text{Ecuación 21}$$

$$C_{ole} = H_4H \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde, C y H son los porcentajes de carbono e hidrogeno de cada muestra. C_{Nap} y C_{ole} son el contenido de carbonos nafténicos y oleofínicos, respectivamente. El promedio del número de átomos de carbono en cada cadena alquílica, (n_{carbon}), se define de acuerdo con la Ecuación (23) [18].

$$n_{carbon} = \frac{H_\alpha + H_\beta + H_\gamma}{H_\alpha} \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde H_α , H_β y H_γ son equivalentes a las integrales en las regiones α , β y γ , respectivamente, especificadas en la Tabla 3. El porcentaje de hidrógeno en los grupos carboxílicos fue determinado a partir de la Ecuación (24).

$$H_{carb} (\%) = 100 * \frac{H_{carb}}{H_T} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde H_{carb} y H_T , pueden ser calculados a partir de las integrales de las regiones mostradas en la Tabla 3. La Tabla 8 muestra los parámetros estructurales determinados para la mezcla comercial y sus respectivas fracciones.

Tabla 8. Parámetros estructurales de las fracciones ácidas.

Parámetros	MZ	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4
f_a (%)	7.93	3.60	6.12	5.29
n_{carbon}	28.92	45.37	30.06	39.88
R_N	12.45	9.7	7.6	11.53
H_{carb} (%)	3.29	3.03	1.07	4.44

Las reacciones de corrosión de la mezcla comercial de ácidos nafténicos y sus respectivas fracciones se ajustaron a una cinética de segundo orden. En las Figuras 18, 19, 20 y 21, se presenta la relación entre el inverso de la conversión y el tiempo de reacción para la Mezcla Comercial (MZ), Fracción 2, Fracción 3 y la Fracción 4.

Figura 18. Cinética de corrosión para MZ.

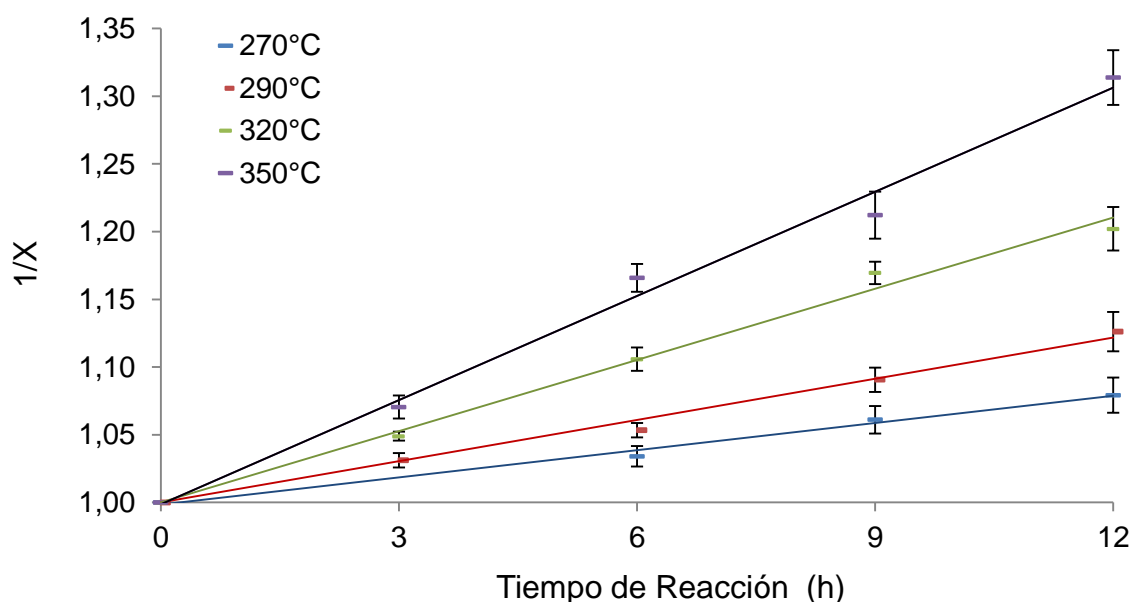


Figura 19. Cinética de corrosión de la Fracción 2.

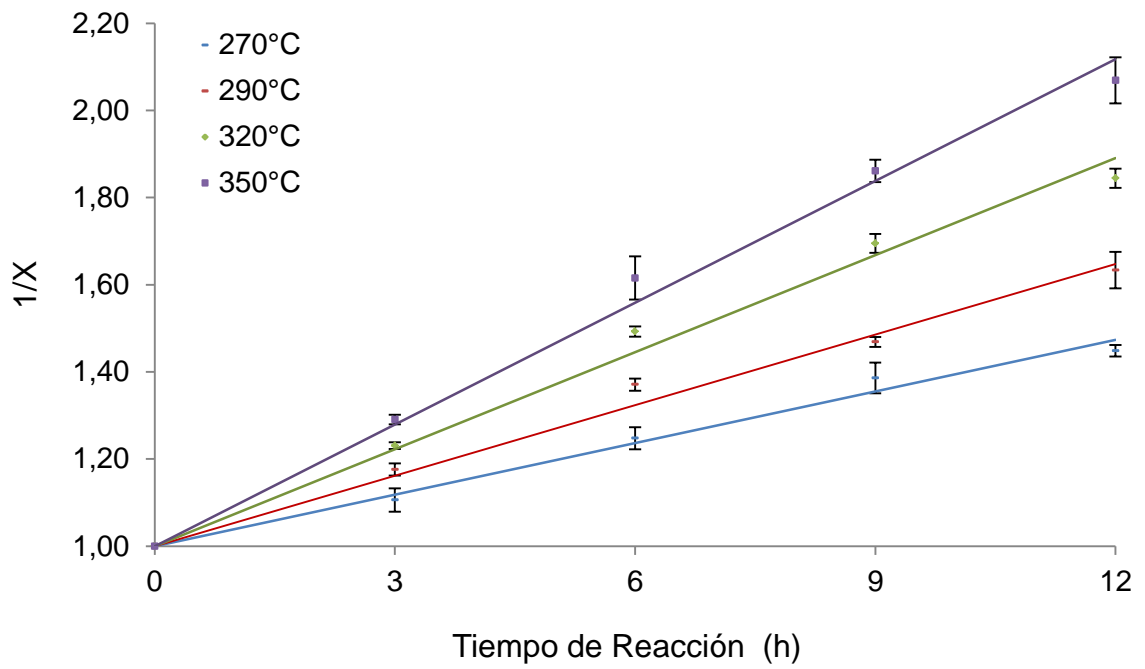


Figura 20. Cinética de corrosión de la Fracción 3.

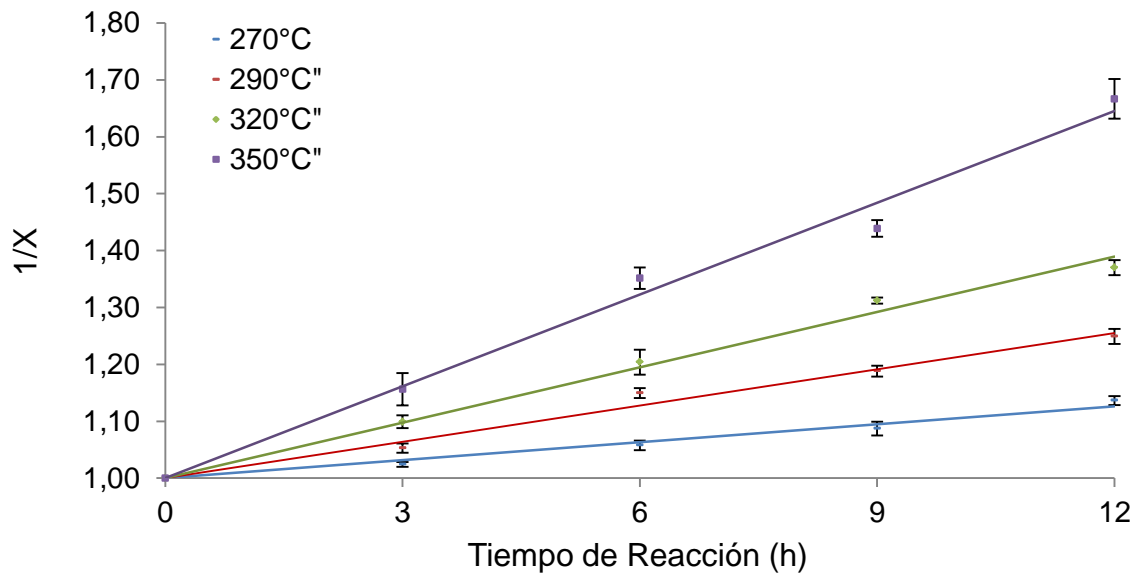
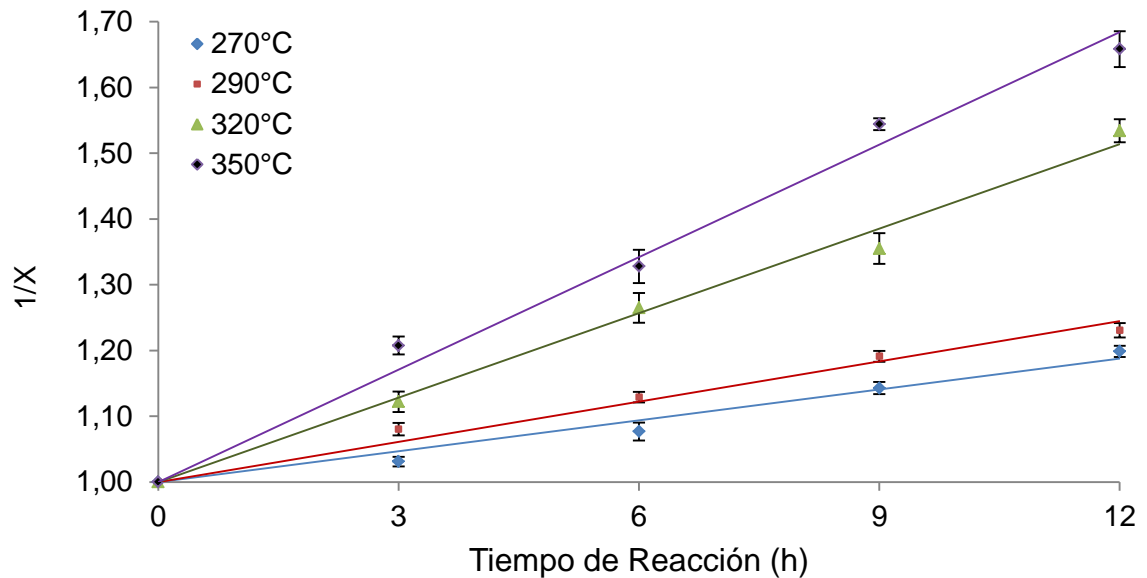


Figura 21. Cinética de corrosión de la Fracción 4.



Las constantes cinéticas de las reacciones de corrosión de la mezcla comercial de los ácidos nafténicos y sus respectivas fracciones se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas.

Fracciones	Constante de velocidad de reacción [g/mgKOH.h]							
	270°C		290°C		320°C		350°C	
	k	R ²	k	R ²	k	R ²	k	R ²
MZ	0.0008	99.09	0.0013	99.22	0.0023	99.20	0.0033	99.06
Fracción 2	0.0073	98.67	0.0100	98.83	0.0138	98.90	0.0173	99.16
Fracción 3	0.0016	98.36	0.0031	98.42	0.0048	99.05	0.0079	98.74
Fracción 4	0.0028	97.18	0.0037	97.91	0.0077	99.16	0.0102	98.85

El aumento de la magnitud de las constantes cinéticas con el aumento de la temperatura indica que la reacción de corrosión del acero AISI 1005 es endotérmica. El efecto directamente proporcional de la temperatura con la velocidad de corrosión ha sido reportado en muchos trabajos, sin embargo, no se

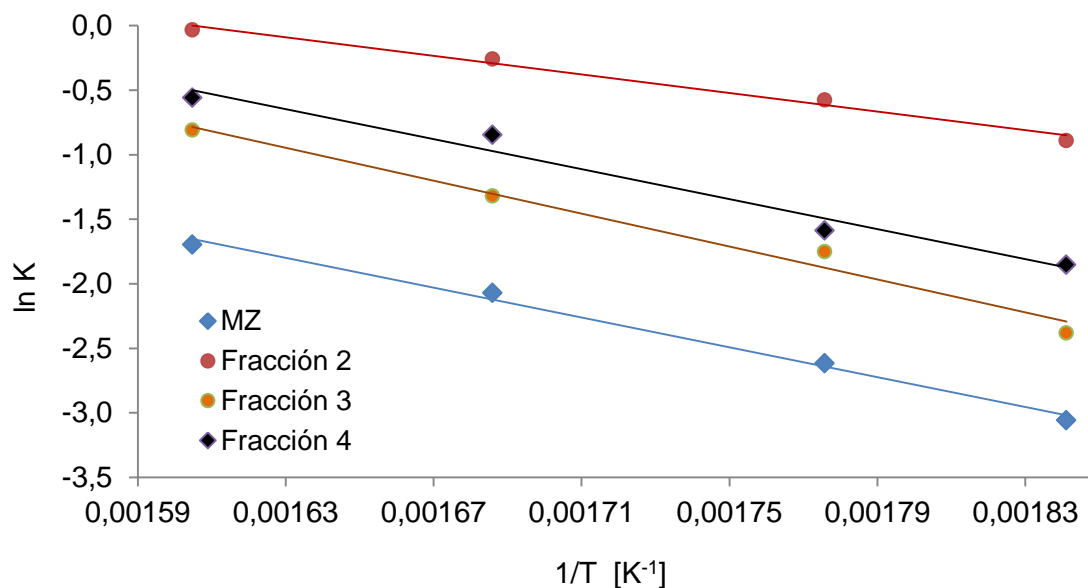
han encontrado reportes de la determinación de parámetros cinéticos de la reacción de corrosión por ácidos nafténicos. De igual forma, otras reacciones de los ácidos nafténicos como la esterificación y la descarboxilación también han sido reportadas como reacciones endotérmicas [12,19,20].

La energía de activación de la reacción de corrosión por ácidos nafténicos puede ser calculada a partir de la linealización de la ecuación de Arrhenius [12].

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde k , (g/mgKOH.h), es la constante cinética de reacción para cada temperatura, A es el factor de frecuencia. Ea (kJ/mol.K), es la energía de activación, R , (kJ/mol.K), es la constante de gas ideal y T , (K), es la temperatura absoluta. A y Ea pueden ser calculados a partir de la linealización de la ecuación de Arrhenius, Figura 22.

Figura 22. Linealización de la ecuación Arrhenius para la mezcla comercial y sus respectivas fracciones.



En la Tabla 10 se presenta la energía de activación de la mezcla comercial de ácidos nafténicos y sus respectivas fracciones. Existe una diferencia significativa entre la energía de activación de la Fracción 2 y la Fracción 3, indicando una relación entre los parámetros estructurales y la reactividad de los ácidos nafténicos. La energía de activación necesaria para que los ácidos nafténicos de la Fracción 3 reaccionen con el metal es aproximadamente el doble que la energía requerida por la Fracción 2. Estos resultados confirman que la metodología de fraccionamiento de los ácidos nafténicos permite obtener dos fracciones con parámetros estructurales promedio-diferentes y por consiguiente diferente reactividad en la reacción de corrosión.

Tabla 10. Energía de Activación de las muestras de ácidos nafténicos.

Fracciones de Ácidos Nafténicos	E_a (kJ/mol)	R^2
MZ	48.04	99.38
Fracción 2	29.90	98.78
Fracción 3	53.02	98.17
Fracción 4	48.31	97.42

Considerando que las reacciones de corrosión de cada fracción son paralelas e independientes:



La expresión cinética para cada reacción es mostrada en las Ecuaciones (28) y (29).

$$-\frac{d[AN_2]}{dt} = k_{22} * [AN_2]^2 \quad \text{Ecuación 28}$$

$$-\frac{d[AN_3]}{dt} = k_{23} * [AN_3]^2 \quad \text{Ecuación 29}$$

Donde $[AN_2]$ y $[AN_3]$,(mol/kg), son las concentraciones de los ácidos nafténicos de la Fracción 2 y la Fracción 3, respectivamente. k_{22} , k_{23} son las constantes cinéticas de la reacción de corrosión de la Fracción 2 y Fracción 3, respectivamente, reportadas en la Tabla 9, pero en las unidades requeridas para las Ecuaciones (28) y (29), Tabla 11.

Tabla 11. Constante de velocidad de reacción a diferentes temperaturas.

Fracciones de Ácidos Nafténicos	Constante de velocidad de reacción [$kg/mol.h$]			
	270°C	290°C	320°C	350°C
Fracción 2	0.4107	0.5615	0.7715	0.9680
Fracción 3	0.0922	0.1737	0.2675	0.4428

Integrando las Ecuaciones (28) y (29), se obtuvieron las Ecuaciones (30) y (31) que permiten calcular la concentración de los ácidos nafténicos en un tiempo determinado para las reacciones de la Fracción 2 y Fracción 3, respectivamente.

$$[AN_2]_{(t)} = \frac{1}{k_{22} * t + \frac{1}{[AN_2]_i}} \quad \text{Ecuación 30}$$

$$[AN_3]_{(t)} = \frac{1}{k_{23} * t + \frac{1}{[AN_3]_i}} \quad \text{Ecuación 31}$$

Donde $[AN_2]_{(t)}$ y $[AN_3]_{(t)}$ son las concentraciones de los ácidos nafténicos de la Fracción 2 y la Fracción 3, respectivamente. Entonces, la moles de los ácidos nafténicos totales que reaccionan en un tiempo (t), se determinan usando la Ecuación (32).

$$[AN]_{(t)} = [AN]_i - [AN_2]_{(t)} - [AN_3]_{(t)} \quad \text{Ecuación 32}$$

Donde, $[AN]_i$, es la concentración de los ácidos nafténicos antes de iniciar la reacción de corrosión, $t = 0$. $[AN_2]_{(t)}$ y $[AN_3]_{(t)}$ son las concentraciones de los ácidos nafténicos en un tiempo (t) de la Fracción 2 y la Fracción 3,

respectivamente. Teniendo en cuenta que en la reacción de corrosión por ácidos nafténicos, dos moles del ácido reaccionan con una mol de hierro para producir un mol de naftenato de hierro, entonces la concentración de hierro disuelto en la solución en un tiempo (t) puede ser calculada a partir de la Ecuación (33):

$$[Fe]_{(t)} = \frac{[AN]_{(t)}}{2} \quad \text{Ecuación 33}$$

Sustituyendo la Ecuación (32) en la Ecuación (33).

$$[Fe]_{(t)} = \frac{[AN]i - [AN_2]_{(t)} - [AN_3]_{(t)}}{2} \quad \text{Ecuación 34}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (30) y (31) en la Ecuación (34):

$$[Fe]_{(t)} = \frac{[AN]i - \frac{1}{k_{22} * t + \frac{1}{[AN_2]i}} - \frac{1}{k_{23} * t + \frac{1}{[AN_3]i}}}{2} \quad \text{Ecuación 35}$$

La concentración molar de los ácidos nafténicos fue determinada a partir de la Ecuación (36).

$$[AN] = \frac{TAN}{56} \quad \text{Ecuación 36}$$

Donde, $[AN]$, (mol/kg), es la concentración de los ácidos nafténicos, TAN , (mgKOH/g), es el número total ácido de la solución antes de iniciar la reacción de corrosión, $t = 0$. Se evaluó el efecto de la relación molar de la Fracción 2 y la Fracción 3 sobre la predicción de la concentración de metal en solución. La concentración de hierro en el aceite mineral fue calculada por la pérdida de peso de los cupones del acero al carbono. En la Tabla 12, se presenta las condiciones experimentales de los ensayos de validación.

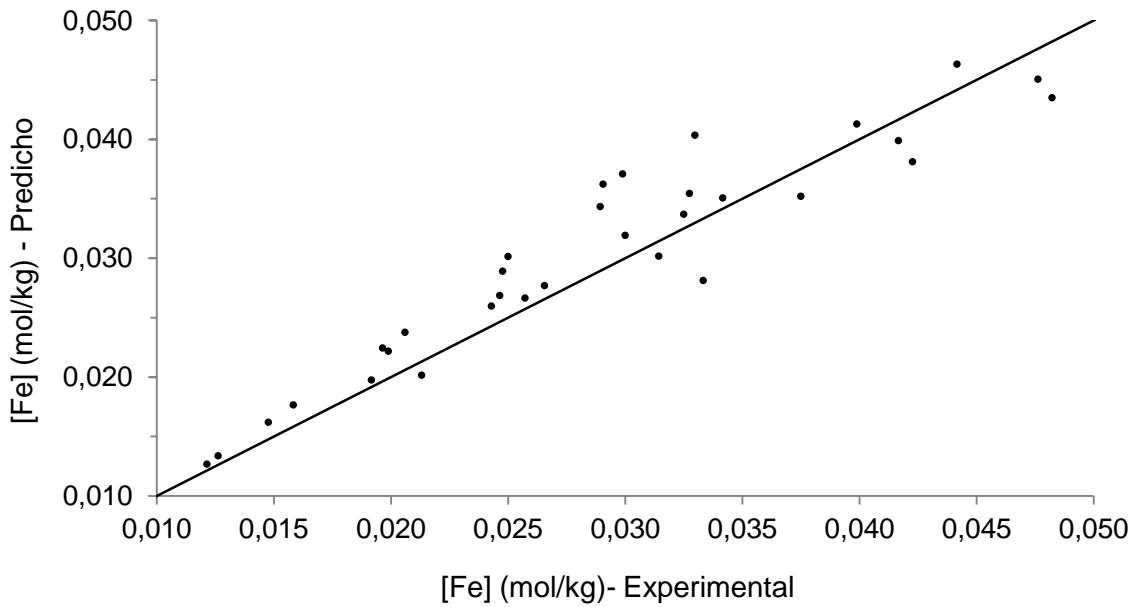
Tabla 12. Parámetros usados en la validación de las reacciones cinéticas.

Parámetro	Rango
Temperatura (°C)	270, 290, 320, 350
Tiempo de Reacción (h)	12
$[AN_{2i}]/[AN_{3i}]$	0.18, 0.34, 0.46, 0.82, 1.00, 1.68, 2.50, 3.01, 3.50
TAN [mgKOH/g]	10
Material	Acero al Carbono, AISI 1005

Para el modelo cinético de disolución del hierro debido a la corrosión por ácidos nafténicos, %RMSE y EF fueron 10.33% y 0.90, respectivamente. Estos parámetros estadísticos indican que el modelo cinético de reacciones paralelas e independientes predice aceptablemente la velocidad de disolución del metal.

La Figura 23, contiene el grafico de valores predichos y observados para el modelo cinético de reacciones de corrosión paralelas. Se observa una mayor dispersión de los puntos en los valores medios de la relación molar $[AN_{2i}] / [AN_{3i}]$.

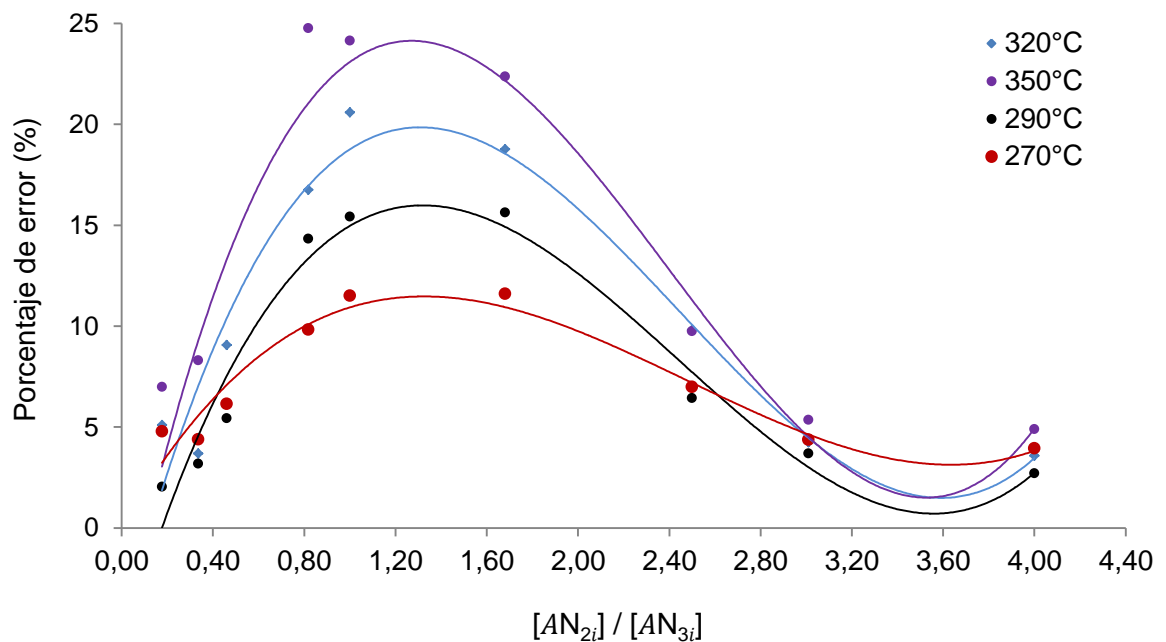
Figura 23. Valores Predichos y Experimentales para el modelo cinético de disolución.



El $\%RMSE$ y EF son parámetros estadísticos para evaluar la calidad de predicción de manera general, para todas las muestras usadas en la calibración del modelo. Sin embargo, estos parámetros globales no permiten identificar rangos dentro del intervalo de validación, en los cuales aumenta o se reduce la calidad de predicción. Con el fin de verificar el efecto de la relación molar de la Fracción 2 y la Fracción 3 en la cinética de corrosión, se determinó el Porcentaje de Error de Predicción para cada muestra a partir de su respectiva relación molar, $[AN_{2i}] / [AN_{3i}]$.

El efecto de la relación molar en el porcentaje de error se presenta en la Figura 24.

Figura 24. Efecto de la relación en el porcentaje de error del modelo cinético de predicción.



En la Figura anterior se observa un alto incremento del Porcentaje de error de predicción en los puntos medios de la proporción molar entre la Fracción 2 y la Fracción 3, evidenciando la interacción entre las reacciones de corrosión de cada una de las fracciones. Esto indica que el modelo cinético de reacciones paralelas e

independientes predice aceptablemente la velocidad de disolución del hierro solo en un rango específico de la relación molar $[AN_{2i}] / [AN_{3i}]$. El modelo propuesto considera que las dos fracciones de ácidos nafténicos reaccionan independientemente y sus respectivas velocidades de corrosión no se afectan por la concentración de la otra fracción de ácidos.

CONCLUSIONES

La importancia de estos resultados radica en que se estableció una metodología para obtener dos fracciones con diferentes características estructurales y reactividad. Los parámetros estructurales y el peso molecular de la Fracción 3 indican que está formada por ácidos nafténicos con estructuras moleculares complejas. La variación en la proporción molar de estas fracciones proporciona un mejor entendimiento de la reactividad de los ácidos nafténicos y la diferencia en la corrosividad de crudos aún con el mismo número total ácido. El modelo de reacciones paralelas e independientes predice aceptablemente la velocidad de disolución del hierro para proporciones de acidez entre la Fracción 2 y la Fracción 3 de $2.4 < TAN_{Fracción 2} / TAN_{Fracción 3} < 0.4$. En las relaciones de acidez situadas fuera de este intervalo, el error de predicción aumenta como resultado de las interacciones entre las velocidades de corrosión. La interacción entre la Fracción 2 y la Fracción 3, puede demostrar la teoría de inhibición de la reacción de corrosión por ácidos nafténicos debido a la presencia de un tipo de ácidos nafténicos presentes en los crudos, con alto peso molecular y estructuras complejas, que reducen la velocidad de corrosión de los materiales, propuesta por Messer [5].

Referencias

1. Dettman, H; Luo, J. Refinery Corrosión, organic acid structure and Athabasca bitumen. CORROSION, 09336, 2009.
2. Dettman, Heather; LUO, Jingli. The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation. CORROSION, 2010.
3. Yopez, Omar. On the chemical reaction between carboxylic acids and iron including the special case for naphthenic acid. FUEL, (86), pp. 1162-1168, 2007.
4. Freitas, S, et al. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. Fuel, (104), pp. 656-663, 2013.
5. Messer, Berry, et al. New Theory for Naphthenic Acid Corrosivity of Athabasca Oilsands Crudes. CORROSION, 04634 2004.
6. Pinzon, J.R. Procesamiento de Espectros RMN con MestRec. Universidad Nacional de Colombia. 2004.
7. Rongbao, Li; ZENGMIN, Shen; BAILING, Li. Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ¹³C and ¹H NMR spectroscopy. Fuel, (67), pp. 565-569, 1988.
8. Jago, G, et al. Calibration and performance evaluation of the STICS crop model for simulating. Field Crops Res, (151), pp. 65-77, 2013.
9. Jamieson, P.D, et al. A test of the computer simulation model ARCHWHEAI on wheat crops grown in New Zeland. Field Crops Res., (27), pp. 337-350. 1991.
10. Muhammad, Khan, et al. A-non Catalytic supercritical methanol route for effective desacidification of naphthenic acids. Fuel, (152), pp. 650-659, 2016.
11. Borges. B, Acevedo. S Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo. Borges. B, Acevedo. S., Revista Latinoamericana de Metalúrgia y Materiales, (27), pp. 83-94, 2007.
12. Mejía-Miranda, C, et al. A kinetic study of esterification of naphthenic acids from a Colombian heavy crude oil. CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro., (4), 2012.

13. Rudzinski, Walter E, et al. Tandem Mass Spectrometric Characterization of Commercial Naphthenic Acid and Maya Crude Oil. *Energy and Fuels*, (16), pp. 1178-1185, 2002.
14. HSU, Chang S, et al. Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry. *Energy Fuels*, Vol. 14, pp. 217-223, 2000.
15. Williams, R.B. Characterization of hydrocarbons in petroleum by nuclear magnetic resonance spectrometry. *Am. Test. Mater. Spec. Tech.*, (224), pp. 168-194, 1958.
16. Quian, S.A, et al. Structural characterization of pitch feedstocks for coke making: use of ¹³C coupled ¹H n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, (63), pp. 268-273, 1985.
17. Poveda, Juan C, et al. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering* , (84), pp. 1-7, 2012.
18. Wang, Xiaoqi; YONGAN, Gu. Characterization of Precipitated Asphaltenes and Deasphalted Oils of the Medium Crude Oil CO₂ and Medium Crude Oil n-Pentane Systems. *Energy&Fuels*, (25), pp. 5232-5241, 2011.
19. Ding, Lianhui, et al. Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides. *Applied Catalyst A: General*, (371), pp. 121-130, 2009.
20. Zafar, Faisal, et al. Total Acid Number Reduction of Naphthenic Acid Using Subcritical Methanol and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Octylsulfate. *Procedia Engineering*, (148), pp. 1074-1080, 2016.

4. INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN LA REACCIÓN DE CORROSIÓN DEL ACERO AISI 1005

Resumen

En este capítulo se llevó a cabo la extracción de los ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo, usando el procedimiento de extracción reactiva estandarizado en el Capítulo 2. Los ácidos nafténicos fueron fraccionados, teniendo en cuenta la solubilidad de sus respectivas sales usando la metodología descrita en el Capítulo 3, para determinar la relación molar entre la Fracción 2 y Fracción 3 de cada crudo y corte de destilación.

Los ácidos nafténicos extraídos fueron caracterizados usando Análisis Elemental (AE), Espectroscopia de Masas (EM) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN), con el fin de determinar los parámetros estructurales característicos. Los ácidos nafténicos extraídos fueron disueltos en aceite mineral y se evaluó su reactividad en la reacción de corrosión del acero AISI 1005 a 350°C y 12 horas de reacción. Posteriormente, la información de la caracterización de los ácidos nafténicos fue correlacionada, mediante Regresión Múltiple Lineal, con la reactividad de la respectiva muestra.

Finalmente, una correlación para predecir la corrosividad de los ácidos nafténicos, a partir de parámetros estructurales, fue propuesta y evaluada estadísticamente.

Introducción

En el Capítulo 3, se evaluó el efecto de la relación molar de la Fracción 2 y la Fracción 3 sobre la reactividad de los ácidos nafténicos. Se determinó mediante

caracterización estructural que existen diferencias significativas en los parámetros estructurales de la Fracción 2 y la Fracción 3, para una mezcla comercial de ácidos nafténicos y se determinó un modelo cinético para describir la velocidad de la reacción de corrosión a partir de la concentración molar de cada fracción. Sin embargo, el efecto de la variación de los parámetros estructurales y propiedades fisicoquímicas de los ácidos nafténicos sobre la reactividad en la reacción de corrosión no fue estudiada en el Capítulo 3, y por lo tanto se abordó en el presente capítulo, partiendo de la caracterización de los ácidos nafténicos.

El objetivo de este capítulo fue determinar el efecto de algunos parámetros estructurales promedio de los ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación en la reacción de corrosión de un acero AISI 1005.

4.1 Materiales

Se usaron cupones rectangulares de acero al carbono AISI 1005 con dimensiones de 30.65 mm de longitud, 17.85 mm de ancho, y 2.93 mm de espesor para los ensayos de reactividad. La composición química de los cupones se presentó en el Capítulo 2.

Para el desarrollo de este estudio se obtuvieron muestras de crudos y cortes de destilación, que fueron suministradas por el Instituto Colombiano del Petróleo, ECOPETROL. En la Tabla 13 se especifican los nombres de cada muestra, su temperatura de destilación y su contenido de ácidos nafténicos y compuestos de azufre.

Cuatro muestras adicionales, sin identificar, fueron obtenidas para la etapa de validación del modelo de predicción de la reactividad de los ácidos nafténicos. La extracción, caracterización y estudio de reactividad de los ácidos nafténicos se realizó a las muestras de validación y a las muestras reportadas en la Tabla 13.

Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas de las muestras de crudos y cortes de destilación.

Tipo de muestra	Código	Rango de Ebullición °C	Densidad API	TAN mgKOH/g	%SUL w.%
Crudo	C1	N.A	12.3	6.72	1.51
	C2		20.8	2.31	1.06
	C3		23.8	1.99	0.83
	C4		18.6	2.24	1.89
Keroseno	K1	199 – 249 °C	40.2	1.27	0.09
	K2		37.6	0.28	0.46
	K3		39.9	0.53	0.05
ACPM Liviano	ACL1	250 – 315 °C	33.6	2.57	1.40
	ACL2		31.9	0.99	0.36
	ACL3		30.5	0.93	0.61
ACPM Pesado	ACP1	315 – 370 °C	22.1	3.57	0.92
	ACP2		21.3	2.75	0.86
	ACP3		20.8	2.83	0.73
Crudo Reducido	CR1	+ 370 °C	14.8	1.83	1.26
	CR2		11.3	1.74	2.57
	CR3		17.3	2.01	1.03

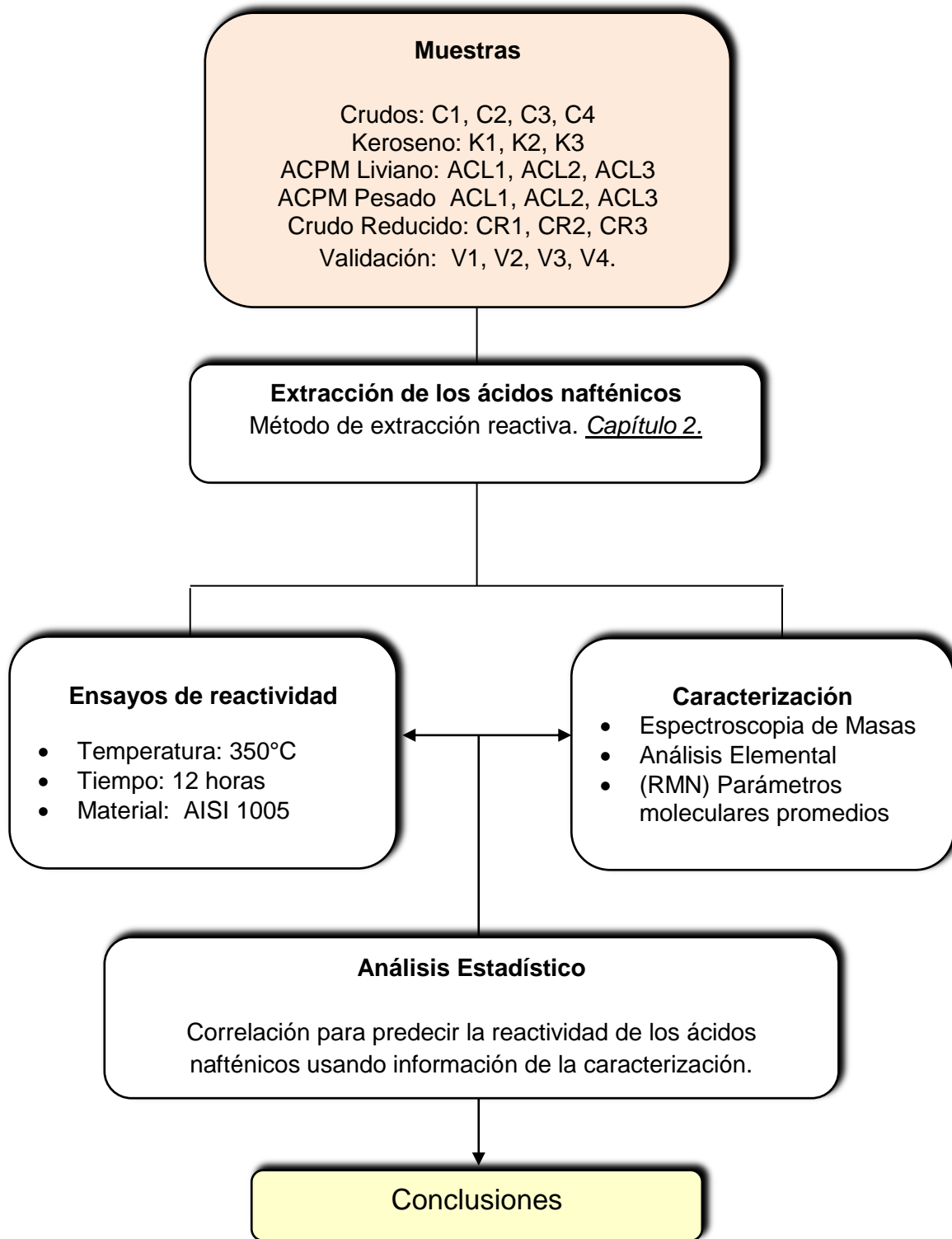
4.2 Metodología Experimental

En la Figura 25 se describe un esquema general de la metodología utilizada en la evaluación del efecto de parámetros estructurales de los ácidos nafténicos en la reacción de corrosión de un acero al carbono.

4.2.1 Caracterización de los ácidos nafténicos.

Las muestras de ácidos nafténicos fueron caracterizadas con el fin de determinar parámetros estructurales que pudieran ser relacionados con la reactividad.

Figura 25. Esquema general de la metodología propuesta para el Capítulo 4.



4.2.1.1 Caracterización elemental

Se realizó el análisis elemental (C, H) de los ácidos nafténicos usando un analizador THERMO SCIENTIFIC. Se determinó la relación C/H para cada muestra de ácidos nafténicos.

4.2.1.2 Mediciones de RMN-¹H y RMN-¹³C

Los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C de los ácidos nafténicos fueron obtenidos usando un espectrómetro Bruker Avance III 400 MHz. Las muestras fueron disueltas en soluciones de 5 wt% de CDCl₃ que contenían tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Se determinaron parámetros estructurales de los ácidos nafténicos usando la metodología propuesta en el Capítulo 3.

4.2.1.3 Espectroscopia de Masas (EM)

Experimentos de espectroscopia de masas (EM) fueron desarrollados usando un Espectrómetro Thermo Finnigan, con Ionización por Electrospray ESI. La concentración de la muestra fue de 1-2 mg de ácidos nafténicos extraídos en 2 ml solvente (tolueno). El flujo de la muestra fue de 4 µL – 6 µL/min, y el rango de barrido fue entre 180 – 2000 m/z. El peso molecular promedio de la mezcla de ácidos nafténicos correspondientes a cada muestra se determinó a partir del procedimiento descrito en el Capítulo 3.

4.2.2 Estudio de la reactividad de los ácidos nafténicos

Los ácidos nafténicos extraídos fueron disueltos en aceite mineral blanco de alta pureza, para el estudio de reactividad. La caracterización del aceite de alta pureza usado para disolver los ácidos nafténicos se presentó en el Capítulo 2. La acidez de la solución resultante fue medida de acuerdo con la norma ASTM D664 [37]. Los ensayos de reactividad se realizaron a 350°C, presión inicial de 100 psia, y

tiempo de reacción de 12 horas, condiciones establecidas para evitar la descarboxilación térmica de los ácidos nafténicos. La reactividad se midió como la pérdida de masa del cupón por mol de ácidos nafténicos, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$R = \frac{\Delta W}{TAN_{AA} * W_s} * 56000 \quad \text{Ecuación 37}$$

Donde R , (g/mol), son los gramos de hierro consumidos por cada mol de ácidos nafténicos. ΔW , (g), es la pérdida en peso del cupón después de los ensayos de reactividad. TAN_{AA} , ($mgKOH/g$), es el Número Total Ácido del aceite acidificado y W_s , (g), es el peso de la solución de aceite acidificado.

4.2.3 Análisis Estadístico

La correlación estadística entre las propiedades y parámetros estructurales de los ácidos nafténicos con la reactividad se realizó usando Regresión Múltiple Lineal. La calidad del modelo estadístico se evaluó a partir del %RMSEC y %RMSEV, usando las Ecuaciones (16), (17) y (18), presentadas en el Capítulo 3.

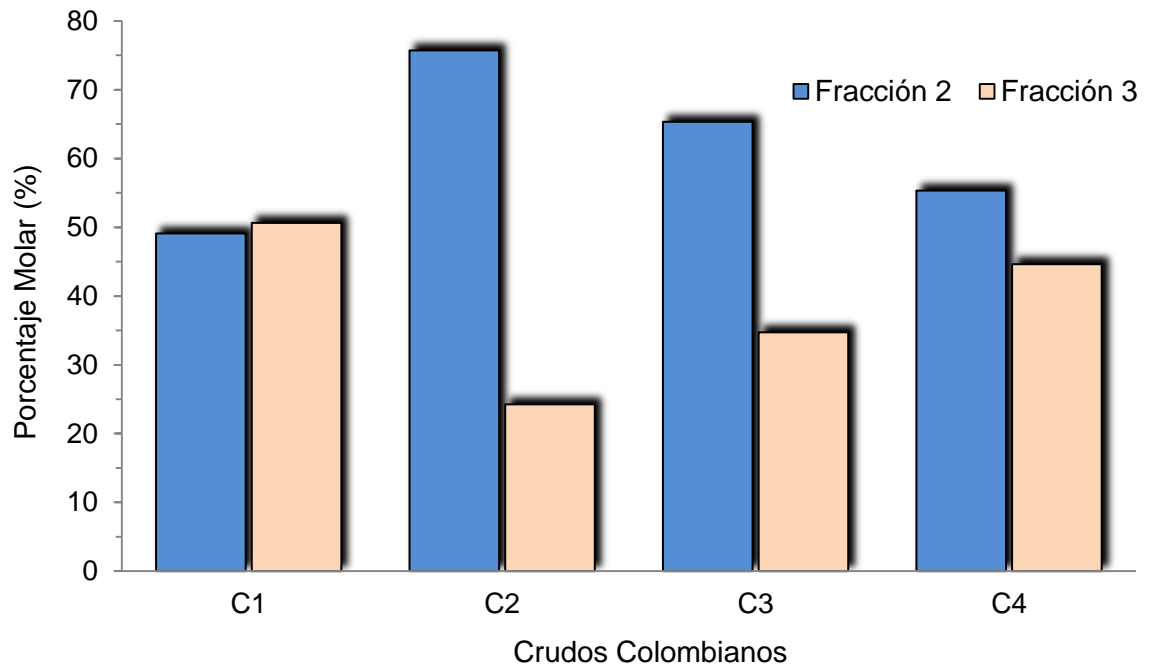
4.3 Resultados Experimentales

Para cada muestra de ácidos nafténicos extraídos de crudos y cortes de destilación se determinó la relación molar entre la Fracción 2 y la Fracción 3. Esta información junto con los parámetros estructurales característicos fue relacionada con la reactividad de los ácidos nafténicos en la reacción de corrosión de un acero AISI 1005.

4.3.1 Extracción y fraccionamiento de los ácidos nafténicos

En la Figura 26 se presenta el Porcentaje Molar de las fracciones obtenidas para cada muestra de ácidos nafténicos de los crudos colombianos usados en esta investigación.

Figura 26. Relación molar de los ácidos nafténicos extraídos de crudos colombianos.

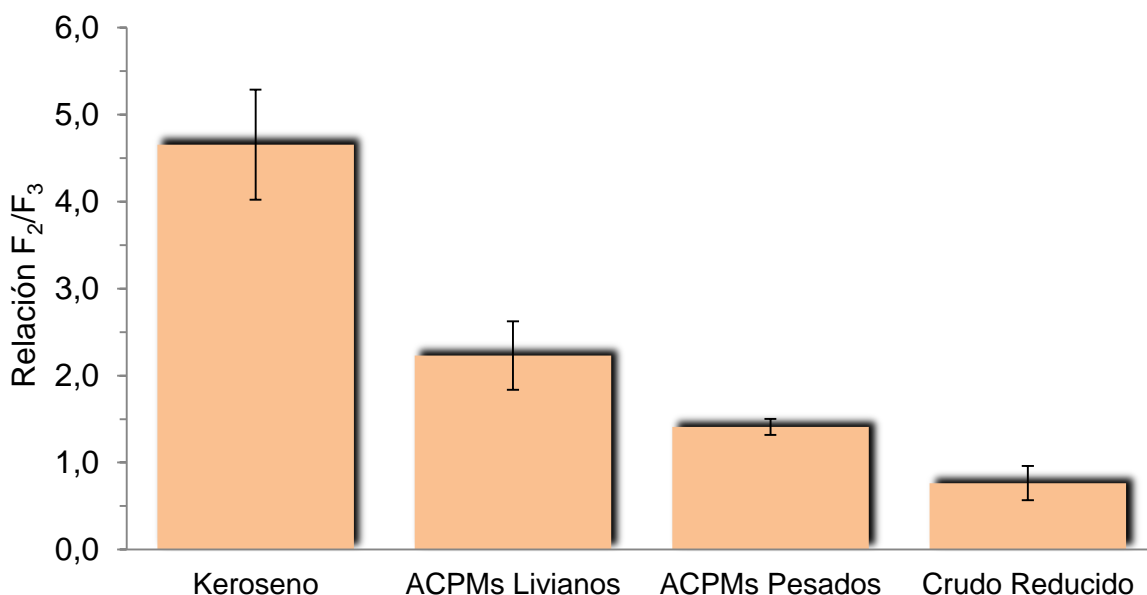


Los resultados muestran que existen diferencias significativas en la proporción molar de la Fracción 2 y la Fracción 3 en los crudos; lo cual indica que esta relación puede ser usada como un parámetro de caracterización para los ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación. A partir de las Ecuaciones (37) y (38) se define la Relación Molar de la Fracción 2 y la Fracción 3, usando la Ecuación (38).

$$F_2/F_3 = \frac{\%M_{F2}}{\%M_{F3}} \quad \text{Ecuación 38}$$

En la Figura 27 se presenta el promedio y la desviación estándar de la relación molar de la Fracción 2 y la Fracción 3, F_2/F_3 , de los ácidos nafténicos de las tres muestras de cada corte de destilación.

Figura 27. Relación molar de los ácidos nafténicos extraídos de cortes de destilación.

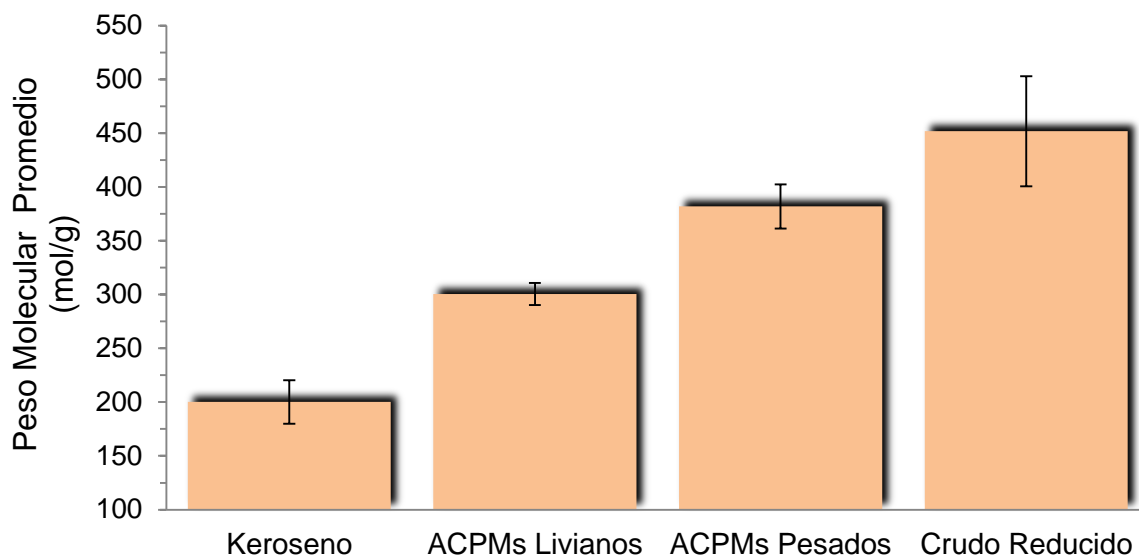


Los resultados muestran que la relación molar de las dos fracciones separadas teniendo en cuenta la solubilidad de las sales de naftenato, se reduce en cada corte de destilación, desde el corte más liviano (Keroseno) hasta el corte más pesado (Crudo Reducido). La desviación de las tres muestras de cada corte indica que estadísticamente hay diferencias significativas entre el valor promedio de la Relación F_2/F_3 de todos los cortes.

4.3.2 Caracterización de los ácidos nafténicos

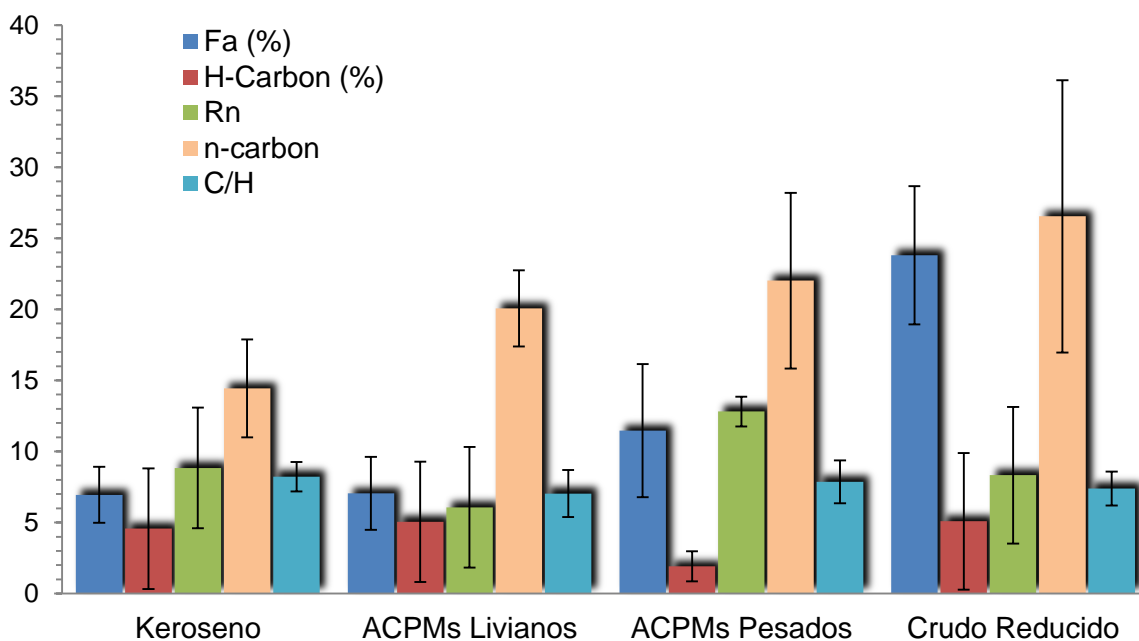
Los parámetros estructurales de las muestras de ácidos nafténicos y sus respectivas fracciones fueron calculados usando los procedimientos descritos en el Capítulo 2. El peso molecular promedio de los ácidos nafténicos de cada corte de destilación se presenta en la Figura 28, en donde se observa un incremento directamente proporcional del peso molecular con la temperatura de ebullición del corte. La desviación estándar del promedio de los pesos moleculares de las tres muestras de cada corte indica que hay diferencias estadísticamente significativas entre las muestras.

Figura 28. Peso molecular de los ácidos nafténicos extraídos de cortes de destilación.



En la Figura 29 se presenta el promedio de los parámetros estructurales determinados para cada corte de destilación.

Figura 29. Parámetros estructurales promedio de los ácidos nafténicos extraídos de cortes de destilación.



En la figura anterior se evidencia una tendencia de aumento del Número de anillos nafténicos (R_N) y del Porcentaje de aromáticos, desde cortes livianos a cortes pesados. Sin embargo, la desviación estándar de estas propiedades entre los diferentes cortes se solapa, indicando que estadísticamente no hay diferencias significativas. Los demás parámetros no presentan una tendencia de incremento o disminución entre cortes de destilación. Por esta razón, se puede afirmar a partir de los resultados obtenidos, que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores de estos parámetros estructurales promedio para los diferentes cortes de destilación. En la Tabla 14 se describen los parámetros determinados para las cuatros muestras de validación externa.

Tabla 14. Parámetros estructurales de los ácidos nafténicos extraídos de las muestras de validación.

Parámetro	V1	V2	V3	V4
C/H	8,13	7,78	6,25	6,48
F2/F3	3,55	1,24	4,77	1,75
M_w	191,52	341,29	184,69	338,41
f_a (%)	12,91	15,21	5,15	8,28
n_{carbon}	12,46	20,15	13,09	19,99
R_N	6,29	12,76	9,25	14,63
H_{carb} (%)	9,01	2,96	0,99	8,57

A partir del peso molecular promedio de las muestras de validación, se puede inferir que dos muestras, V1 y V3, pueden corresponder a Kerosenos y las muestras, V2 y V4, pueden corresponder a ACPMs Livianos de crudos.

4.4 Análisis estadístico

Se utilizó un software de análisis estadístico para encontrar el mejor modelo de predicción de la reactividad de los ácidos nafténicos a partir de la información de seis parámetros estructurales. En la Tabla 15 se presenta el rango de variación de las variables usadas en el modelo de predicción.

Tabla 15. Rango de variación de las variables usadas en la determinación del modelo estadístico.

Parámetro	Nomenclatura	Mínimo	Máximo	Promedio
C/H	A	6.01	9.39	7.61
F_2/F_3	B	0.54	5.31	2.15
M_w	C	179.97	510.12	340.29
f_a (%)	D	4.20	28.82	15.05
n_{carbon}	E	11.83	37.53	21.41
R_N	F	3.31	15.26	9.84
H_{carb} (%)	G	0.31	9.90	4.42

El Software estadístico realizó la combinación de todas las variables para correlaciones con diferente número de coeficientes. Se ajustaron 127 modelos que fueron organizados teniendo en cuenta el R^2 ajustado. El R^2 ajustado es un parámetro estadístico que no garantiza la calidad de predicción de un modelo para puntos intermedios. En este estudio, varios modelos presentan valores de R^2 mayores a 0.94 y con diferencias entre ellos menores al 5%. Por esta razón, se seleccionaron los seis modelos con mayor R^2 ajustado con el fin de calcular otros parámetros estadísticos que garanticen la selección del mejor modelo de predicción. Se calcularon los valores de %RMSE de calibración (%RMSEP) y predicción (%RMSEV), y se utilizó validación cruzada “*Leave One Out*” para determinar el valor $CV-q^2$, para todos los modelos. Los Parámetros estadísticos calculados para los seis modelos son presentados en la Tabla 16.

Tabla 16. Parámetros estadísticos para diferentes combinaciones de variables en la selección del modelo estadístico de predicción.

Factores	R^2 ajustado	$CV-q^2$	%RMSEP	%RMSEV
BCD	95.09	0.93	12.46	10.18
BCDG	94.84	0.90	11.31	4835
BC	94.79	0.94	10.33	9.72
ABCD	94.78	0.92	10.21	38.09
BCDE	94.75	0.90	12.28	36.71
ABC	94.45	0.93	12.46	10.18

El modelo que utiliza como variables la relación molar entre las fracciones de ácidos solubles a pH 7 y pH1 (F_2/F_3), y el Peso Molecular Promedio de los ácidos nafténicos presentó los mejores parámetros estadísticos de predicción [1,2]. Valores de %RMSE menores a 10% indican una alta calidad en la predicción de la reactividad de los ácidos nafténicos. La correlación de predicción de los ácidos nafténicos se presenta en la Ecuación (39):

$$R = 1.7889 + 0.1943 * B - 0.0032 * C \quad \text{Ecuación 39}$$

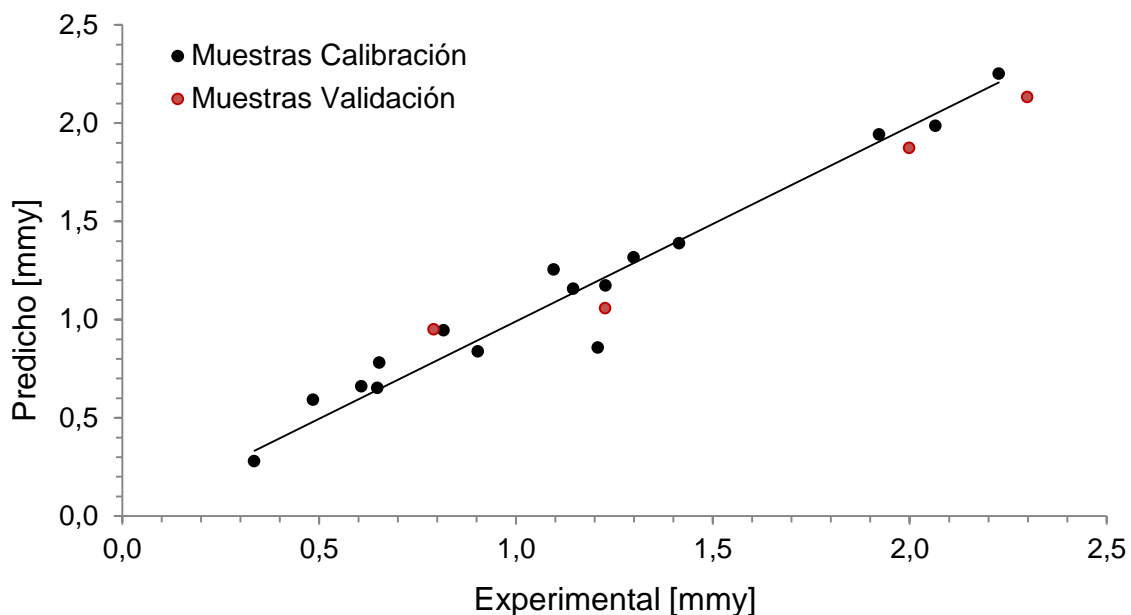
Donde, R (g/mol), es la reactividad de los ácidos nafténicos de los crudos y cortes de destilación. B es la relación molar entre los ácidos nafténicos solubles a pH 7 y pH 1, F_2/F_3 . C (g/mol), es el peso molecular de los ácidos nafténicos. Reemplazando los parámetros descritos en la Tabla 15, en la Ecuación (39), obtenemos la Ecuación (40).

$$R = 1.7889 + 0.1943 * F1/F2 - 0.0032 * Mw \quad \text{Ecuación 40}$$

La expresión anterior indica que la reactividad se incrementa con el incremento de la relación molar, F_2/F_3 , que está relacionado con una mayor cantidad de ácidos solubles a pH 7, los cuales han demostrado ser más corrosivos. Por otra parte, el efecto del peso molecular de los ácidos nafténicos ha sido estudiado por otros investigadores [3-5]. Se ha demostrado que los ácidos nafténicos de mayor peso molecular son menos corrosivos, debido a efectos estéricos que reducen la velocidad de difusión, adsorción y desorción, durante la reacción de corrosión.

La Figura 30 contiene el gráfico de valores predichos y observados para el modelo de corrosión propuesto. Los resultados muestran una baja dispersión entre los valores Experimentales y Predichos, indicando una buena calidad en la predicción de la corrosión. Esto es confirmado con los parámetros estadísticos que se presentaron en la Tabla 16.

Figura 30. Valores Predichos y Experimentales para el modelo estadístico de predicción de la corrosión, mmy.



CONCLUSIONES

La Relación Molar, F_2/F_3 , y el Peso Molecular Promedio, M_w , son los parámetros, que tienen influencia estadísticamente significativa sobre la reactividad de los ácidos nafténicos. Parámetros estructurales como $F_a(\%)$, H – Carbon, R_N , n – carbon y C/H no muestran una tendencia de incremento o reducción entre los diferentes tipos de cortes de destilación. Otros investigadores ya habían estudiado la influencia de la estructura molecular de los ácidos nafténicos en la reacción de corrosión usando moléculas modelo [4,5]. Sin embargo, no se ha encontrado reportes en la revisión bibliográfica que relacionen parámetros estructurales de ácidos nafténicos extraídos de crudos y cortes de destilación con la corrosión de los materiales. Los resultados confirman que existe una relación inversamente proporcional entre el peso molecular de los ácidos nafténicos y su reactividad en la reacción de corrosión del acero AISI 1005. Los resultados evidencian una reducción de la relación F_2/F_3 desde cortes más livianos hacia cortes más pesados.

Referencias

1. Jago, G, etal. Calibration and performance evaluation of the STICS crop model for simulating. *Field Crops Res*, (151), pp. 65-77, 2013.
2. Otto, M. *Chemometrics. Statistics and computers, application in analytical chemistry*. New York : Willey-VCH, 1999.
3. Dettman, Heather; LUO, Jingli. The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation. *CORROSION*, 2010.
4. Yopez, Omar. On the chemical reaction between carboxylic acids and iron including the special case for naphthenic acid. *FUEL*, (86), pp. 1162-1168, 2007.
5. Messer, Berry, et al. New Theory for Naphthenic Acid Corrosivity of Athabasca Oilsands Crudes. *CORROSION*, 04634 2004.

5. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA LA PREDICCIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE CRUDOS

Resumen

En este capítulo se evaluaron diferentes alternativas para la predicción de la corrosividad de crudos que pueden ser aplicadas a corto y mediano plazo en las refinerías.

En la Sección 5.1 se correlacionó la información de la caracterización de 27 crudos colombianos y sus respectivos cortes de destilación, con la velocidad de corrosión del acero al carbono AISI 1005. Los ensayos de corrosión se realizaron en una autoclave construida en Hastelloy C276 a 350°C y 12 horas de reacción. Se obtuvo una correlación con un $R^2_{adj} > 98\%$ usando regresión múltiple lineal. Todas las variables usadas en el modelo estadístico son reportadas en los ASSAYS de los crudos y pueden ser fácilmente calculadas para mezclas a través de reglas de masa.

En la Sección 5.2 se tomaron los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protones, RMN- ^1H , de 44 muestras de crudos colombianos, y se correlacionó esta información mediante métodos quimiométricos, usando regresión por Mínimos Cuadrados Parciales, con la velocidad de corrosión de un acero al carbono AISI 1005. Los ensayos de corrosividad de los crudos se realizaron a 350°C y 12 horas de reacción. Se usaron 40 muestras para la calibración del modelo estadístico de predicción y 4 muestras para la validación externa. Los parámetros estadísticos mostraron que el modelo quimiométrico posee mejor calidad en la predicción de la velocidad de corrosión que un modelo estadístico que solo tiene en cuenta la concentración de las especies corrosivas en el crudo.

En la Sección 5.3 se realizó la simulación del efecto de la temperatura y la presión de la línea de transferencia, en la variación del TAN de los crudos, usando el software de simulación ASPEN HYSYS. En ASPEN HYSYS se generaron 42 compuestos hipotéticos para representar los ácidos nafténicos de diferentes crudos. La concentración molar de cada uno de los compuestos hipotéticos se determinó a partir de la caracterización de los crudos y sus cortes de destilación. Usando el simulador de procesos se realizó un diseño de experimentos para determinar la acidez de la fase líquida durante la evaporación de los crudos, a partir de la temperatura y la presión de la línea de transferencia, y el contenido de ácidos nafténicos en el crudo y sus respectivos cortes de destilación. Los resultados obtenidos en este capítulo son herramientas que pueden ser usadas por la industria del petróleo para el mejoramiento del control de la corrosión en refinerías.

Introducción

Los resultados obtenidos en los capítulos previos indicaron que las características estructurales de los ácidos nafténicos tienen una influencia significativa sobre la reactividad en la reacción de corrosión. A pesar de la relevancia de los resultados obtenidos para entender la cinética de la reacción de corrosión por ácidos nafténicos, la predicción de la corrosión a partir de un complejo proceso de extracción y caracterización de ácidos nafténicos no está acorde con la necesidad de la industria del petróleo de predecir la corrosividad de mezclas de crudos en las unidades de destilación. En la refinería, la composición de los crudos que conforman las dietas que ingresan a las unidades de destilación varía diariamente, dependiendo de factores tales como: el inventario de crudos, la demanda de productos de la refinería, restricciones operacionales y el precio de los crudos, entre otros. Por esta razón, es necesario como aporte de este proyecto, proponer alternativas para la predicción de la corrosión con una viabilidad de aplicación a corto y mediano plazo, como un aporte significativo a la Industrial del Petróleo Colombiana.

5.1 Correlación estadística para predicción de la corrosividad de crudos

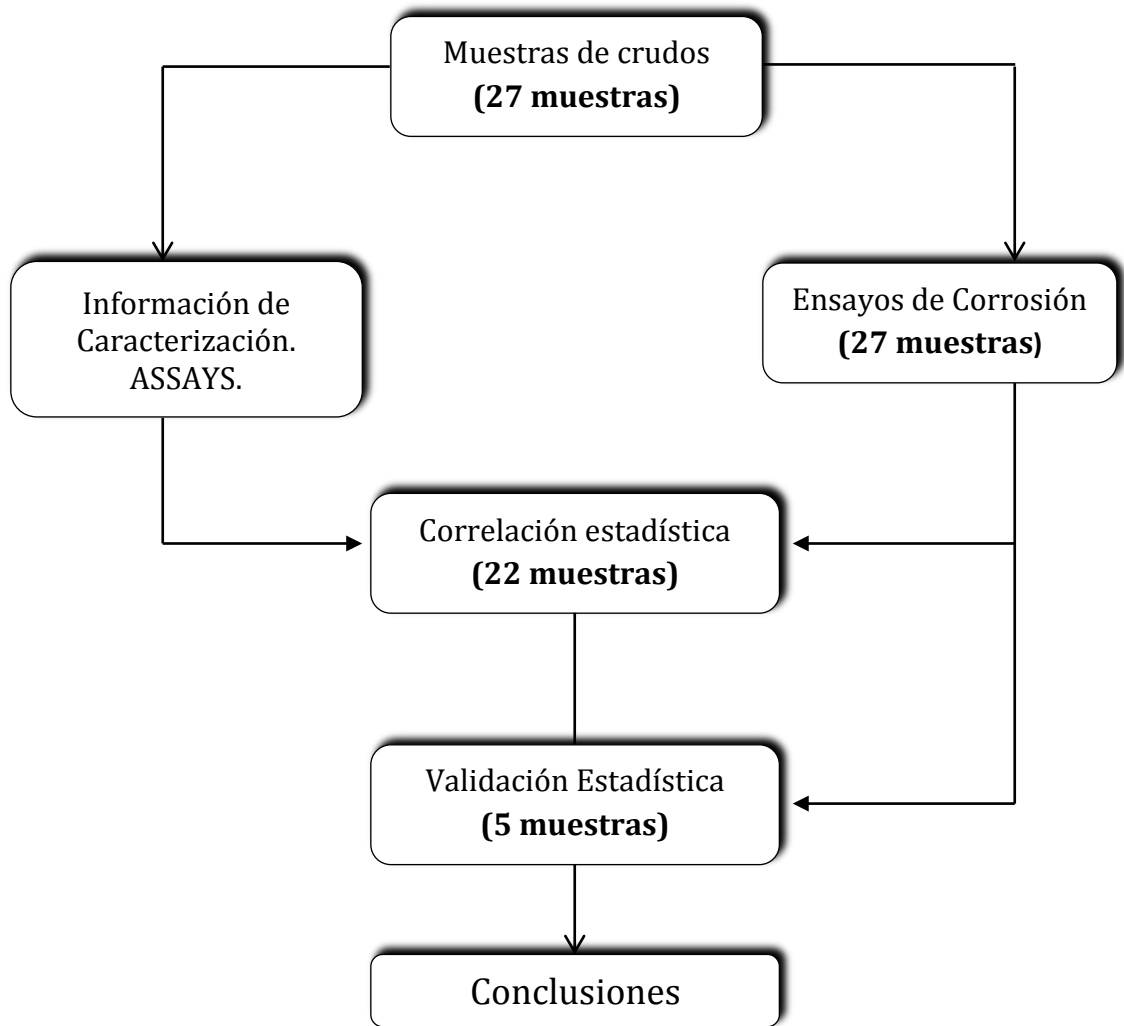
Las refinerías poseen información de la caracterización fisicoquímica de los crudos que ingresan a sus unidades de procesamiento de crudos. Esta caracterización incluye información del contenido de ácidos nafténicos y compuestos de azufre en el crudo y sus respectivos cortes de destilación. Aunque dos crudos contengan la misma concentración de ácidos nafténicos o compuestos de azufre, la distribución de estas especies corrosivas en los diferentes cortes de destilación no es la misma. Teniendo en cuenta el efecto de la estructura molecular de los compuestos corrosivos en la reacción de corrosión, es posible que existan diferencias significativas en la corrosividad de los compuestos corrosivos presentes en cada corte de destilación. La utilización de esta información permitiría obtener correlaciones de predicción que se ajusten a la necesidad de la industria. Debido a alto número de variables involucradas en el fenómeno de corrosión por ácidos nafténicos y compuestos de azufre, el desarrollo de modelos teóricos para la predicción de la corrosividad de crudos no proporciona resultados satisfactorios. El uso de modelos estadísticos permite establecer correlaciones para describir procesos complejos y para predecir propiedades o tendencias basadas en un alto número de variables.

Modelos estadísticos lineales son ampliamente usados en herramientas de optimización, porque reducen el tiempo de computación, permitiendo el mejoramiento del tiempo de respuesta. El objetivo de este estudio fue entonces desarrollar una correlación experimental para predecir la corrosividad de crudos, basada en la información de la caracterización, tal como: la distribución de los ácidos nafténicos y compuestos de azufre en los cortes de destilación. Esta información provee un mejor entendimiento de la naturaleza química de las especies corrosivas, proporcionando una mejor correlación que aquellas usadas en la industria del petróleo que solo tienen en cuenta la concentración de los ácidos nafténicos y compuestos de azufre

5.1.1 Metodología Experimental

En la Figura 31 se presenta un esquema general de la metodología utilizada en este capítulo.

Figura 31. Metodología general para el estudio de la correlación estadística para predicción de la corrosividad de crudos basada en información de los ASSAYS.



5.1.1.1 Materiales

Se usaron cupones rectangulares de acero al carbono AISI 1005 en los ensayos de corrosión. La composición química y las dimensiones de los cupones fueron

reportadas en el Capítulo 2. Los ensayos de corrosión fueron realizados con 27 muestras de crudos Colombianos. En la Tabla 17 se observa que entre las muestras usadas se encuentran crudos pesados, livianos, de baja y alta acidez, dulces y agrios.

Tabla 17. Rango de variación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos.

Propiedad	Min	Max	Promedio
API (Densidad API)	12.4	44.6	22.81
TAN (Número Total Ácido)	0.00	6.84	3.21
%SUL(Contenido de Azufre, wt%)	0.062	2.24	1.09

Esta heterogeneidad entre las muestras de crudo garantiza un mayor rango de aplicabilidad de las correlaciones propuestas.

5.1.1.2 Ensayos de Corrosión

Los ensayos de corrosión fueron realizados por el método de inmersión en una autoclave construida en Hastelloy C276, operando a 350 °C y un tiempo de duración del ensayo de 12 h. Antes de cada ensayo, la superficie de todos los cupones fue pulida con papel lija 1500, limpiada y desengrasada en acetona. Después de cada ensayo, los cupones fueron limpiados ultrasónicamente con acetona y posteriormente los productos de corrosión de la superficie del cupón fueron tratados con una mezcla de 3.5 g de Hexametilentetramina en 500 ml de ácido clorhídrico al 37 wt%, aforado con agua destilada hasta obtener 1000 ml de solución, Norma ASTM G-1 [51].

La velocidad de corrosión (CR) fue determinada por pérdida de masa y fue expresada en milímetros por año, *mm/y*, usando la Ecuación (41).

$$CR = \frac{K * \Delta w}{A * T * D} \quad \text{Ecuación 41}$$

Donde K es una constante para expresar la velocidad de corrosión en mmy , 8.75×10^4 . Δw (g), corresponde a la diferencia de peso de los cupones antes y después del ensayo de corrosión. T , (h), es el tiempo de duración del ensayo y D (g/cm^3) es la densidad del acero. Se utilizaron tres cupones en cada ensayo de corrosión y se calculó el valor promedio de la velocidad de corrosión. Aleatoriamente, tres replicas, de los ensayos de corrosión fueron realizados para determinar la desviación estándar de los ensayos, la cual fue de 0.0419 mmy . Microscopia Electrónica de Barrido, SEM, y Espectroscopia de Energía Dispersa, EDS, fueron utilizadas para validar la metodología de decapado de los cupones después de los ensayos de corrosión.

5.1.1.3 Análisis estadístico

Usando la información de los ensayos de corrosión y las propiedades fisicoquímicas de los crudos, dos correlaciones estadísticas fueron propuestas. La Correlación (1), relaciona la velocidad de corrosión con el TAN y el contenido de azufre, %SUL. En la Correlación (2), variables relacionadas con la distribución de los ácidos nafténicos y compuestos de azufre en el crudo y sus cortes de destilación fueron correlacionadas con la velocidad de corrosión del respectivo crudo. El análisis estadístico fue desarrollado usando un software comercial. En la Tabla 18, se muestran los rangos de ebullición de los cortes de destilación de los ASSAYS de crudos realizados por el Instituto Colombiano del Petróleo.

Tabla 18. Rango de ebullición para cada corte de destilación

Cortes de destilación (i)	Rango de Ebullición (°C)
1	15-199
2	199-249
3	249-315
4	315-371
5	+ 371

La distribución de los ácidos nafténicos en los cortes de destilación fue determinada a partir de la Ecuación (42).

$$AN_{(i)} = \frac{TAN_{(i)} * \%WC_{(i)}}{56} \quad \text{Ecuación 42}$$

Para $i = 1, 2, 3, 4, 5$

Donde $AN_{(i)}$ son los milimoles de ácidos nafténicos contenidos en cada corte de destilación por cada 100 gramos de crudo. TAN (mgKOH/g), es el Número Total Ácido del respectivo corte de destilación, y %WC es el porcentaje en peso de cada corte de destilación (i). El contenido de azufre en los cortes de destilación de cada crudo fue calculado con la Ecuación (43).

$$gSUL_{(i)} = \frac{\%SUL_{(i)} * \%WC_{(i)}}{100} \quad \text{Ecuación 43}$$

Para $i = 1, 2, 3, 4, 5$

Donde, gSUL (g), es el contenido de azufre en los cortes de destilación por cada 100 gramos de crudo. Una variable adicional, TAN_{CAL} , que representa la acidez de los crudos calculada a partir de la acidez de cada corte de destilación que lo conforma fue calculada con la Ecuación (44).

$$TAN_{CAL} = \frac{\sum_{i=1}^8 TAN_i * \%WC}{100} \quad \text{Ecuación 4xxx4}$$

Donde TAN_i es la acidez de cada uno de los corte de destilación. TAN_{CAL} puede ser asociado con la fracción de ácidos nafténicos que no es térmicamente descompuesto a la temperatura de la líneas de transferencia, y por lo tanto puede ser considerado como la fracción reactiva de los ácidos nafténicos. La densidad API para cada crudo fue también asociado como una variable para el desarrollo de la Correlación (2). En la Tabla 19 se describen las variables usadas en la Correlación (1) y la Correlación (2).

Tabla 19. Rango de variación de las variables usadas en la Correlación (1) y la Correlación (2)

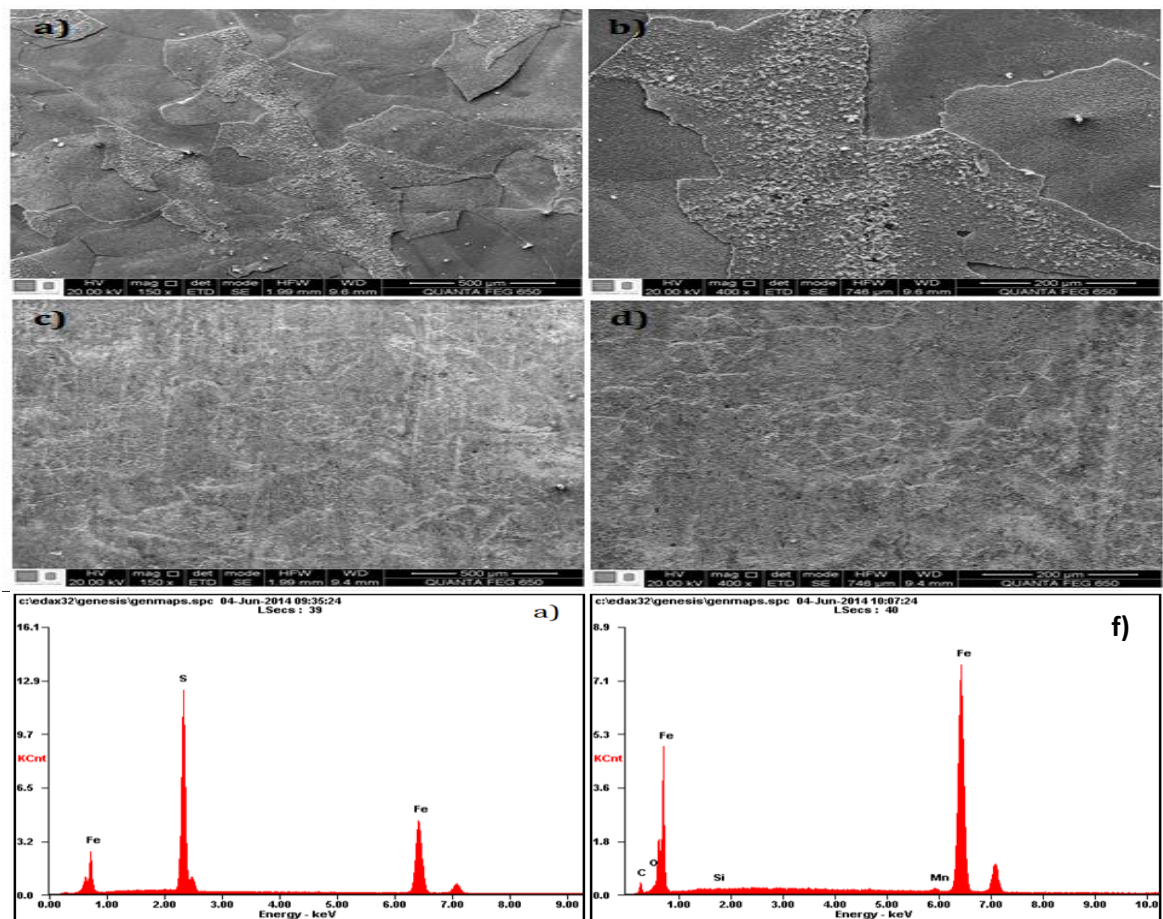
Variable	Min	Max	Promedio	Correlación (1)	Correlación (2)
TAN	0.00	6.84	3.36	√	√
%SUL	0.06	2.24	1.12	√	√
TAN _{CAL}	0.00	4.67	2.41		√
API	12.40	44.60	22.88		√
AN ₍₁₎	0.00	0.03	0.01		√
AN ₍₂₎	0.00	0.14	0.04		√
AN ₍₃₎	0.00	0.55	0.26		√
AN ₍₄₎	0.00	1.57	0.83		√
AN ₍₅₎	0.00	6.41	3.16		√
gSUL ₍₁₎	0.00	0.59	0.21		√
gSUL ₍₂₎	0.00	1.94	0.70		√
gSUL ₍₃₎	0.54	10.95	4.76		√
gSUL ₍₄₎	1.33	15.89	10.19		√
gSUL ₍₅₎	4.11	184.80	99.38		√

La información usada en las correlaciones es fácilmente encontrada en los ASSAYS de los crudos y puede ser calculada para mezclas, a partir de reglas de masa. La velocidad de corrosión de (22) muestras de crudo aleatoriamente seleccionados fueron usados para desarrollar las correlaciones de predicción. Las otras (5) muestras fueron usadas en la validación externa de las correlaciones propuestas. Para seleccionar la mejor Correlación 2, la suma de los cuadrados de predicción (PRESS) para los modelos de validación cruzada fue computada con varios números de variables. El método de validación cruzada *Leave-one-out* fue utilizado en la selección de la mejor correlación. De acuerdo con este método de validación, la mejor correlación de predicción, es aquella que tiene el mayor valor de CV-q² [1,2]. La calidad de las correlaciones fue determinada evaluando el Porcentaje del Error de la Raíz Cuadrada de la Media de Predicción (%RMSEP), Porcentaje del Error de la Raíz Cuadrada de la Media de validación (%RMSEV), el coeficiente de correlación (R² y R²_{Ajustado}) y la eficiencia de las correlaciones (EF), Ecuaciones (16), (17) y (18), presentadas en el Capítulo 3 [1,3].

5.1.2 Resultados

Las capas formadas sobre los cupones de acero fueron analizadas usando SEM combinado con EDS. Las micrografías de los productos de corrosión son mostradas en las Figuras 32a y 32b. La superficie de los cupones antes del tratamiento químico para la remoción de productos de corrosión es presentada en las Figuras 32c y 32d. Los análisis de EDS confirman la formación de una capa de Fe_xS_y sobre la superficie del cupón, Figura 32e. La eficacia del tratamiento químico en la limpieza de los productos de corrosión es evidenciada en la Figura 32f, en la cual no se observa la presencia de compuestos de azufre sobre la superficie del metal.

Figura 32. Morfología de los cupones expuestos a los ensayos de corrosión.



Se utilizó un Software estadístico comercial para determinar el mejor modelo de predicción de la corrosividad a partir del TAN y el %SUL de los crudos usando Regresión Múltiple Lineal, Correlación (1), teniendo en cuenta el mayor valor R^2 ajustado. Para las muestras usadas en este estudio, la Correlación (1) es mostrada en la Ecuación (45).

$$\mathbf{CR = 0.2195 + 0.0940 * TAN + 0.6552 * \%SUL} \quad \text{Ecuación 45}$$

Donde, CR (mmy), es la velocidad de corrosión, TAN (mgKOH/g), es el Número Total Ácido del crudo y %SUL (wt%), es el contenido de azufre en el crudo. En general, a partir de la Ecuación (45), se observa un incremento en la velocidad de corrosión con el incremento en la concentración de los compuestos corrosivos. Esta tendencia lógica ha sido aceptada y usada en la industria del petróleo, pero no puede diferenciar la corrosividad de dos crudos con el mismo TAN y %SUL, lo cual limita su utilización en las unidades de destilación, donde las mezclas de los crudos son generalmente ajustadas a valores de TAN y %SUL constantes.

La correlación estadística denominada Correlación (2), corresponde a la Ecuación (46).

$$\mathbf{CR = -0.0303 - 37.08 * AN_1 - 6.96 * AN_2 + 6.20 * AN_3 - 0.6244} \quad \text{Ecuación 46}$$

$$\mathbf{* AN_4 + 0.6926 * gSUL_5}$$

Donde, CR (mmy), es la velocidad de corrosión. AN_1, AN_2, AN_3, AN_4 son los *mmol* de ácidos nafténicos en los cortes de destilación 1, 2, 3 y 4 respectivamente. $gSUL_5 (g)$, es el contenido de azufre en el corte de destilación 5. Esta correlación propuesta usa información relacionada con la distribución de los compuestos corrosivos en los cortes de destilación. Por lo tanto, la Correlación (2), puede predecir la corrosividad de crudos aún con el mismo nivel de acidez, porque se basa indirectamente en la reactividad de los compuestos corrosivos que componen el crudo y que se distribuyen en cada corte de destilación. Los valores

de las variables para la validación externa de las correlaciones propuestas son presentados en la Tabla 20.

Tabla 20. Valores de la variables de las muestras usadas en la validación externa

Muestra	Correlación (1)		Correlación (2)				
	TAN	%SUL	AN ₁	AN ₂	AN ₃	AN ₄	gSUL ₅
Muestra 1	4.17	1.35	0.000237	0.0159	0.2274	0.9609	1.0564
Muestra 2	2.37	0.1	0.000222	0.0084	0.1141	0.5440	0.4631
Muestra 3	1.6	1.15	0.000000	0.0104	0.0688	0.1647	0.9445
Muestra 4	0.69	0.20	0.000065	0.0024	0.0333	0.1588	0.1782
Muestra 5	4.55	1.4	0.000321	0.0200	0.2415	1.0230	1.3142

Los parámetros estadísticos calculados para evaluar la calidad en la predicción de las correlaciones propuestas, son presentados en la Tabla 21. Todos los parámetros estadísticos indican que la Correlación (2), tiene mejor calidad en la predicción de la corrosión.

Tabla 21. Parámetros estadísticos de la validación de las correlaciones propuestas

Parámetro	Correlación (1)	Correlación (2)
R ²	86.96	98.49%
R ² _{Adj}	85.59	98.02%
%RMSEC	14.38	6.97
%RMSEP	14.99	7.33
CV-q ²	0.89	0.97
EF	0.87	0.97

En las Figuras 33 y 34 se presenta la relación entre los valores de velocidad de corrosión determinados experimentalmente y los predichos usando las Correlaciones (1) y (2), respectivamente. Una mayor dispersión fue observada en los datos de velocidad de corrosión en el rango de predicción y validación para la Correlación (1), indicando una menor calidad en la predicción con respecto a la Correlación (2).

Figura 33. Correlación entre los valores experimentales y predichos de velocidad de corrosión, mmy. Correlación (1)

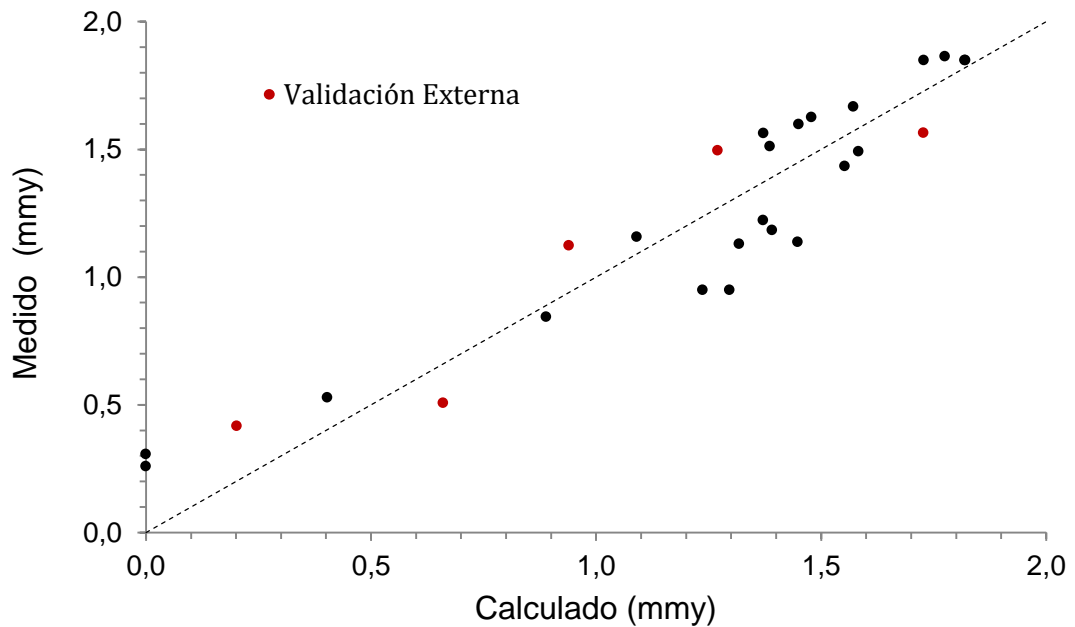
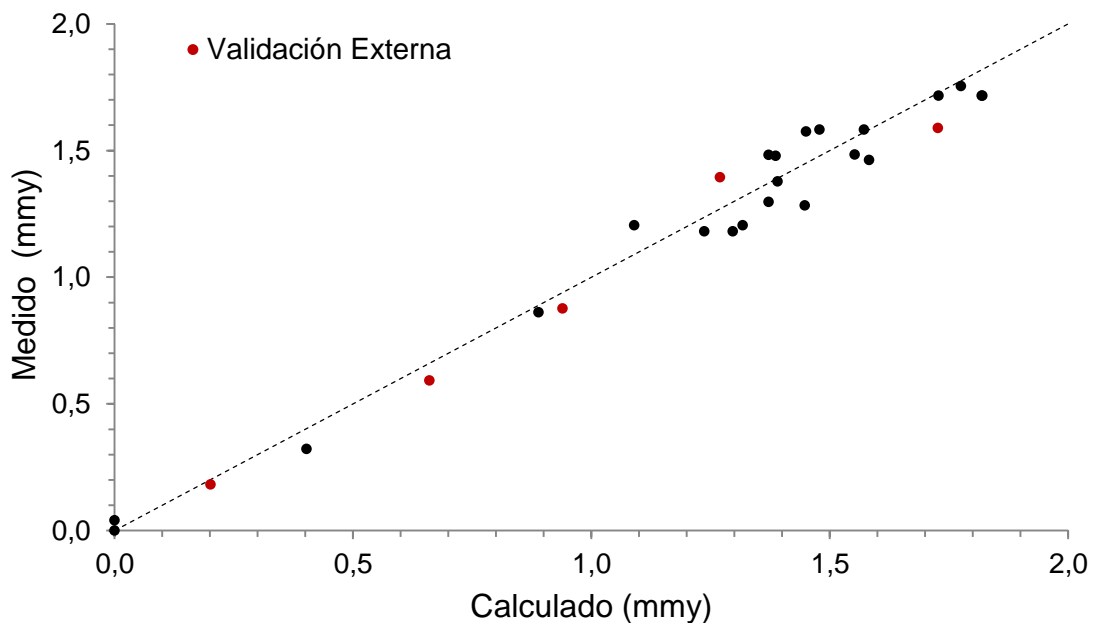


Figura 34. Correlación entre los valores experimentales y predichos de velocidad de corrosión, mmy. Correlación (2)



La Correlación (2) tiene en cuenta tendencias y observaciones reportadas en otras investigaciones [21,53,54]. El incremento de la concentración de azufre sobre la

fracción de crudo reducido tiende a aumentar la velocidad de corrosión, lo cual podría ser relacionado con la descomposición térmica de compuestos de azufre hacia H_2S , presente en los cortes más pesados, siendo la velocidad de corrosión por H_2S más alta que los demás compuestos de azufre [4]. La acidez de los cortes livianos, cortes 1 y 2, no contribuye a la magnitud de la corrosividad de la mezcla total de ácidos nafténicos a las condiciones experimentales, lo cual puede estar asociado con los procesos de evaporación de los ácidos nafténicos a las temperaturas de operación. Si se considera que las fracciones livianas de los ácidos nafténicos son evaporadas a las condiciones de operación y los ácidos nafténicos de alto peso molecular contenidos en los cortes de destilación pesados son menos corrosivos [5-7], entonces podría concluirse que los ácidos nafténicos más corrosivos se encuentran en los cortes de destilación intermedios. La Correlación (2) permite diferenciar entre la corrosividad de crudos, aun cuando el contenido total de ácidos nafténicos y compuestos de azufre sean similares. Esto es una ventaja para la industria del petróleo, teniendo en cuenta que las mezclas que ingresan diariamente a las unidades de destilación tienen unos valores establecido de TAN y $\%SUL$, pero el tipo y proporción de los crudos que conforman esas mezclas no son constantes.

5.2 Correlación para la predicción de la corrosividad de crudos usando Resonancia Magnética Nuclear y métodos quimiométricos.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear, RMN, contienen información de las características estructurales de compuestos puros y mezclas. En mezclas complejas, tales como crudos, la espectroscopia de RMN permite determinar parámetros estructurales promedios que representan su naturaleza intrínseca [8]. Métodos estadísticos han sido usados por otros investigadores, para correlacionar información de espectros de RMN con propiedades de crudos y cortes de destilación, tales como: el punto de ebullición, gravedad específica, número de octano y el contenido de Saturados, Aromáticos, Resina y Asfaltenos (análisis

SARA), para generar correlaciones quimiométricas de predicción que reduzcan el tiempo y el costo de los ensayos de laboratorio [9-11] Considerando que el espectro de RMN contiene información sobre la naturaleza estructural de los crudos y sus compuestos corrosivos, la información de los espectros de RMN de crudos puede ser correlacionada con valores de velocidad de corrosión determinadas a partir de ensayos de laboratorio o medidas directamente en las refinerías, para generar una correlación para predicción de la velocidad de corrosión de crudos a partir solo de la información de los espectros de RMN. Esta correlación de predicción puede ser más sensible a las variaciones en la composición de las mezclas que ingresan a las Unidades de Destilación de Crudos, UDC, y permitirá obtener un menor tiempo de respuesta para el control de la corrosión.

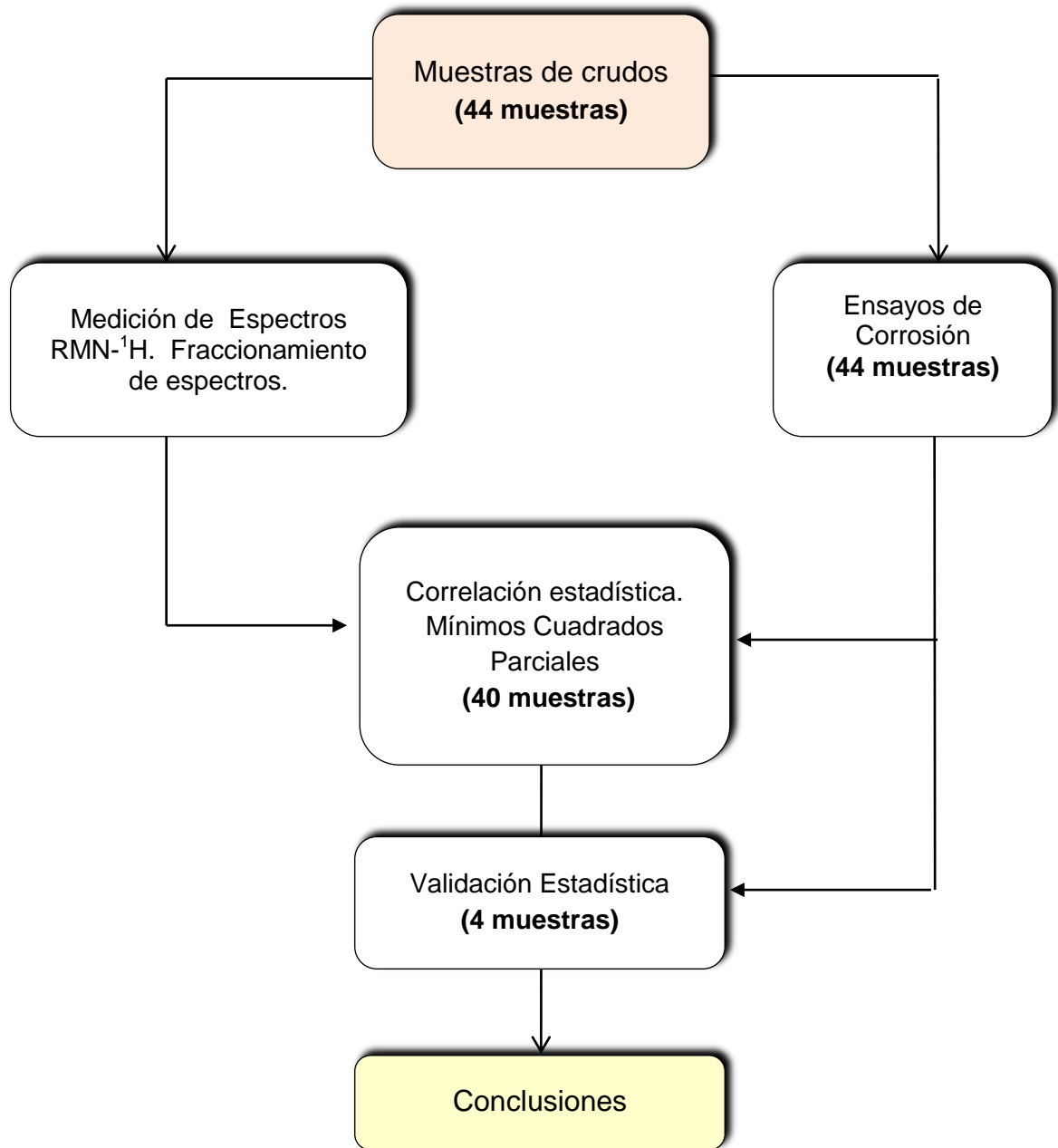
En este trabajo, un amplio rango de muestras que comprenden crudos livianos, pesados, agrios, dulces y de alta acidez, fueron usados con el fin de obtener correlaciones que se ajusten a la variabilidad de la composición de las mezclas que ingresan a la refinería.

El objetivo de este estudio fue evaluar la utilización de métodos quimiométricos para el desarrollo de herramientas para la predicción de la corrosividad de crudos. La correlación obtenida a partir de información de los espectros de RMN y métodos quimiométricos de correlación fue comparada estadísticamente con una correlación que solo tienen en cuenta el TAN y el %SUL de los crudos, la cual fue obtenida con los mismos datos experimentales

5.2.1 Metodología Experimental

Un esquema general de la metodología propuesta para el estudio de la utilización de métodos quimiométricos para la predicción de la velocidad de corrosión en crudos se presenta en la Figura 35.

Figura 35. Metodología general para el estudio de la correlación estadística para predicción de la corrosividad de crudos.



5.2.1.1 Materiales

En este estudio se utilizó acero al carbono AISI 1005. Las dimensiones de los cupones de acero y la caracterización elemental se describieron en el [capítulo 2](#). Se usaron 44 muestras de Crudos Colombianos para los ensayos de corrosión y la

construcción del modelo estadístico de predicción. El intervalo de variación de las principales propiedades fisicoquímicas de los crudos se presenta en la Tabla 22.

Tabla 22. Variación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos.

Propiedad	Mínimo	Máximo
API (Densidad API)	12.4	44.6
TAN (Número Total Ácido)	0.00	6.84
%SUL (Contenido de Azufre wt%)	0.06	2.24

La amplia heterogeneidad de las propiedades fisicoquímicas de las muestras de crudo, lleva a que los resultados puedan ser aplicados a la totalidad de los crudos procesados por la industria Colombiana.

5.2.1.2 Ensayos de Corrosión

Las condiciones experimentales de los ensayos de corrosión, el tratamiento de los cupones antes y después de cada ensayo fueron iguales a los descritos en los Capítulos 2,3 y 4.

5.2.1.3 Medición de espectros de RMN 1H

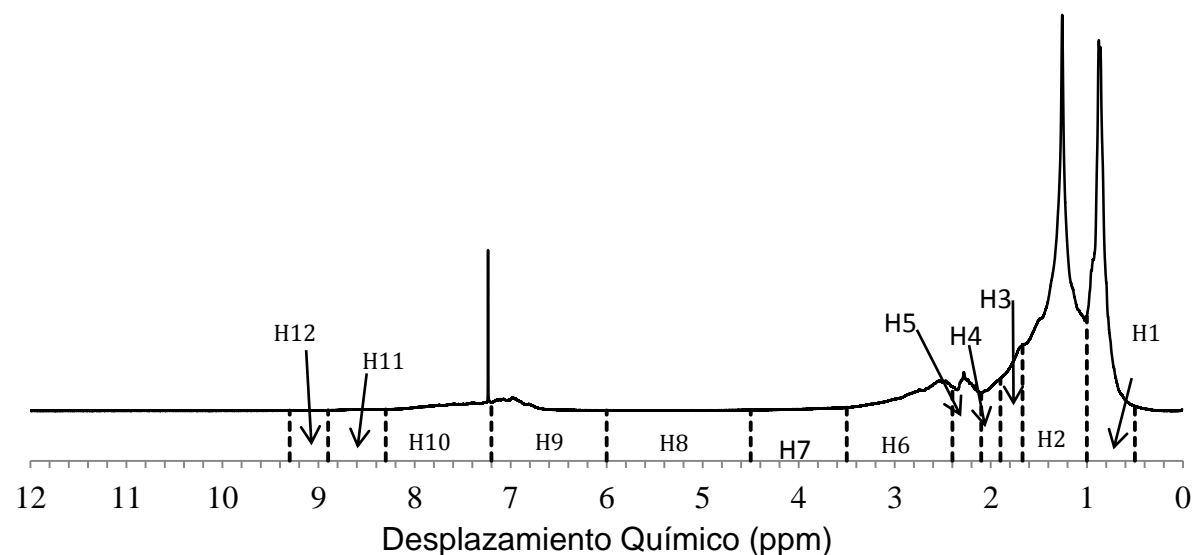
Los espectros de RMN-¹H de las muestras de crudos fueron obtenidos usando un Espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz. Las muestras de crudo fueron disueltas en una solución de CDCl₃ que contenía tetrametilsilano (TMS) como estándar de referencia. Pulsos de 30° (Bruker zg30 pulse sequence) y un tiempo de relajación de 10 s, el ancho espectral fue de 6000 Hz y el tiempo de adquisición fue de 5.45 s. La fase y la línea de base de los espectros se ajustaron y corrigieron manualmente después de usar una expansión grande del eje y. El espectro fue dividido en 12 regiones, como se presenta en la Tabla 23 y la Figura 36, basado en sugerencias reportadas por otros investigadores [3,12-15]. La integración se realizó dentro de cada uno de estos segmentos del espectro, minimizando los cambios pequeños observados de muestra a muestra. Esto se logró ajustando

cuidadosamente la señal TMS a 0 ppm y normalizando las integrales resultantes de los diferentes segmentos del espectro. Las integraciones de estas regiones del espectro fueron asociadas con la velocidad de corrosión usando Mínimos Cuadrados Parciales (PLS).

Tabla 23. Regiones de integración de los espectros de RMN ^1H de las muestras de crudo y asignaciones estructurales

Desplazamiento Químico (ppm)	Región	Tipo de hidrógeno
0.5-1.0	H1	H tipo CH_3 en sistemas alifáticos.
		H tipo CH_3 en posición γ o más a un sistema aromático.
		H tipo CH_3 en posición γ a un grupo hidroxilo.
1.0-1.7	H2	H tipo CH_2 y CH en sistemas alifáticos.
		H tipo CH_2 y CH_3 en posición β a un sistema aromático.
		H tipo CH_3 en posición β a grupo hidroxilo.
		H tipo CH_2 en posición β y γ a grupo hidroxilo.
1.7-1.9	H3	H tipo CH y CH_2 en posición β a un sistema aromático.
		H tipo CH en posición β a un grupo hidroxilo.
1.9-2.1	H4	H tipo α CH_3 en olefinas.
2.1-2.4	H5	H tipo CH_3 y CH_2 unidos a carbonos aromáticos.
2.4-3.5	H6	H tipo CH y CH_2 , en posición α a un sistema aromático.
		H tipo CH_3 en posición α a un grupo hidroxilo.
3.5-4.5	H7	H tipo CH_2 Puente.
		H tipo CH_2 en posición α a un grupo hidroxilo.
		H tipo CH en posición α a un grupo hidroxilo.
4.5-6.0	H8	H olefínicos
6.0-7.2	H9	H aromáticos enlazados a un anillo mono-aromáticos.
7.2-8.3	H10	H aromáticos enlazados a un anillo di-aromáticos.
8.3-8.9	H11	H aromáticos enlazados a un anillo tri-aromáticos.
8.9-9.3	H12	H aromáticos enlazados a un anillo tetra o poli-aromáticos.

Figura 36. Espectro de RMN-¹H de un crudo colombiano (TAN: 6.84) y la respectiva partición del espectro de acuerdo con las diferentes regiones químicas seleccionadas.



El desplazamiento químico de protones ácidos (10-12 ppm) no fue observado en los espectros de RMN-¹H, aun para crudos de alta acidez. Esto es debido a la baja abundancia de protones asociados con grupos carboxílicos. Sin embargo, en ácidos orgánicos las señales de los protones adyacentes a los grupos carboxílicos son afectados, ocurriendo un cambio en el desplazamiento químico en el espectro. Igualmente, la presencia de compuestos de azufre no es identificable por RMN ¹H, pero el contenido de azufre cambia el desplazamiento químico en los espectros de los protones más distantes. Por lo tanto, los espectros RMN-¹H contienen información sobre la concentración de las especies corrosivas y su respectiva naturaleza estructural.

5.2.2 Análisis Estadístico

La correlación entre las velocidades de corrosión obtenidas experimentalmente y los espectros de RMN-¹H de los crudos, fue determinada usando un método de regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS). A partir de las cuarenta y cuatro (44) muestras de crudos analizadas, cuarenta (40) muestras fueron aleatoriamente seleccionadas y usadas para la construcción de la correlación. Las

restantes cuatro (4) muestras fueron usadas para la validación de la correlación. El método de regresión por PLS involucra dos pasos: 1) Entrenamiento, 2) una corrida de predicción [10]. En el primer paso, el método requiere la información del espectro (X), es decir, las integrales de las doce regiones del espectro, y una propiedad (Velocidad de corrosión) que es la variable respuesta, q, para cada una de las muestras de crudo. La notación utilizada es tal que el área RMN1 (H1) del crudo 1 es 1H1, mientras que el área 1 para el mismo crudo es 1H2, etc. Estos valores forman la matriz X, y los valores de la propiedad forman la matriz q, como se muestra en el Esquema 1.

Esquema 1. Matriz para determinar el peso de cada área de integración

$$x = \begin{bmatrix} 1H1 & 1H2 & 1H3 & 1H4 & 1H5 & 1H6 & 1H7 & 1H8 & 1H9 & 1H10 & 1H11 & 1H12 \\ 2H1 & 2H2 & \dots & & & & & & & & & 2H12 \\ 3H1 & & & & & & & & & & & \\ \vdots & & & & & & & & & & & \\ \vdots & & & & & & & & & & & \\ 40H1.. & \dots & & & & & & & & & & 40H12 \end{bmatrix}; \quad q = \begin{bmatrix} 1.24 \\ 1.32 \\ 1.82 \\ \dots \\ \dots \\ 1.34 \end{bmatrix}$$

La aplicación de PLS produce los pesos (Wi) para las diferentes áreas. En el presente caso, los resultados son mostrados en la Tabla 24.

Tabla 24. Peso de las variables (x) para el modelo de regresión por PLS

	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8	W9	W10
H1	-0.0085	-0.0055	-0.0148	-0.0056	-0.0001	0.0015	0.0000	0.0065	-0.0011	0.0001
H2	-0.0081	0.0017	0.0096	0.0047	-0.0033	-0.0052	-0.0037	-0.0064	0.0003	-0.0035
H3	0.0111	0.0080	0.0005	-0.0021	-0.0074	-0.0140	-0.0132	-0.0021	-0.0031	-0.0025
H4	0.0112	0.0072	0.0030	0.0023	0.0038	0.0013	0.0025	0.0100	0.0084	-0.0010
H5	0.0002	-0.0026	-0.0013	0.0056	-0.0023	-0.0051	0.0002	-0.0009
H6	0.0067	0.0137	0.0147	0.0168	0.0059	0.0012	0.0068
H7	-0.0042	-0.0052	-0.0067	-0.0171	-0.0113
H8	0.0012	0.0122	0.0129	0.0124
H9	-0.0079	-0.0020	-0.0066
H10	-0.0026	0.0108
H11	-0.0112
H12	0.0019	-0.0052	0.0040	0.0165	0.0099	-0.0006	-0.0043	-0.0044	-0.0028	0.0023

Con los datos de la Tabla 24 y la matriz x, los factores (Ci) fueron calculados como se describe en el Esquema 2.

Esquema 2. Ecuaciones usadas para calcular cada factor Cis

$$C1 \text{ del Crudo 1} = (-0.008568 * 1H1) + (-0.008165 * 1H2) + (0.011120 * 1H3) + \dots + (0.001924 * 1H12^*) = 0.529434$$

$$C10 \text{ del Crudo 40} = (0.0152 * 40H1) + (-0.003515 * 40H2) + (-0.002583 * 40H3) + \dots + (0.002326 * 40H12) = -0.124723$$

Durante el paso de entrenamiento, ecuaciones de regresión de PLS fueron repetidamente empleadas usando un número ascendente de factores. El uso de pocos factores excluye información valiosa y afecta negativamente la exactitud de la correlación de predicción. En este caso, se eligió la mejor correlación basándose en la precisión de la predicción y el número de factores empleados. En este estudio, el uso de diez factores (C1-C10) proporcionó la mejor precisión de predicción. Los valores de Ci para cada crudo se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25. Factores Cis para el modelo de regresión por PLS

Crudo	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	CR
1	-0.5294	-0,0068	0.0691	0.0579	-0.1540	-0.2098	-0.1423	-0.1555	-0.0182	-0.1570	1.2369
2	-0.4743	0.0382	0.0955	0.0707	-0.1477	-0.2017	-0.1245	-0.1592	-0.0161	-0.1509	1.3177
3	-0.3724	0.0512	0.0578	0.0526	-0.1038	-0.1525	-0.0617	-0.1239	-0.0174	-0.1165	1.8191
.....
.....
40	-0.4390	0.0229	0.0262	0.0473	-0.1354	-0.1779	-0.0965	-0.1254	-0.0219	-0.1247	1.3670

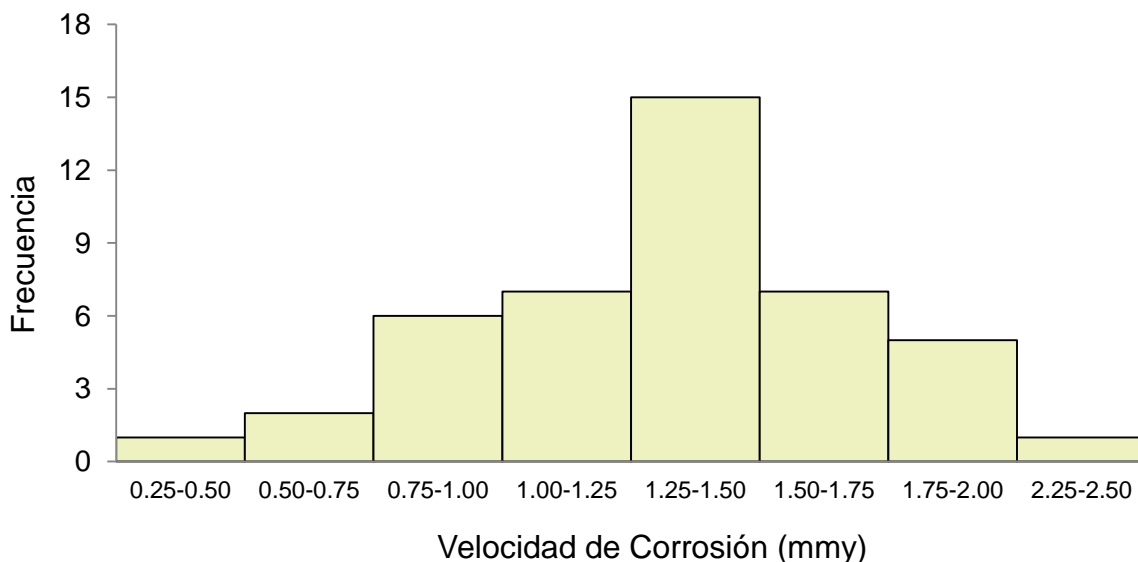
Donde C1, C2.....C10 son tomados como variables independientes y los valores de CR son las variables dependientes para la regresión PLS. Muchas correlaciones con diferentes Cis fueron consideradas. Para las correlaciones consideradas, los factores CV-q² y F fueron aplicados. La correlación seleccionada obedece con el criterio del factor F, el cual muestra el mayor R² y su valor CV-q²

fue el más cercano a 1 [1,16,17]. Además de la correlación usando los espectros de RMN, una correlación lineal que relaciona la velocidad de corrosión con el TAN y el %SUL fue determinada, usando las mismas muestras de crudo (44), para establecer las ventajas de la correlación de predicción basada en los datos de RMN ^1H . La calidad de las correlaciones fue determinada evaluando el Porcentaje del Error de la Raíz Cuadrada de la Media de Predicción (%RMSEP), Porcentaje del Error de la Raíz Cuadrada de la Media de validación (%RMSEV), el coeficiente de correlación (R^2 y R^2_{Ajustado}) y la eficiencia de las correlaciones (EF). La metodología para determinar estos parámetros fue en el Capítulo 3 de esta tesis.

5.2.3 Resultados y Discusión

En la Figura 37 se presenta la distribución de las velocidades de corrosión experimentales para las 44 muestras de crudos.

Figura 37. Distribución de la velocidad corrosión (mmy) para las muestras usadas en este estudio.



Se obtuvieron diferentes correlaciones por PLS a partir de los análisis quimiométricos de los espectros de RMN ^1H , pero solo la mejor fue presentada en este trabajo, es decir, aquella con los mejores parámetros estadísticos. La ecuación resultante para la predicción de la velocidad de corrosión, obtenida a

partir de las correlaciones de PLS de los datos de RMN es mostrada en la Ecuación (47).

$$\begin{aligned}
 CR = & 0.35 - 1.06 \cdot C3 - 5.77 \cdot C4 - 15.82 \cdot C5 + 5.82 \cdot C7 + 1.10 \cdot C4 \cdot C4 - \\
 & 29.32 \cdot C9 \cdot C9 + 2.99 \cdot C10 \cdot C10 + 0.15 \cdot C2 \cdot C3 - 5.06 \cdot C5 \cdot C6 + \\
 & 2.08 \cdot C6 \cdot C7 - 0.47 \cdot C7 \cdot C8 + 5.99 \cdot C9 \cdot C10 - 0.27 \cdot C1 \cdot C4 + 1.00 \cdot C1 \cdot C5 \\
 & + 0.95 \cdot C1 \cdot C6 - 2.39 \cdot C1 \cdot C10
 \end{aligned}
 \tag{Ecuación 47}$$

Donde CR es la velocidad de corrosión expresada en mm/y, y C1, C2, C3, C4....C10 son factores del modelo de PLS. .

La relación entre el TAN y el %SUL con la velocidad de corrosión es mostrada en las Figuras 38 y 39, respectivamente, en donde se evidencia una tendencia al incremento de la velocidad de corrosión con el incremento del TAN y el %SUL en los crudos. Esto es una tendencia esperada que aún es usada por refinadores para la toma de decisiones durante el procesamiento de crudos. Sin embargo, la alta dispersión de los datos indica la baja calidad de la predicción de la velocidad de corrosión, principalmente para crudos con valores similares de TAN y %SUL.

Figura 38. Efecto de la acidez del crudo sobre la velocidad de corrosión (mmy)

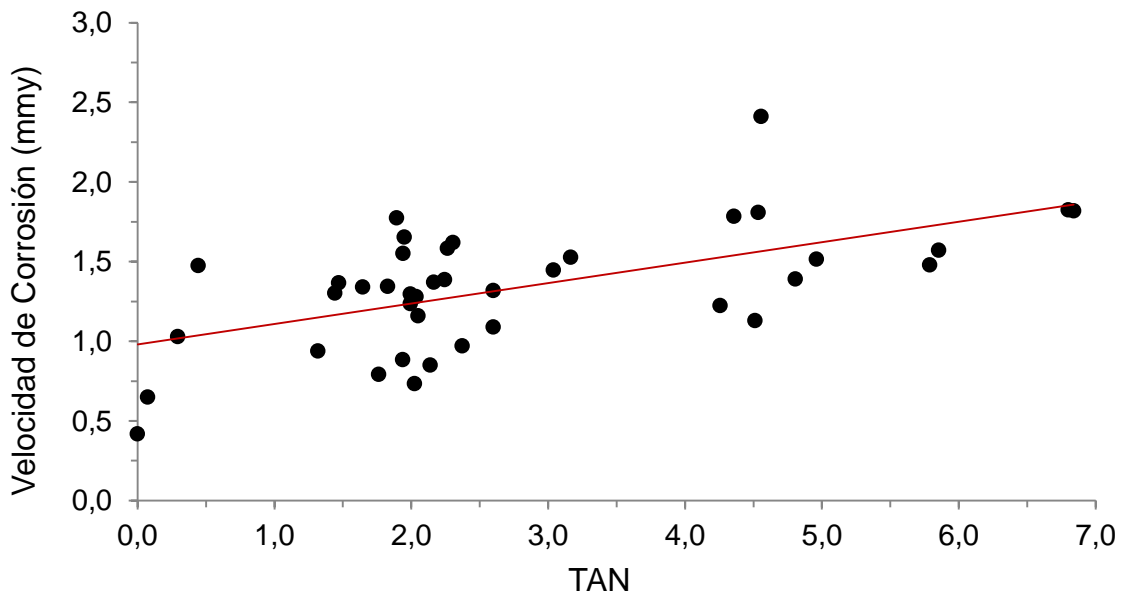
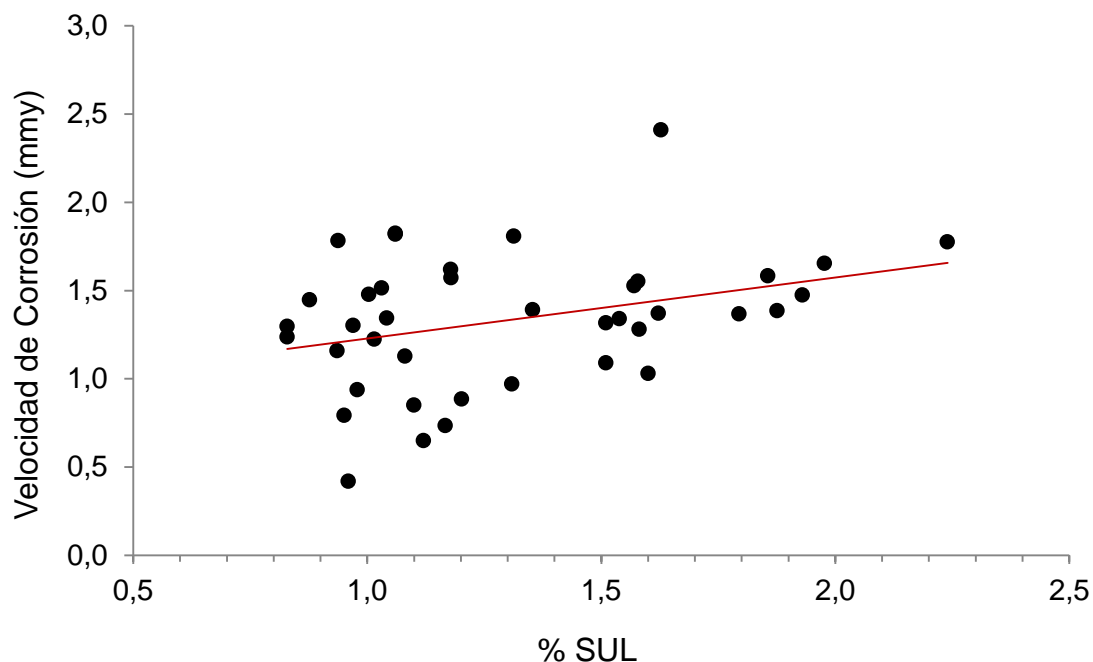


Figura 39. Efecto del contenido de azufre sobre la velocidad de corrosión (mmy)



La Ecuación (48) representa la correlación entre la información de la concentración de las especies corrosivas de los crudos y su respectiva velocidad de corrosión.

$$CR = 0.23 + 0.15 * TAN + 0.52 * \%SUL \quad \text{Ecuación 48}$$

Donde CR (mm/y) es la velocidad de corrosión, TAN es el número total ácido y $\%SUL$ (wt%) es el contenido de azufre en el crudo. TAN y $\%SUL$ son propiedades medidas en el crudo antes de realizar cada ensayo de corrosión. En la anterior correlación, la proporcionalidad entre la velocidad de corrosión y la concentración de las especies corrosivas es evidente, lo cual es consistente con las “reglas de dedo” usadas en la industria del petróleo para predecir la corrosividad de crudos. Sin embargo, esta correlación básica no puede diferenciar la corrosividad de crudos con la misma concentración de especies corrosivas. La Tabla 26 muestra los parámetros estadísticos usadas para evaluar la calidad de las predicciones. Los parámetros estadísticos muestran que una alta calidad en la predicción de la velocidad de corrosión y la información de $RMN-^1H$ puede ser obtenida para un

amplio rango de crudo usando PLS. En esta correlación, los valores de %RMSEC y %RMSEP fueron <10%, lo cual indica una excelente calidad en la predicción de la velocidad de corrosión. Todos los parámetros estadísticos evidencian que la correlación quimiométrica basada en los espectros de RMN-¹H tiene mayor efectividad en la predicción de la corrosión.

Tabla 26. Evaluación estadística de la correlación de predicción de la velocidad de corrosión

Parámetros	Correlación Básica	Correlación RMN- ¹ H
R ² (%)	55.72	92.53
R ² (%) -adjusted	55.43	87.33
CV-q ²	0.51	0.93
%RMSEC	46.04	16.24
%RMSEP	52.85	20.69
EF	0.27	0.92

Las Figuras 40 y 41, muestran los valores de velocidad de corrosión predichos y experimentales, usando la correlación básica y la correlación RMN-¹H, respectivamente.

Figura 40. Valores de velocidad de corrosión (mm/y) experimentales y predichos usando la correlación básica.

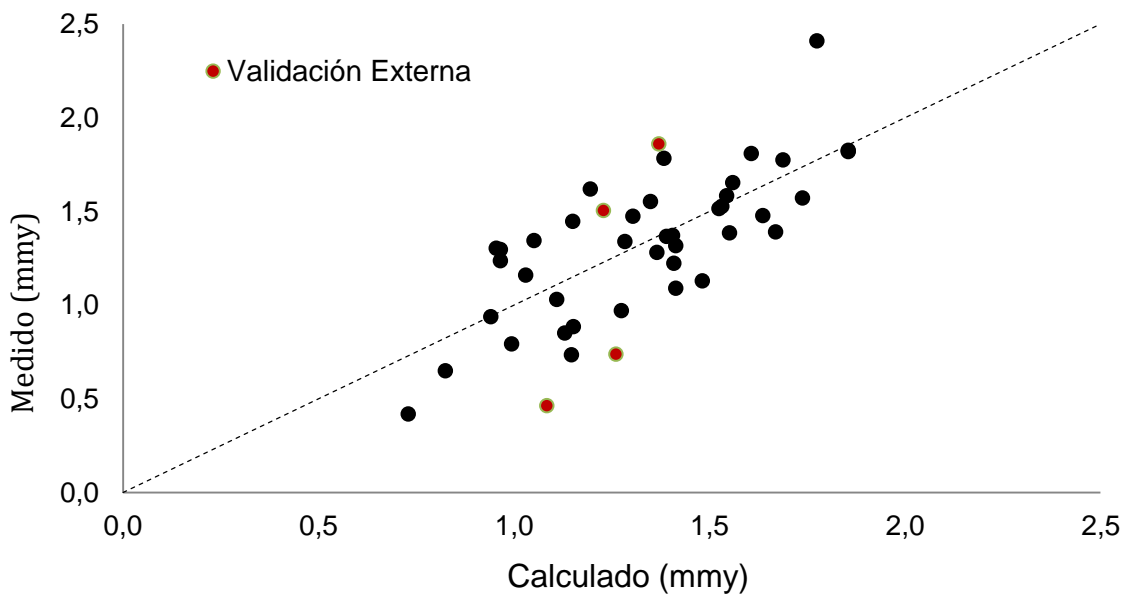
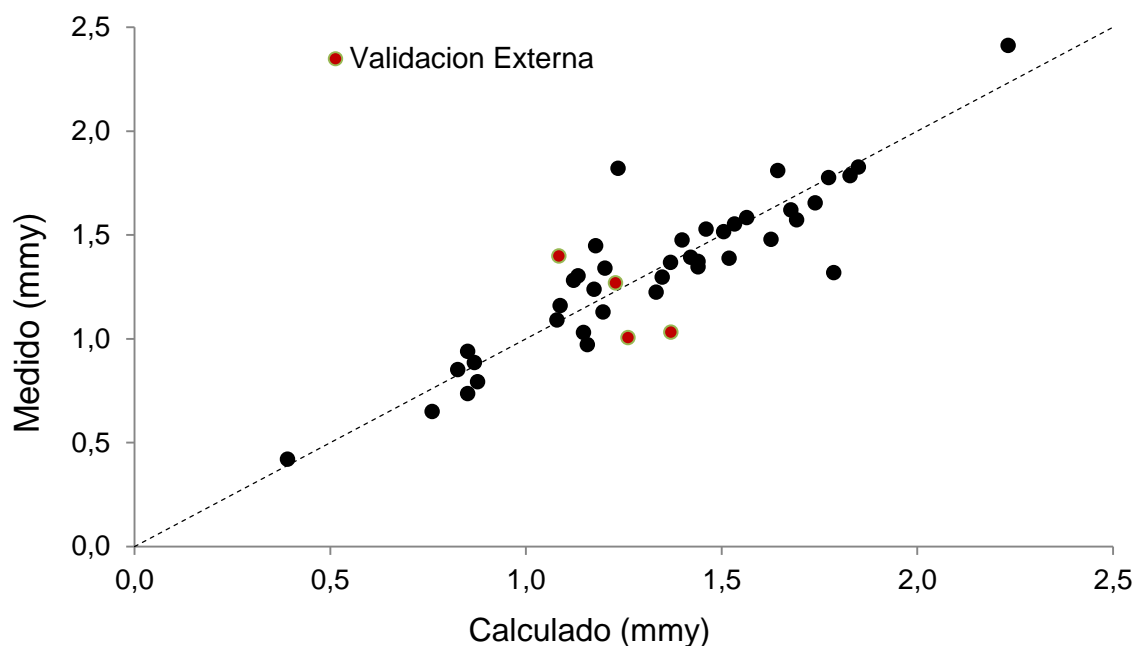


Figura 41. Valores de velocidad de corrosión (mm/y) experimentales y predichos usando la correlación RMN.



Las figuras anteriores muestran una mayor dispersión entre los valores medidos y calculados cuando se utiliza la correlación básica, la cual solo tiene en cuenta la concentración de las especies corrosivas. Por otra parte, la Correlación obtenida usando RMN tiene en cuenta de manera indirecta la heterogeneidad de los crudos y los compuestos corrosivos. Esta es una ventaja que permite a esta correlación identificar diferencias en la corrosividad de crudos, aun cuando estos tengan la misma acidez y contenido de azufre. El desarrollo de métodos quimiométricos para la predicción de la corrosividad de crudos es una alternativa novedosa y práctica que puede llegar a convertirse en una herramienta de decisión en la Industria del Petróleo. En esta investigación se utilizó un acero al carbono para validar la utilización de esta metodología. Sin embargo, otras correlaciones pueden llegar a desarrollarse para aceros usados en la refinería, en las cuales, la información de los espectros puede correlacionarse con un ensayos de corrosión de laboratorio o con mediciones de corrosividad realizadas directamente en la refinería.

5.3 Simulación del efecto de la presión y la temperatura en la acidez de los crudos en líneas de transferencia de las unidades de destilación.

Si se consideran los ácidos nafténicos como una mezcla heterogénea expuesta a bajas presiones y altas temperaturas en las líneas de transferencia en las unidades de destilación de crudos, la evaporación de fracciones de ácidos nafténicos puede reducir la acidez en la fase líquida del crudo. Por lo tanto, la acidez del crudo a esas condiciones puede ser menor o mayor dependiendo del tipo y concentración de los ácidos nafténicos y la naturaleza química de los hidrocarburos. Por esta razón, la evaporación de los ácidos nafténicos en las líneas de transferencia, puede variar de un crudo a otro, aún si dos crudos tienen el mismo contenido de ácidos.

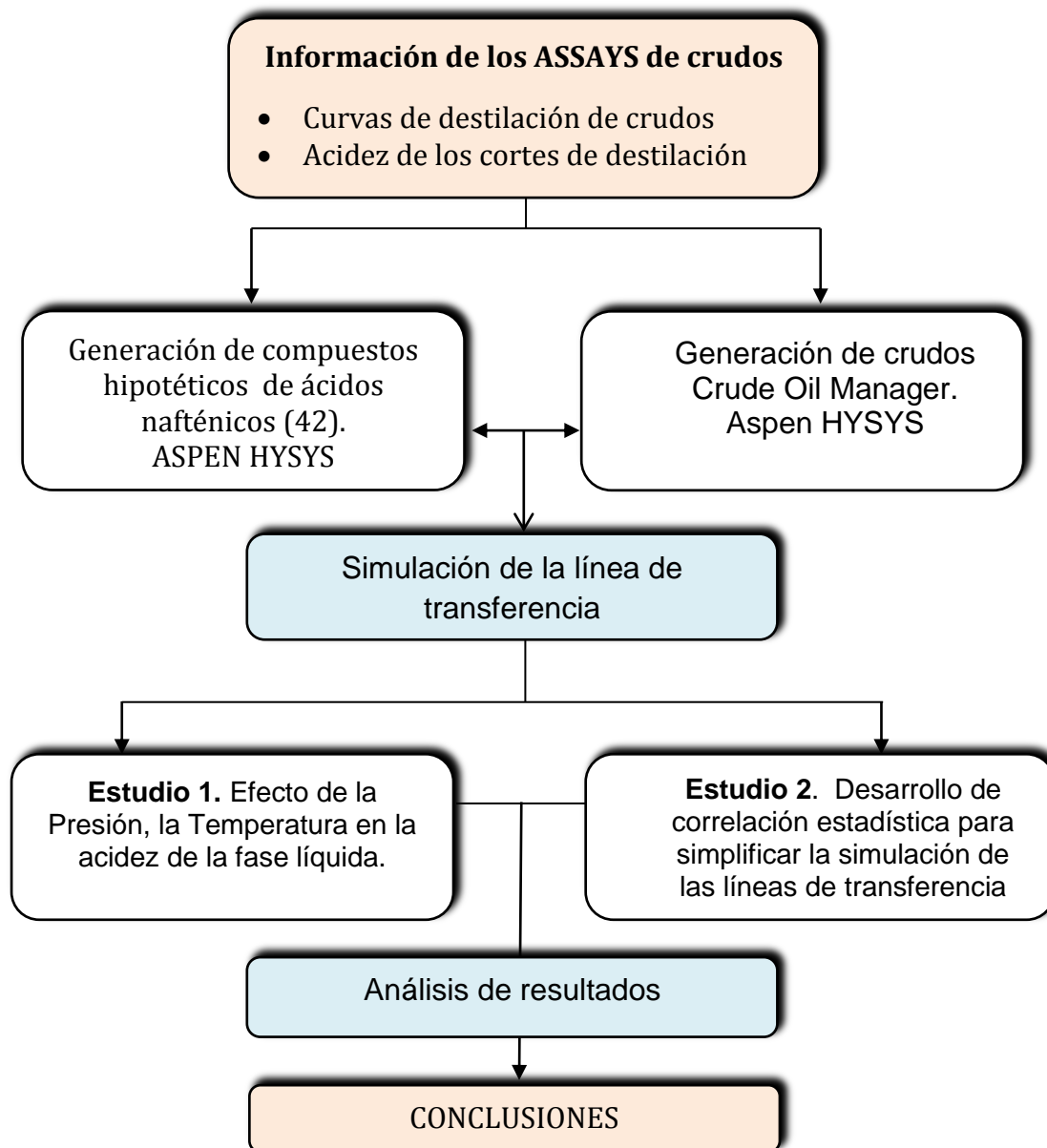
En las líneas de transferencia es necesario conocer la concentración de los compuestos presentes en cada una de las fases, con el fin de estimar el efecto de las condiciones de operación en la corrosividad de los ácidos nafténicos. En este estudio, una metodología para simular el efecto de la temperatura, presión, naturaleza química del crudo y los ácidos nafténicos sobre la acidez en la fase líquida fue propuesta usando ASPEN HYSYS. Compuestos hipotéticos fueron usados para simular la concentración molar y distribución de los ácidos nafténicos en cada uno de los cortes de destilación del crudo.

El objetivo de esta investigación fue demostrar que bajo las condiciones de operación de las líneas de transferencia hay un efecto de la presión y la temperatura sobre la acidez de los crudos, debido a la distribución de los ácidos nafténicos en cada una de las fases.

5.3.1 Metodología experimental

En la Figura 42 se presenta un esquema general de la metodología utilizada en este estudio.

Figura 42. Metodología para el estudio del efecto de la presión de las líneas de transferencia en la acidez de los crudos



5.3.2 Desarrollo de los compuestos hipotéticos

Considerando otras investigaciones sobre caracterización de ácidos nafténicos [18-22], Cuarenta y dos (42) compuestos hipotéticos fueron generados en Aspen HYSYS para representar mezclas de ácidos nafténicos presentes en los crudos, Anexo, Tabla A.1. Estos compuestos hipotéticos contenían ácidos nafténicos con

estructuras alifáticas, aromáticas y ciclo-alcanos. La variación de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos hipotéticos es presentada en la Tabla 27.

Tabla 27. Variación de las propiedades de los compuestos hipotéticos de ácidos nafténicos.

Propiedad	Min	Max	Medio
Peso Molecular [g/mol]	60.05	528.82	272.12
Punto de Ebullición [°C]	117.52	893.68	468.36
Densidad [g/ml]	0.75	0.94	0.89
Temperatura Crítica [°C]	314.01	1249.32	678.28
Presión Crítica [psia]	115.41	831.14	331.79

El punto de ebullición de los compuestos hipotéticos indica que es posible representar la concentración de los ácidos nafténicos en todos los cortes de destilación de un crudo.

5.3.3 Determinación de la distribución molar de los ácidos nafténicos

Usando el porcentaje en peso y el TAN de los cortes de destilación de los crudos, se calculó la distribución molar de los ácidos nafténicos como una función de la temperatura de ebullición. Posteriormente, usando el punto de ebullición de cada compuesto hipotético se determinaron las moles en los respectivos crudos. Un ejemplo de la metodología aplicada se describe para el crudo representado en la Tabla 28.

Tabla 28. Propiedades Fisicoquímicas de un crudo. Ejemplo

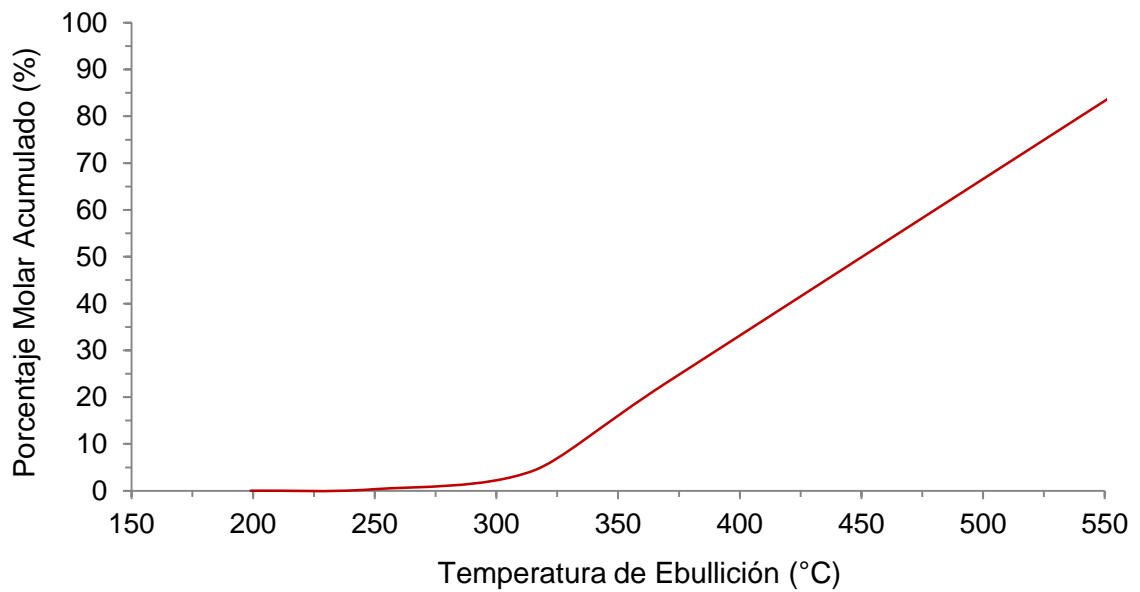
Cortes	Crudo 1, w%	TAN
15-60°C	0.00	0.00
60-107°C	0.00	0.00
107-152°C	0.00	0.00
152-199°C	0.60	0.06
199-249°C	3.38	0.41
249-315°C	8.09	2.28
315-370°C	10.75	8.19
+370°C	77.18	4.65

Entonces, para 100 gramos de crudo, la distribución molar de los ácidos nafténicos, en cada corte de destilación, se representa a partir de la Ecuación (49).

$$ANS_{Corte (i)} = \frac{\%W_i * TAN_i}{56000} \quad \text{Ecuación 49}$$

La distribución molar acumulada usando la temperatura final de ebullición de cada corte, se muestra en la Figura 43.

Figura 43. Distribución molar de los ácidos nafténicos con la temperatura de ebullición



Posteriormente se determinó el porcentaje molar acumulado para cada corte de destilación, y se construyó la función de la fracción molar de ácidos nafténicos con la temperatura de ebullición final de cada corte de destilación.

En este caso, se determinaron dos polinomios de tercer orden, con una R^2 de 0.99 que describen la tendencia de la distribución molar de los ácidos nafténicos en función de la temperatura de ebullición.

Para Temperatura de ebullición (°C) $200 \leq T_E \leq 370$

$$PMA (\%) = 1 * 10^{-5} * T_E^3 - 0.0079 * T_E^2 + 1.8876 * T_E - 149.23$$

Para Temperatura de ebullición (°C) $325 \leq T_E \leq 600$

$$PMA (\%) = 1 * 10^{-5} * T_E^3 - 0.0079 * T_E^2 + 1.8876 * T_E - 149.23$$

Donde, $PMA (\%)$ es el porcentaje molar acumulado de los ácidos nafténicos. T_E , °C, es la temperatura final de ebullición de cada corte de destilación. Por lo tanto, a partir de la información de la Tabla A.1, se determinó el Porcentaje Molar para cada compuesto hipotético generado en HYSYS. En la Tabla 29 se presenta el Porcentaje Molar de los compuestos hipotéticos.

Tabla 29. Porcentaje Molar Acumulado para cada compuesto hipotético

Compuesto	Código	Peso Molecular, (g/mol)	Punto de Ebullición, °C	Porcentaje Molar Acumulado, PMA.
C ₆ H ₁₂ O ₂	C1	114.14	207	0.02
C ₆ H ₁₂ O ₂	C2	116.16	209	0.02
C ₇ H ₆ O ₂	C3	122.12	221	0.04
C ₇ H ₁₂ O ₂	C4	128.17	230	0.07
C ₇ H ₁₄ O ₂	C5	130.19	232	0.08
C ₈ H ₈ O ₂	C6	136.15	244	0.15
C ₈ H ₁₄ O ₂	C7	142.20	253	0.24
C ₈ H ₁₆ O ₂	C8	144.21	255	0.27
C ₉ H ₁₄ O ₂	C9	154.21	274	0.74
C ₉ H ₁₈ O ₂	C10	158.24	278	0.91
C ₁₀ H ₁₆ O ₂	C11	168.24	296	1.90
C ₁₁ H ₁₈ O ₂	C12	182.26	319	9.80
C ₁₂ H ₁₈ O ₂	C13	194.27	340	17.38
C ₁₃ H ₂₀ O ₂	C14	208.30	363	26.09
C ₁₄ H ₂₂ O ₂	C15	222.33	386	35.23
C ₁₅ H ₂₂ O ₂	C16	234.34	406	43.51
C ₁₆ H ₂₄ O ₂	C17	248.36	429	53.44
C ₁₇ H ₂₆ O ₂ *	C18	262.39	452	63.79
C ₁₈ H ₂₆ O ₂	C19	274.40	473	73.60
C ₁₉ H ₂₈ O ₂	C20	288.43	496	84.76

Entonces, el flujo molar del ácidos nafténicos, C1, en la línea de transferencia se calcula usando la Ecuación (50).

$$C1_{FM} = \frac{PMA_{C1} * TAN * FM}{5600000} \quad \text{Ecuación 50}$$

Donde, $C1_{FM}$, (mol/h), es el flujo molar del ácido nafténico C1, mol/h. PMA_{C1} , es el porcentaje molar acumulado del ácido nafténico C1. TAN , es el Número Total Ácido del crudo y FM , es el flujo másico del crudo en la línea de transferencia.

De la misma manera, el flujo molar del ácido nafténico, C2, se determina usando la Ecuación (51):

$$C2_{FM} = \frac{[PMA_{C2} - PMA_{C1}] * TAN * FM}{5600000} \quad \text{Ecuación 51}$$

Donde, PMA_{C2} , es el porcentaje molar acumulado del ácido nafténicos, C2. Generalizando para todos los compuestos hipotéticos, se obtiene la Ecuación (52).

$$Ci_{FM} = \frac{[PMA_{Ci} - PMA_{C(i-1)}] * TAN * FM}{5600000} \quad \text{Ecuación 52}$$

Para $i = 1$ hasta 42

Suponiendo para este ejemplo un flujo de crudo de 50000 bbl/día, una densidad API de 12.5 y un TAN de 4, el flujo molar de cada compuesto hipotético es el reportado en la Tabla 30. A partir de la información de los flujos molares de cada compuesto hipotético se simula la corriente característica del crudo.

Tabla 30. Flujo molar de cada compuesto hipotético

Compuesto	Código	Porcentaje Molar (%)	Punto de Ebullición, °C	Flujo Molar (mol/h)
C ₆ H ₁₀ O ₂	C1	114.14	207	4.4
C ₆ H ₁₂ O ₂	C2	116.16	209	0.5
C ₇ H ₆ O ₂	C3	122.12	221	4.4
C ₇ H ₁₂ O ₂	C4	128.17	230	5.8
C ₇ H ₁₄ O ₂	C5	130.19	232	1.7
C ₈ H ₈ O ₂	C6	136.15	244	15.2
C ₈ H ₁₄ O ₂	C7	142.20	253	19.9
C ₈ H ₁₆ O ₂	C8	144.21	255	5.9
C ₉ H ₁₄ O ₂	C9	154.21	274	102.6
C ₉ H ₁₈ O ₂	C10	158.24	278	38.5
C ₁₀ H ₁₆ O ₂	C11	168.24	296	215.1
C ₁₁ H ₁₈ O ₂	C12	182.26	319	1721.3
C ₁₂ H ₁₈ O ₂	C13	194.27	340	1652.1
C ₁₃ H ₂₀ O ₂	C14	208.30	363	1897.7
C ₁₄ H ₂₂ O ₂	C15	222.33	386	1989.9
C ₁₅ H ₂₂ O ₂	C16	234.34	406	1805.3
C ₁₆ H ₂₄ O ₂	C17	248.36	429	2162.2
C ₁₇ H ₂₆ O ₂ *	C18	262.39	452	2254.4
C ₁₈ H ₂₆ O ₂	C19	274.40	473	2138.9
C ₁₉ H ₂₈ O ₂	C20	288.43	496	2430.8

5.3.4 Simulación de la línea de transferencia

La corriente en las líneas de transferencia para crudos de alta acidez fue simulada basada en la mezcla de dos corrientes. Una corriente corresponde al crudo, y la otra, a la mezcla de ácidos nafténicos característicos. De esta forma, cinco crudos Colombianos de alta acidez fueron simulados para evaluar el efecto de las condiciones de la línea de transferencia sobre la acidez de los crudos.

La acidez y la densidad API de los cinco crudos usados en la simulación son presentadas en la Tabla 31.

Tabla 31. TAN y densidad API de los crudos usados en la simulación en HYSYS

Crudo	TAN	API
<i>Crudo 1</i>	1.99	23.1
<i>Crudo 2</i>	2.31	20.1
<i>Crudo 3</i>	6.72	12.3
<i>Crudo 4</i>	4.63	18.3
<i>Crudo 5</i>	1.56	28.5

Las curvas de destilación de los cinco crudos usados en la simulación de la línea de transferencia se presentan en la Tabla 32.

Tabla 32. Curvas de destilación de los crudos usados en la simulación de la línea de transferencia

Cortes	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
15-60°C	0.74	0.49	0	0	1.45
060-107°C	2.45	1.56	0	0	3.17
107-152°C	3.42	0.85	0	0.44	4.87
152-199°C	4.93	2.9	0.6	1.14	5.94
199-249°C	6.25	4.77	3.38	6.22	8.1
249-315°C	11.93	11.24	8.09	16.05	13.0
315-370°C	11.27	10.74	10.75	15.99	10.4
+370°C	58.71	67.02	77.17	60.16	52.4

En la Tabla 33 se presenta la acidez de los cortes de destilación usados en la simulación de la línea de transferencia.

Tabla 33. Acidez de los cortes de destilación de los crudos usados en la simulación de línea de transferencia.

Cortes	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
15-60°C	0	0	0	0	0
060-107°C	0	0	0	0	0.0200
107-152°C	0	0	0	0	0.045
152-199°C	0.162	0	0.06	0.05	0.191
199-249°C	1.272	0.12	0.407	0.33	0.529
249-315°C	2.574	0.93	2.282	2.19	1.18
315-370°C	4.461	3.06	8.19	6.43	2.83
+370°C	1.831	2.08	4.65	4.49	2.01

En esta simulación se utilizó el paquete termodinámico Peng Robinson, el cual ha sido ampliamente usado para simular el procesamiento de crudos y cortes de destilación. La magnitud de la presión y la temperatura usada en la simulación de las líneas de transferencia fue establecida teniendo en cuenta datos experimentales tomados en refinería. Este rango fue extendido para permitir un amplio margen de aplicación de la simulación al procesamiento de crudos no convencionales. Las variables operacionales usadas en la simulación son descritas en la Tabla 34.

Tabla 34. Valores de las condiciones operacionales usadas en la simulación.

Propiedades	Min	Max
Temperatura (°C)	350	410
Presión (psia)	20	40

A partir de cada simulación se determinó la acidez de la fase líquida del crudo a las condiciones de las líneas de transferencia de las unidades de destilación.

$$TAN_{LIQ} = \sum_{i=1}^{i=42} \frac{Ci_{FM-LIQ} * 56000}{FM_{LIQ}} \quad \text{Ecuación 53}$$

Donde, Ci_{FM-LIQ} , (mol/h), es el flujo molar en la fase líquida de cada compuesto hipotético de ácidos nafténicos. FM_{LIQ} , es el flujo másico en fase líquida del crudo a las condiciones de las líneas de transferencia de las unidades de destilación. El porcentaje de reducción de la acidez se determinó a partir de la Ecuación (54).

$$\%Red_{TAN} = 100 - \frac{TAN_{LIQ}}{TAN_{Crudo}} * 100 \quad \text{Ecuación 54}$$

Donde, $\%Red_{TAN}$, es el porcentaje de reducción de acidez a las condiciones simuladas. TAN_{LIQ} , es la acidez en la fase líquida a las condiciones simuladas y

TAN_{Crudo} es el Número Total Ácido del crudo a condiciones de presión y temperatura ambiente.

5.3.5 Desarrollo de un modelo estadístico simplificado

A partir del modelo obtenido usando el simulador de procesos ASPEN HYSYS se evaluó el efecto de la presión y la temperatura sobre la acidez de los crudos en las líneas de transferencia. Sin embargo, con el fin de simplificar el tiempo de cálculo requerido en el modelo riguroso, un modelo estadístico que simplifica la evaluación de la acidez de los crudos fue propuesto. Este modelo fue desarrollado usando regresión múltiple lineal, basado en la información obtenida a partir del modelo riguroso usando el simulador de procesos. Estos modelos simplificados han sido propuestos para reducir el tiempo de procesamiento en sistemas con simulaciones complejas.

En esta simulación, tres curvas de destilación de crudos (Crudo 1, Crudo 2, Crudo 3) y tres distribuciones de ácidos nafténicos en las fracciones de destilación (NAS1, NAS2, NAS3) fueron usadas y descritas en las Tablas 35 y 36, respectivamente.

Tabla 35. Curvas de destilación de los crudos usados en el desarrollo del modelo estadístico.

Cortes	Crudo 1, w%	Crudo 2, w%	Crudo 3, w%
15-60°C	0	0.54	1.45
60-107°C	0	1.43	3.17
107-152°C	0	1.92	4.87
152-199°C	0.6	3.10	5.94
199-249°C	3.38	5.74	8.06
249-315°C	8.09	12.06	12.97
315-370°C	10.75	11.82	10.36
+370°C	77.18	63.40	53.19

Tabla 36. Distribución de los ácidos nafténicos en los cortes de destilación.

Cortes	NAs1, TAN	NAs2, TAN	NAs3, TAN
15-60°C	0	0	0
60-107°C	0	0.02	0
107-152°C	0	0.04	0.01
152-199°C	0.06	0.19	0.09
199-249°C	0.41	0.53	0.53
249-315°C	2.28	1.18	1.83
315-370°C	8.19	2.83	4.99
+370°C	4.65	2.01	3.01

Las variables usadas en el desarrollo del modelo simplificado, para la predicción de los valores TAN_{LIQ} , son presentados en la Tabla 37.

Tabla 37. Variables usadas en la simulación de la línea de transferencia

Variables	Niveles
Presión en la línea de transferencia. PSIA	20, 30 y 40 psia
Temperatura en la línea de transferencia. °C	350, 370 y 410 °C
TAN	1.56 y 3.44
Curvas de destilación	Crudo 1, Crudo 2, Crudo 3
Distribución de los ácidos nafténicos en las fracciones de destilación. TAN.	NAs 1, NAs 2, NAs 3.

La calidad del modelo simplificado fue determinada evaluando el Porcentaje del Error de la Raíz Cuadrada de la Media de Predicción (%RMSEP). La metodología para determinar estos parámetros fue descrita en la Sección 3.4.

5.3.6 Resultados

El efecto de la temperatura y la presión en el porcentaje de reducción de la acidez en la fase líquida son presentados en las Figuras 44 y 45, donde se observa que un incremento en la presión mitiga la evaporación de los ácidos nafténico, impidiendo la reducción de la acidez en la fase líquida. Sin embargo, un incremento en la temperatura evapora los ácidos nafténicos reduciendo la acidez de la fase líquida.

Figura 44. Efecto de la temperatura en la reducción del TAN en la Fase líquida. 20 PSIA.

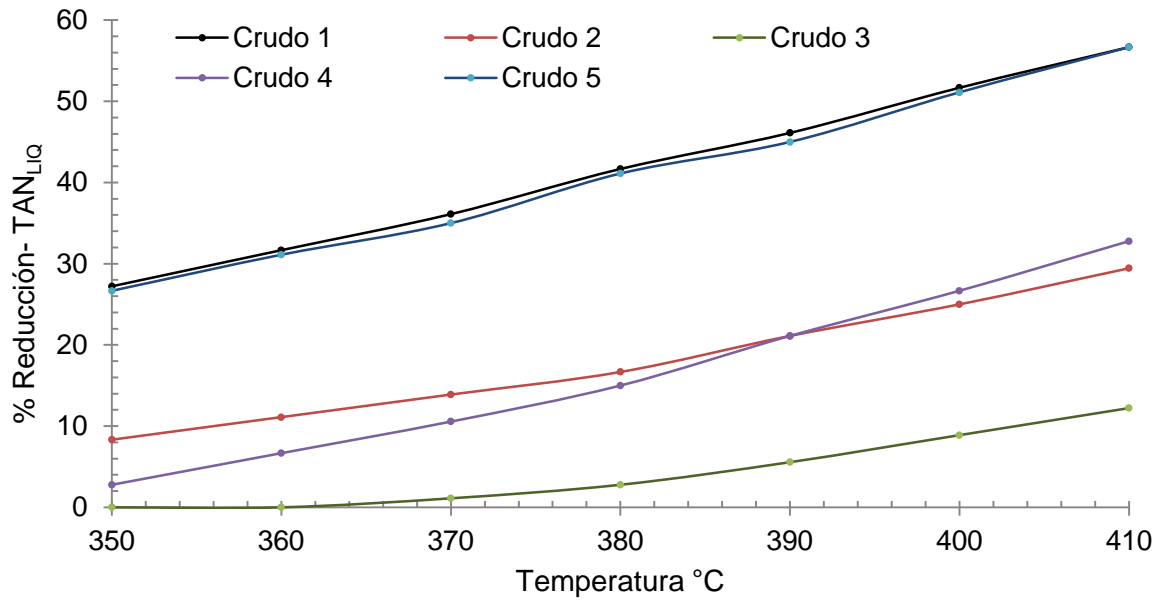
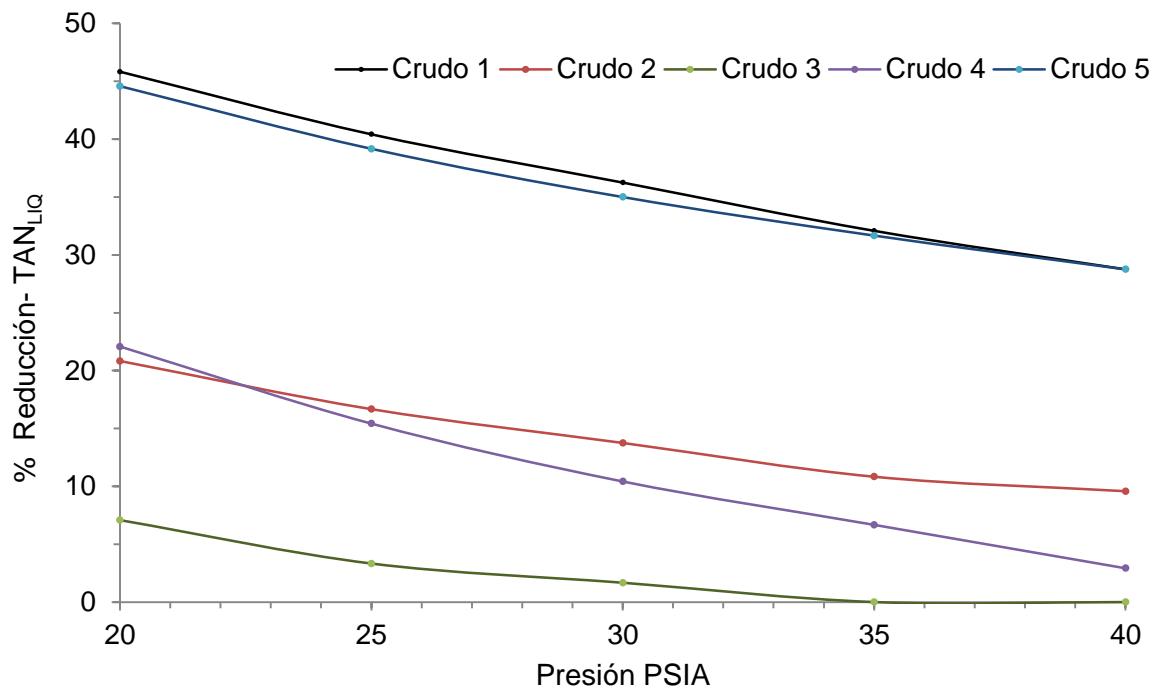


Figura 45. Efecto de la presión sobre la reducción del TANLIQ. Temperatura 370°C



En las figuras anteriores se observan diferencias significativas en el porcentaje de reducción de acidez para varios crudos, debido a la naturaleza de los ácidos nafténicos.

En crudos pesados, donde los ácidos nafténicos están en las fracciones pesadas, el porcentaje de reducción del TAN es menor que para crudos livianos. Estas reducciones en la acidez de los crudos en las líneas de transferencia son importantes para optimizar estrategias para el control de la corrosión. La adición de inhibidores de corrosión es basada en la medida del TAN del crudo a condiciones ambientales. Sin embargo, la simulación en las condiciones de las líneas de transferencia, permite evidenciar una reducción de la acidez de crudos, reduciendo los costos por la adición de inhibidores y por lo tanto incrementar los márgenes de refinación.

El modelo estadístico simplificado para la predicción del TAN_{LIQ} es presentado en la Ecuación (55).

$$TAN_{LIQ} = -5.51 + 0.75 * TAN + 0.023 * P - 0.010 * T + 0.038 * \%NAS_{HEAVY\ ACPM} + 0.11 * \%NAS_{REDUCED\ CRUDE} \quad \text{Ecuación 55}$$

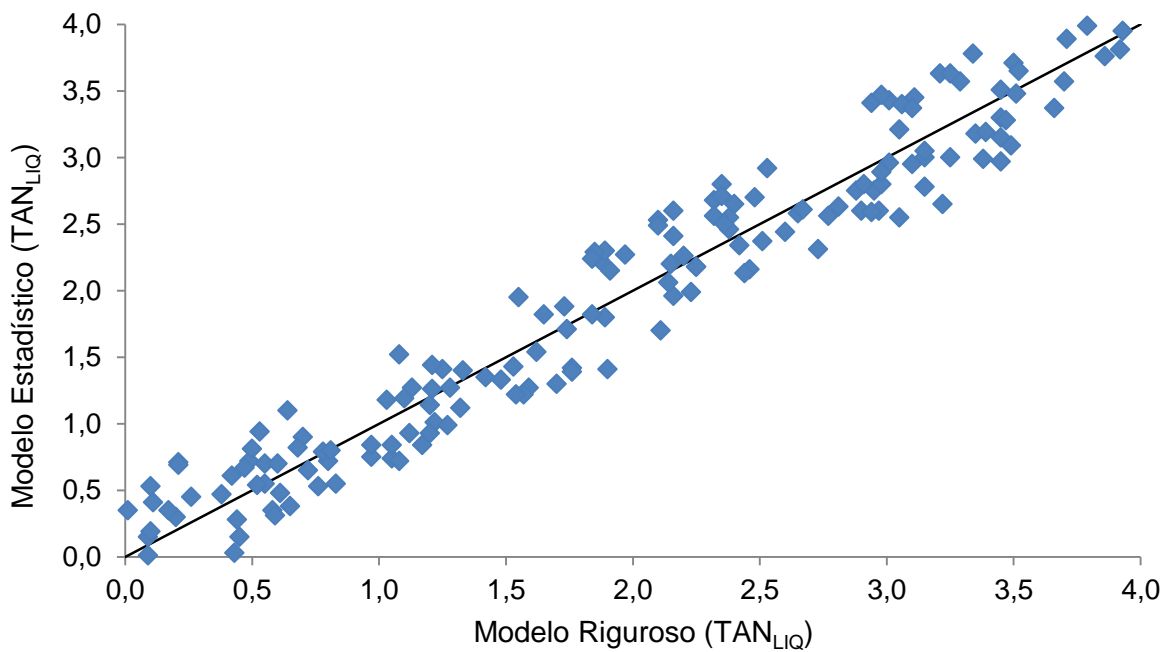
Donde P (PSIA) y T ($^{\circ}C$), son la presión y la temperatura en las líneas de transferencia. La variable $\%NAS$ es el porcentaje en peso de los ácidos nafténicos en cada uno de los cortes de destilación. Las variables relevantes en la correlación de predicción están relacionadas con el contenido de los ácidos nafténicos en las fracciones pesadas de destilación. Aunque, la importancia de estas variables en la acidez de la fase líquida es predecible dadas las condiciones de temperatura y presión de la línea de transferencia, la cuantificación de su efecto en la acidez de la fase líquida del crudo no se había simulado. Los parámetros estadísticos del modelo de predicción son presentados en la Tabla 38.

Tabla 38. Parámetros estadísticos de la correlación simplificada para calcular TAN_{LIQ}

Parámetros	Valores
R^2	97.12
R^2_{Adj}	94.33
Nivel de confianza (%)	95%
RMSE	0.27
%RMSE	13.72
EF	0.94

Los valores de %RMSE y EF indican que la correlación estadística obtenida a partir del modelo riguroso predice aceptablemente la acidez de la fase líquida del crudo en la línea de transferencia. Los modelos estadísticos obtenidos a partir de simulaciones complejas reducen el tiempo de respuesta en la aplicación de estas correlaciones en estrategias de control de la corrosión. En la Figura 46, se presentan los valores de TAN_{LIQ} , calculados con el modelo riguroso y el modelo simplificado.

Figura 46. Comparación entre los valores TAN_{LIQ} usando el modelo riguroso y el modelo simplificado



Este modelo estadístico puede utilizarse para complementar herramientas de optimización utilizadas en la programación de las mezclas que entran en las unidades de destilación.

CONCLUSIONES

Análisis multivariable fue usado para desarrollar una correlación estadística para predecir la velocidad de corrosión, la cual tiene en cuenta, tanto la concentración de los compuestos corrosivos e información de la distribución de estos compuestos en los cortes de destilación. En este caso, una correlación usando regresión múltiple lineal con $R^2_{adj} > 98\%$ fue desarrollada, mostrando una buena calidad en la predicción de la velocidad de corrosión. Todas las variables usadas en la Correlación 2 son fácilmente calculadas para crudos y mezclas a través de regales de masa. La correlación estadística propuesta predice la velocidad de corrosión basado en información básica de caracterización de crudos, la cual puede ser usada para determinar tendencias en el incremento o reducción de la velocidad de corrosión en unidades de destilación y optimizar la formulación de las mezclas de crudos hasta valores permisibles.

El uso de espectro de RMN-¹H y métodos quimiométricos proporciona una alternativa para la predicción rápida de la velocidad de corrosión para una amplia variedad de crudos. Todos los parámetros estadísticos muestran que la correlación RMN-¹H posee mejor calidad en la predicción de la velocidad de corrosión que la correlación que solo tiene en cuenta el contenido de compuestos de azufre y la acidez de los crudos. A pesar de ser una correlación estadística, la correlación RMN-¹H tiene en cuenta la heterogeneidad estructural de las especies corrosivas. Por lo tanto, la correlación RMN-¹H puede identificar diferencias en las velocidades de corrosión para crudos con la misma concentración de los compuestos corrosivos pero de diferente naturaleza química y estructural. Ingenieros de refinación pueden obtener sus propias correlaciones para establecer estrategias anticipadas para el control de la corrosión a partir de mediciones de las

velocidades de corrosión medidas en un laboratorio y directamente en las unidades de procesamiento.

En este estudio se propuso una metodología para simular el efecto de la presión sobre la magnitud del TAN del crudo en las líneas de transferencia de las unidades de destilación. Esta metodología permite evidenciar el efecto de las características fisicoquímicas de los crudos y ácidos nafténicos sobre la variación de la acidez. Esta información posteriormente puede ser usada para relacionar el tipo y concentración de ácidos nafténicos presentes en la fase líquida con la corrosividad de fracciones específicas de crudo. Una reducción del TAN de la fase líquida hasta del 45% para algunos crudos, principalmente livianos, fue observada. Esta información puede ser usada para optimizar los costos asociados con el control de la corrosión por ácidos nafténicos en líneas de transferencia. A partir del modelo riguroso desarrollado usando el simulador de procesos HYSYS se desarrolló un modelo estadístico simplificado con una buena calidad de ajuste, el cual simplifica el cálculo del TAN en la línea de transferencia de crudos y mezclas. Todos los parámetros usados en el modelo son fácilmente determinados a partir de condiciones de operación de las líneas de transferencia y la caracterización de crudos y mezclas.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La industria del petróleo siempre ha utilizado el TAN como indicador no solo del contenido de ácidos nafténicos presentes en un crudo sino también del nivel de corrosividad que puede presentarse durante su procesamiento en las unidades de destilación [23,24]. Aunque algunos investigadores han realizado trabajos direccionados a demostrar el efecto de la estructura molecular de los ácidos nafténicos en la reacción de corrosión [4,7,25] no se habían podido establecer relaciones experimentales que representen la heterogeneidad de estas mezclas complejas. Por esta razón, en esta tesis se plantearon metodologías para entender el efecto de parámetros estructurales promedio de los ácidos nafténicos de crudos y cortes de destilación y se utilizó esta información para proponer alternativas para la predicción de la corrosión aplicables a la industria del petróleo.

Las diferencias entre los parámetros estructurales y la reactividad de las fracciones de ácidos nafténicos obtenidas a partir de la variación del pH de la solución de naftenatos de sodio, apoya la teoría propuesta por Messer [6] , que plantea que los ácidos nafténicos están compuestos por grupos de ácidos de diferente reactividad. El efecto del pH de la solución extractora está relacionado con la constante de disociación de los ácidos nafténicos en la solución acuosa [26] por lo tanto, es de esperar que la constante de disociación en el hidrocarburo también sea diferente para las dos fracciones. A pesar que el modelo cinético propuesto en esta tesis no consideró la interacción entre las dos fracciones de ácidos en la reacción de corrosión, si se observó un incremento en el error de predicción de la reactividad para un rango en las relaciones molares que puede estar asociado a la interacción de las fracciones.

Otras investigaciones usando moléculas modelo mostraron que había una relación entre la corrosión y el peso molecular de los ácidos nafténicos [4,7,25,27]. Sin embargo, existe una limitación al intentar generalizar estas observaciones, debido a que el uso de moléculas modelo no permite cubrir el amplio rango de variación

del peso molecular de las mezclas de ácidos nafténicos presentes en crudos y cortes de destilación, los cuales varían en un rango entre 200 – 2000 g/mol [28]. Por esta razón, el uso de parámetros estructurales promedio permitió avanzar en el estado del arte sobre el entendimiento de la corrosión por ácidos nafténicos. Inicialmente se consideraba el TAN como la única variable para el desarrollo de correlaciones de predicción de la corrosividad de ácidos nafténicos. Sin embargo con el desarrollo de la tesis se establecieron metodologías para determinar otros parámetros que contemplan la heterogeneidad de estas mezclas basadas en el análisis de técnicas de espectroscopia.

Algunas correlaciones propuestas en la literatura para predecir la corrosión por ácidos nafténicos solo consideran el TAN como la única variable relacionada a la presencia de estos compuestos corrosivos [29,30]. El principal inconveniente al utilizar esas correlaciones radica en que no permiten diferenciar entre la corrosividad de dos crudos o mezclas con igual TAN. Por esta razón, en esta tesis se desarrollaron dos correlaciones para predicción de la corrosión por ácidos nafténicos que consideran, no solo la concentración de las especies corrosivas sino también la heterogeneidad en su naturaleza estructural.

La primera correlación relaciona parámetros estructurales promedio, calculados a partir de técnicas de espectroscopia, con la reactividad de los ácidos nafténicos. Estadísticamente se determinó que la relación molar F_2/F_3 , y el peso molecular promedio M_W son parámetros que tienen influencia significativa sobre la reactividad. A pesar que la influencia del M_W había sido propuesta por otros investigadores [4,6], no se había cuantificado su efecto en la reacción de corrosión para mezclas complejas. Por otra parte, la inclusión de la variable F_2/F_3 permite identificar la variación entre las concentración de dos tipos de ácidos con diferentes reactividad. La segunda correlación considera que los ácidos nafténicos contenidos en los diferentes cortes de destilación presentan diferentes estructuras moleculares y reactividades. Otras investigaciones habían determinado la corrosividad de los ácidos nafténicos de cortes de destilación, encontrando

variaciones significativas [18,27]. Sin embargo, no se había relacionado esta información con la corrosividad del crudo a partir de información de sus respectivos cortes de destilación, con el fin de proponer una expresión para predicción de la corrosión. Por esta razón, se utilizó información contenida en los ASSAYS de los crudos para proponer una correlación que contemple de manera indirecta la heterogeneidad y complejidad de los compuestos corrosivos. La correlación propuesta en esta tesis predice aceptablemente la corrosividad de crudos y debido que utiliza información de los ASSAYS que poseen todas refinerías, puede ser fácilmente incorporado a las herramientas de predicción y control.

Debido a las condiciones de alta temperatura y bajas presiones de las líneas de transferencia no era posible determinar la variación del TAN en la fase líquida, la cual se reduce por la vaporización de los ácidos nafténicos. El grado de vaporización de los ácidos nafténicos en las líneas de transferencia depende de las condiciones de temperatura y presión, las propiedades fisicoquímicas del crudo y el tipo y concentración de ácidos nafténicos. Si consideramos que la gestión para el control de la corrosión en la industria del petróleo se basa en el TAN del crudo o las mezclas a las condiciones de ingreso a las refinerías, es importante conocer el TAN a las condiciones de operación. Determinar el TAN a las condiciones de operación permite optimizar las estrategias de control de la corrosión, lo cual incrementa el margen de refinación. En esta tesis se propuso una metodología para simular la línea de transferencia entre los hornos de calentamiento y las unidades de destilación usando el simulador de procesos ASPEN HYSYS. Los resultados indican que el grado de reducción del TAN en la fase líquida es inversamente proporcional a la densidad API del crudo, obteniendo porcentajes de reducción del TAN cercanos al 35%. La metodología desarrollada en esta tesis considera la distribución de los ácidos nafténicos en cada uno de los cortes de destilación del crudo o la mezcla y por lo tanto permite hacer estudios específicos que pueden ser acoplados a las estrategias de control de la corrosión.

Para la industria del petróleo las herramientas de predicción de corrosión juegan un papel determinante en la integridad estructural de los activos, la seguridad industrial y en el margen de refinación. La rapidez con que cambia la composición de las mezclas que ingresan a las unidades de destilación dificulta la aplicación de alternativas de control de la corrosión. Un ensayo de corrosión convencional usando métodos de gravimetría puede tardar más de 72 horas, sin embargo, durante ese tiempo de operación la composición de la mezcla puede cambiar varias veces, retrasando significativamente el tiempo de respuesta requerido en la gestión de crudos. Por esta razón la búsqueda de métodos para la evaluación de la corrosión que reduzcan el tiempo de respuesta es un tema prioritario para la industria del petróleo. En esta tesis se propuso la quimiometría usando RMN-¹H como una alternativa para el desarrollo de herramientas de predicción de la corrosión. Los resultados demostraron una buena calidad en la predicción y considerando, que los ensayos de espectroscopia tardan menos de 2 horas, el tiempo de respuesta es acorde a las necesidades de la industria. Los resultados obtenidos en esta tesis son pioneros en el uso de estas técnicas para la predicción de la corrosión de crudos, generando un campo de aplicación y desarrollo en la industria del petróleo.

El aporte fundamental de esta tesis fue contribuir al estado del arte en el entendimiento de la corrosión por ácidos nafténicos y al desarrollo de herramientas de predicción que puedan ser usadas en la industria del petróleo a corto y mediano plazo. La metodología de fraccionamiento y caracterización permitió desarrollar un primer modelo cinético que considera los ácidos nafténicos como la mezcla de dos tipos de ácidos con diferentes parámetros estructurales promedio y reactividad. Por otra parte, las correlaciones estadísticas de predicción y la metodología de simulación de la línea de transferencia proporcionan a la industria del petróleo nacional herramientas para mejorar sus estrategias de control de la corrosión.

Referencias

1. Jego, G, et al. Calibration and performance evaluation of the STICS crop model for simulating. *Field Crops Res*, (151), pp. 65-77, 2013.
2. Mejia-Miranda, C, et al. Correlation for predicting corrosivity of crude oils using proton nuclear magnetic resonance and chemometric methods. 2015, *Energy and Fuels*, (29), pp. 7595-7600, 2015.
3. Rongbao, Li; ZENGMIN, Shen; BAILING, Li. Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ¹³C and ¹H NMR spectroscopy. *Fuel*, (67), pp. 565-569, 1988.
4. Yopez, Omar. On the chemical reaction between carboxylic acids and iron including the special case for naphthenic acid. *FUEL*, (86), pp. 1162-1168, 2007.
5. Kapusta, Sergio D. Safe processing of acid crudes. *CORROSION*, 04637, 2004.
6. Messer, Berry, et al. New Theory for Naphthenic Acid Corrosivity of Athabasca Oilsands Crudes. *CORROSION*, 04634 2004.
7. Dettman, Heather; LUO, Jingli. The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation. *CORROSION*, 2010.
8. Poveda, Juan C, et al. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (84), pp. 1-7, 2012.
9. Muhammad, Khan, et al. A non-Catalytic supercritical methanol route for effective desacidification of naphthenic acids. *Fuel*, (152), pp. 650-659, 2016.
10. Molina, Daniel, et al. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crudes oils. *Fuel*, (89), pp. 185-192, 2010.
11. Jameel, A.G.A, et al. Predicting Fuel Ignition Quality Using ¹H NMR Spectroscopy and Multiple Linear Regression. *Energy and Fuels*, (30), pp. 9819-9835, 2016.

12. Gillet, S, et al. Optimum conditions for crude oil and petroleum product analysis by carbon 13-Nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem*, (S2), pp. 813-817, 1980.
13. Gillet, S, et al. Quantitative carbon - 13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oil and petroleum products. 2. Average structure parameter fo representative samples. *Fuel*, (60), pp. 221-225, 1981.
14. Brown, J.K, et al. Hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy, (39), pp 87-96, 1960.
15. Kapur, G.S, et al. Estimation of total aromatic content of Vacuum Gas Oil (VGO) fractions (370-560C) by 1H NMR spectroscopy. *Energy and Fuels*, (19), pp. 1065-1071, 2005.
16. Otto, M. Chemometrics. Statstics and computers, application in analytical chemistry. New York : Willey-VCH, 1999.
17. Montgomery, D.C, et al. Applied Statistics and probability for engineers. New York : Jon Wiley and Son, 2003.
18. Laredo, Georgina, C, et al. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in isthmus and Maya crude oils. *Fuel*, (83), pp. 1689-1695, 2004.
19. Malacarne, F.S, et al. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. Electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Fuel* , (104), pp. 656-663, 2013.
20. Hemmingsen, P, et al. Structural characterization and interfacial behaviour of acidic compounds extrated from North Sea Oil. *Energy and Fuels*, 2006.
21. W.P, Jhon, et al. Analysis and characterization of naphthenic acids by gaschromatography-electron impact mass spectrometry of tert-butyl dimethylsilyl derivates. *Journal of Chromatography A*. (807), pp. 241-251, 1998.

22. Clemente, J.S, et al. Statistical comparison of naphthenic acid characterized by gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere*, pp. 1265-1274, 2003.
23. Alvisi, P.P; Lins, Vanesa F.C. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. *Engineering Failure Analysis*, (18), pp. 1403-1406, 2011.
24. Huang, B.S, et al. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. *Applied Surface Science*, (259), pp. 664-670, 2012.
25. Dettman, H; Luo, J. Refinery Corrosión, organic acid structure and Athabasca bitumen. *CORROSION*, 09336, 2009.
26. Huang, R., Nian, S. y Chelme-Ayala, P. Fractionation of oil sands-process affected water using pH-dependent extractions: A study of dissociation constants for naphthenic acids species. *Chemosphere*, (127), pp. 291-296, 2015.
27. Freitas, S, et al. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Fuel*, (104), pp. 656-663, 2013.
28. Biryukova, OV, et al. Biodegradation of naphthenic acids by rhizosphere microorganisms. *Chemosphere*, (67), pp. 2058-2064, 2007.
29. Tebbal, Saadedine, et al. Analysys and corrisivity testing of eight crude oils. *CORROSION*, 04636, 2004.
30. Duarte, G, et al. Sulfidation and Naphthenic Acid Corrosion of UNS S31603, UNS S31703 and UNS S44400 Series. *Corrosion*, 2567, 2013.

Bibliografía

Alvisi, P.P; Lins, Vanesa F.C. An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant. *Engineering Failure Analysis*, (18), pp. 1403-1406, 2011.

Bannwart, A, et al. Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines exposed to heavy crude oil and water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (51), pp. 9-16, 2006.

Barrowa, Mark P, et al. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of principal components in oilsands naphthenic acids. *Journal of Chromatography A*, (1058), pp. 51-59, 2004.

Biryukova, OV, et al. Biodegradation of naphthenic acids by rhizosphere microorganisms. *Chemosphere*, (67), pp. 2058-2064, 2007.

Borges. B, Acevedo. S Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo. Borges. B, Acevedo. S., *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, (27), pp. 83-94, 2007.

Brown, J.K, et al. Hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy, (39), pp 87-96, 1960.

Clemente, J.S, et al. Statistical comparison of naphthenic acid characterized by gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere*, pp. 1265-1274, 2003.

Dettman, H; Luo, J. Refinery Corrosión, organic acid structure and Athabasca bitumen. *CORROSION*, 09336, 2009.

Dettman, Heather; LUO, Jingli. The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation. *CORROSION*, 2010.

Ding, Lianhui, et al. Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides. *Applied Catalyst A: General*, (371), pp. 121-130, 2009.

Duarte, G, et al. Sulfidation and Naphthenic Acid Corrosion of UNS S31603, UNS S31703 and UNS S44400 Series. *Corrosion*, 2567, 2013.

Dzidic, I, et al. Determination of Naphthenic Acids in California Crudes and Refinery Wastewaters by Fluoride Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry., *Anal. Chem.*, (60), pp. 1318-1323, 1998.

Fan, Tseng Pu. Characterization of naphthenic acids in petroleum by fast atom bombardment mass spectrometry. *Energy Fuels*, (5), pp. 371-375, 1991.

Freitas, S, et al. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Fuel*, (104), pp. 656-663, 2013.

Gillet, S, et al. Optimum conditions for crude oil and petroleum product analysis by carbon 13-Nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem*, (S2), pp. 813-817, 1980.

Gillet, S, et al. Quantitative carbon - 13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oil and petroleum products. 2. Average structure parameter for representative samples. *Fuel*, (60), pp. 221-225, 1981.

Goodrich, A, et al. Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. *FUEL*, (198), pp. 715-722, 2013.

Hemmingsen, P, et al. Structural characterization and interfacial behaviour of acidic compounds extracted from North Sea Oil. *Energy and Fuels*, 2006.

Hernandez-Barajas, J.R, et al. A comprehensive estimation of kinetic parameters in lumped catalytic. *FUEL*, (88), pp. 169-178, 2009.

HSU, Chang S, et al. Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry. *Energy Fuels*, Vol. 14, pp. 217-223, 2000.

Huang, B.S, et al. Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit. *Applied Surface Science*, (259), pp. 664-670, 2012.

Huang, R., Nian, S. y Chelme-Ayala, P. Fractionation of oil sands-process affected water using pH-dependent extractions: A study of dissociation constants for naphthenic acids species. *Chemosphere*, (127), pp. 291-296, 2015.

Jamieson, P.D, et al. A test of the computer simulation model ARCHWHEAI on wheat crops grown in New Zeland. *Field Crops Res.*, (27), pp. 337-350. 1991.

Jego, G, et al. Calibration and performance evaluation of the STICS crop model for simulating. *Field Crops Res*, (151), pp. 65-77, 2013.

Kapusta, Sergio D. Safe processing of acid crudes. *CORROSION*, 04637, 2004.

Kapur, G.S, et al. Estimation of total aromatic content of Vacuum Gas Oil (VGO) fractions (370-560C) by ¹H NMR spectroscopy. *Energy and Fuels*, (19), pp. 1065-1071, 2005.

Kumar, Ravi Bhashakar, et al. Reactive Extraction of Naphthenic Acid by using sodium hydroxide as an extractant. *International Journal of Advanced Engineering Technology*., (5), pp. 103-106, 2014.

Laredo, Georgina, C, et al. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in isthmus and Maya crude oils. *Fuel*, (83), pp. 1689-1695, 2004.

Laredo, G, et al. Identification of naphthenic acids and other corrosivity-related characteristics in crude oil and vacuum gas oils from Mexican Refinery. *Energy&Fuels*, (18), pp. 1687-1694, 2004

Mejia-Miranda, Carlos, et al. Correlation for predicting corrosivity of crude oils using proton nuclear magnetic resonance and chemometric methods. 2015, *Energy and Fuels*, Vol. 29, pp. 7595-7600, 2015.

Mehnoosh, M, et al. Impact of ionic strength on partitioning of naphthenic acids in water-crude oil systems - Determination through high field NMR. *FUEL*, (112), pp. 236-248, 2013.

Mejía-Miranda, C, et al. A kinetic study of esterification of naphthenic acids from a Colombian heavy crude oil. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*., (4), 2012.

Messer, Berry, et al. New Theory for Naphthenic Acid Corrosivity of Athabasca Oilsands Crudes. *CORROSION*, 04634 2004.

Molina, Daniel, et al. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crudes oils. *Fuel*, (89), pp. 185-192, 2010.

Montgomery, D.C, et al. *Applied Statistics and probability for engineers*. New York : Jon Wiley and Son, 2003.

Muhammad, Khan, et al. A-non Catalytic supercritical methanol route for effective desacidification of naphthenic acids. *Fuel*, (152), pp. 650-659, 2016.

Otto, M. *Chemometrics. Statistics and computers, application in analytical chemistry*. New York : Willey-VCH, 1999.

Pinzon, J.R. *Procesamiento de Espectros RMN con MestRec*. Universidad Nacional de Colombia. 2004.

Poveda, Juan C, et al. Average molecular paramters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering* , (84), pp. 1-7, 2012.

Qu, D.R, et al. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. *Corrosion Science*, (48), 2006.

Quian, S.A, et al. Structural characterization of pitch feedstocks for coke making: use of ^{13}C coupled ^1H n.mr. spectroscopy. *Fuel*, (63), pp. 268-273, 1985.

Rongbao, Li; ZENGMIN, Shen; BAILING, Li. Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ^{13}C and ^1H NMR spectroscopy. *Fuel* , (67), pp. 565-569, 1988.

Rudzinski, Walter E, et al. Tandem Mass Spectrometric Characterization of Commercial Naphthenic Acid and Maya Crude Oil. *Energy and Fuels*, (16), pp. 1178-1185, 2002.

Silva, J.P, et al. Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clays adsorbent. *Fuel Processing Technology* , (112), pp. 57-63, 2013.

Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. ASTM D4294.

Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM D664.

Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. ASTM D4052.

Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM G1-03. 2011.

Tebbal, S.; Kane, R.D. Review of critical factors affecting crude corrosivity. CORROSION, 607, 1996.

Tebbal, Saadedine, et al. Analysis and corrosivity testing of eight crude oils. CORROSION, 04636, 2004.

Tomczyk, N.A , et al. On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acid type distribution in a California Crude Oil. Energy and Fuels, (15), pp. 1498-1504. 2001.

Vera S, et al. Optimization of petroleum acid isolation from lower oil fractions of Vojvodina "Velebit" oil. APTEFF , (34), 200

Wang, Xiaoqi; YONGAN, Gu. Characterization of Precipitated Asphaltenes and Deasphalted Oils of the Medium Crude Oil CO₂ and Medium Crude Oil n-Pentane Systems. Energy&Fuels, (25), pp. 5232-5241, 2011.

Williams, R.B. Characterization of hydrocarbons in petroleum by nuclear magnetic resonance spectrometry. Am. Test. Mater. Spec. Tech., (224), pp. 168-194, 1958.

W.P, Jhon, et al. Analysis and characterization of naphthenic acids by gaschromatography-electron impact mass spectrometry of tert-butyldimethylsilyl derivatives. Journal of Chromatography A. (807), pp. 241-251, 1998.

Yepez, Omar. On the chemical reaction between carboxylic acids and iron including the special case for naphthenic acid. FUEL, (86), pp. 1162-1168, 2007.

Zafar, Faisal, et al. Total Acid Number Reduction of Naphthenic Acid Using Subcritical Methanol and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Octylsulfate. Procedia Engineering, (148), pp. 1074-1080, 2016.

Zhenbo, Lu, et al. Determination of naphthenic acids in crude oil by chemical ionization mass spectrometry. Chinese journal of geochemistry, (24), pp. 67-72, 2005.

ANEXOS

Tabla B. 1. Compuestos hipotéticos en la simulación de la línea de Transferencia

Compuesto	MW	Densidad g/cm3	PC, PSIA	Vc, ft3/lbmol	Punto Ebull. °C	TC °C
L-C2H4O2*	60.05	0.752	831.14	2.747	118	314.1
L-C3H6O2*	74.08	0.770	722.34	3.644	140	335.4
L-C4H8O2*	88.11	0.786	633.58	4.541	163	356.4
L-C5H10O2*	102.13	0.800	560.23	5.438	186	377.3
C1-C6H12O2*	114.14	0.812	560.23	5.951	207	394.2
L-C6H12O2*	116.16	0.813	498.92	6.335	209	398.1
A-C7H6O2*	122.12	0.819	750.67	5.422	221	415.1
C1-1-C7H12O2*	128.17	0.823	498.92	6.848	230	415.0
L-C7H14O2*	130.19	0.824	447.15	7.232	232	418.8
A-C8H8O2*	136.15	0.830	656.82	6.319	244	435.6
C1-2-C8H14O2*	142.20	0.834	447.15	7.745	253	435.9
L-C8H16O2*	144.21	0.835	403.04	8.129	255	439.6
C2-C9H14O2*	154.21	0.843	451.15	8.161	274	456.4
L-C9H18O2*	158.24	0.845	365.15	9.026	278	460.5
C2-1-C10H16O2*	168.24	0.853	406.46	9.058	296	477.5
C2-2-C11H18O2*	182.26	0.863	368.09	9.955	319	498.7
C3-C12H18O2*	194.27	0.871	371.08	10.372	340	519.4
C3-1-C13H20O2*	208.30	0.881	337.51	11.269	363	541.1
C3-2-C14H22O2*	222.33	0.891	308.29	12.166	386	563.1
C4-C15H22O2*	234.34	0.899	310.58	12.583	406	584.3
C4-1-C16H24O2*	248.36	0.909	284.72	13.480	429	607.0
C4-2-C17H26O2*	262.39	0.918	261.96	14.377	452	630.2
C5-C18H26O2*	274.40	0.925	263.75	14.793	473	652.3
C5-1-C19H28O2*	288.43	0.933	243.41	15.690	496	676.5
C5-2-C20H30O2*	302.46	0.939	225.34	16.587	518	701.3
C6-C21H30O2*	314.47	0.943	226.77	17.004	539	724.6
C6-1-C22H32O2*	328.49	0.943	210.49	17.901	562	750.6
C6-1-C23H34O2*	342.52	0.943	195.90	18.798	585	777.5
C7-C24H34O2*	354.53	0.943	197.05	19.214	605	802.4
C7-1-C25H36O2*	368.56	0.943	183.81	20.111	628	830.8
C7-2-C26H38O2*	382.58	0.943	171.87	21.008	651	860.3
C8-C27H38O2*	394.60	0.943	172.82	21.425	672	887.3
C8-1-C28H40O2*	408.62	0.943	161.91	22.322	695	918.7
C8-2-C29H42O2*	422.65	0.943	152.00	23.219	717	951.3
C9-C30H42O2*	434.66	0.943	152.79	23.635	738	980.9
C9-1-C31H44O2*	448.69	0.943	143.70	24.532	761	1016.0
C9-2-C32H46O2*	462.71	0.943	135.39	25.429	784	1052.7
C10-C33H46O2*	474.73	0.943	136.06	25.846	804	1085.5
C10-1-C34H48O2*	488.75	0.943	128.39	26.743	827	1125.3
C10-2-C35H50O2*	502.78	0.943	121.36	27.640	850	1166.9
C11-C36H50O2*	514.79	0.943	121.93	28.056	871	1203.8
C11-1-C38H52O2*	528.82	0.943	115.41	28.953	894	1249.3