

**EVALUACIÓN DE RESINAS COMERCIALES DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA
LA REMOCIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS**

LIBARDO NAVAS QUIROGA

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

2009

**EVALUACIÓN DE RESINAS COMERCIALES DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA
LA REMOCIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS**

LIBARDO NAVAS QUIROGA

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

Director

M.sc. Custodio Vásquez Quintero

Codirector

Ph.D Haydee Quiroga Becerra

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

2009

*A Dios: mi fortaleza y luz que a diario
ilumina mi camino*

*A mis padres, por todo el sacrificio, la
confianza y el apoyo que me han brindado*

A mis hermanos Cesar y Karen

*A Paola, por su apoyo y compañía durante
todo este tiempo*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible, financiado y desarrollado bajo el convenio 006 de 2006 UIS-ICP. Y agradezco a:

La Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de ingeniería química y a sus profesores por la formación y conocimientos que me han brindado.

A los profesores Darío Yesid Peña y Custodio Vásquez a quienes agradezco por su colaboración y formación dada dentro del semillero de investigación y durante el desarrollo de este trabajo.

A la Ingeniera Haydee Quiroga por su orientación y permanente asesoramiento en el desarrollo de este proyecto; por el apoyo que me ha brindado y la confianza que ha depositado en mí.

A los ingenieros del GIC, Carlos Mejía, Eddy, Carlos Mauricio y a la ingeniera Jenny del ICP por el tiempo y su oportuna colaboración.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEORICO	4
1.1. Ácidos Nafténicos	4
1.1.1. Generalidades	4
1.1.2. Corrosión por ácidos nafténicos	4
1.2. Adsorción	5
1.2.1. Resinas de intercambio iónico	6
1.2.2. Cinética de adsorción e intercambio iónico	7
1.2.3. Adsorción en lecho fijo	7
2. METODOLOGÍA	9
2.1. Revisión bibliográfica	9
2.2. Evaluación de la técnica	9
2.2.1. Selección y acondicionamiento de las resinas	11
2.2.2. Ensayos en discontinuo	12
2.2.2.1. Evaluación del equilibrio de adsorción	12
2.2.2.2. Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción	13
2.2.2.3. Evaluación de la cinética de adsorción	13
2.2.3. Ensayos en columna	13
2.2.3.1. Empaquetamiento de la columna	13
2.2.3.2. Operación de adsorción en lecho fijo	14
2.2.3.3. Elución	14
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	15
3.1. Equilibrio de adsorción	15

3.1.1.	Equilibrio de adsorción usando ácido nafténico comercial disuelto en n-heptano	15
3.1.2.	Adsorción del ácido nafténico del Jet-A.	17
3.2.	Efecto de la temperatura sobre la adsorción de ácidos nafténicos de n-heptano	18
3.3.	Cinética de adsorción	18
3.4.	Adsorción En lecho fijo	19
3.5.	Desorción (Elución)	22
4.	CONCLUSIONES	24
	BIBLIOGRAFÍA	25
	ANEXOS	27

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Crudos pesados, extrapesados y bitumen	1
Figura 2. Distribución de reservas identificadas de petróleo en 2003	2
Figura 3. Estructura generalizada de los ácidos nafténicos	4
Figura 4. Onda de adsorción para un sistema en lecho fijo	8
Figura 5. Diagrama de la metodología	9
Figura 6. Procedimiento para la evaluación de la técnica de intercambio iónico	10
Figura 7. Esquema del montaje para el estudio en columna	14
Figura 8. Equilibrio de adsorción de ácidos nafténicos sobre las resinas a 23°C	15
Figura 9. Interacción entre el ácido y la resina	16
Figura 10. Isotherma de adsorción de ácidos nafténicos provenientes de un Jet-A sobre la resina Amberlyst A 26 OH	17
Figura 11. Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción	18
Figura 12. Efecto del tiempo sobre el equilibrio de adsorción	19
Figura 13. Curva ruptura para una solución n-heptano + ácido nafténico; concentración en el alimento $8.369 \cdot 10^{-2}$ mol/L; flujo promedio, 3.8 BV/h	20
Figura 14. Curva ruptura para una solución n-heptano + ácido nafténico; concentración en el alimento $8.369 \cdot 10^{-2}$ mol/L; flujo promedio, 1.5 BV/h	21
Figura 15. Curva ruptura para una solución n-heptano + ácido nafténico; concentración en el alimento $3.958 \cdot 10^{-2}$ mol/L; flujo promedio, 2.85 BV/h	22
Figura 16. Reacción de esterificación a través de catálisis heterogénea	22

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Especificaciones de las resinas	11
Tabla 2. Capacidad y constante de equilibrio de las resinas	16
Tabla 3. Detalles de la columna empacada	19

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Tipos más comunes de ácidos nafténicos.	27
Anexo 2. Áreas afectadas en refinería por los ácidos nafténicos, H ₂ S y HCl	28
Anexo 3. Espectro infrarrojo (IR) correspondiente al ácido nafténico comercial marca fluka.	29

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE RESINAS COMERCIALES DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA REMOCIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS*

AUTOR: NAVAS QUIROGA, Libardo**

PALABRAS CLAVES: Ácidos nafténicos, Resinas de intercambio iónico, Equilibrio de adsorción, operación en columna.

Se estudio el equilibrio de adsorción de ácidos nafténicos sobre tres diferentes resinas comerciales de intercambio aniónico tipo macroporo, dos de ellas débilmente básicas (dowex Marathon, Lewatit MP 62) y otra fuertemente básica (Amberlyst A26 OH). La resina Amberlyst A26 OH mostró una capacidad y un equilibrio de adsorción más alto que las débiles gracias a la fuerte interacción entre el grupo ácido y el grupo amino cuaternario presente en la resina; ensayos posteriores se llevaron a cabo usando esta resina que fue la que mostró mejores resultados. Se determinó el efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción usando la resina aniónica fuerte; disminuyendo en un 12% el valor de la capacidad máxima de adsorción al aumentar la temperatura de operación desde 23°C hasta 55°C. Se evaluó el efecto del tiempo sobre el equilibrio de adsorción; siendo necesario un tiempo de operación de 4 horas, para garantizar que el equilibrio fuese alcanzado por completo. Se llevó a cabo el proceso de adsorción en lecho fijo usando una columna de vidrio y flujo descendente, donde se varió el flujo y la concentración de ácidos nafténicos en el alimento para evaluar su efecto sobre la saturación de la resina hasta el momento en el que es alcanzado el punto de ruptura. La regeneración de la resina se realizó usando metanol como agente eluyente; en donde la resina amberlyst A26 OH, catalizó la reacción de metilesterificación de los ácidos nafténicos.

* Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías físicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. Director: Msc. Custodio Vásquez Quintero. Codirector: PhD. Haydeé Quiroga Becerra.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF COMMERCIAL ION EXCHANGE RESINS FOR THE REMOVAL OF NAPHTHENIC ACIDS*

AUTHOR: NAVAS QUIROGA, Libardo**

KEY WORDS: Naphthenic Acids, Ion Exchange resins, Adsorption equilibrium, Column operation.

This work presents a study about the adsorption equilibrium of naphthenic acids on three different commercial anion-exchange resins macropore types, including two weakly basics (Dowex Marathon, Lewatit MP 62) and other strongly basic (Amberlyst A26 OH). Resin Amberlyst A26 OH showed a higher capacity and adsorption equilibrium than weak basic by the strong interaction between the acid groups and quaternary amino groups present in the resin, subsequent tests using this resin showed better results. We determined the effect of temperature on adsorption equilibrium using the strong anionic resin, showing a 12% decline in the value of the maximum adsorption capacity with increasing operating temperature from 23 ° C to 55 ° C. Considered the effect of time on the adsorption equilibrium; be required an operation time of 4 hours, to ensure that equilibrium was completely reached. Carried out the absorption process using a glass column and downward flow, where the flow varied and the concentration of naphthenic acids in food to evaluate its effect on resin saturation until it reached the breaking point. The resin regeneration performed using methanol as an eluent agent, where the Amberlyst A26 OH resin, catalyzed the methylation reaction of the naphthenic acids.

* * Proyecto de grado

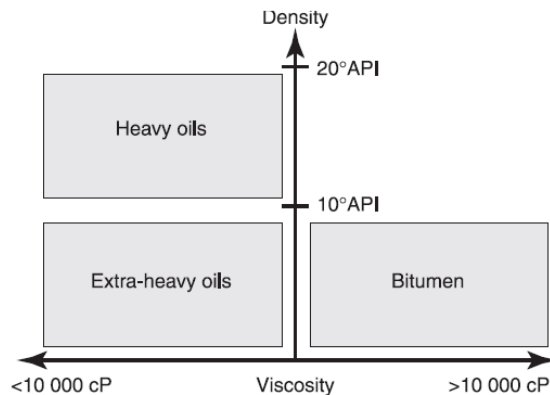
** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Msc. Custodio Vásquez Quintero. Codirector: PhD. Haydeé Quiroga Becerra.

INTRODUCCIÓN

La disminución en los suministros de petróleo, los altos precios de la energía, y la necesidad de restituir las reservas, están incentivando a las compañías petroleras a invertir en yacimientos de petróleo pesado y extrapesado. Los crudos pesados representan un desafío tecnológico a la hora de su producción, transporte y refinación; desafíos que están siendo superados con la implementación de nuevas tecnologías y mejoras a las que ya se tenían para tratamiento de crudos convencionales.

Los crudos pesados en relación a los convencionales poseen diferentes propiedades físicas y químicas, generalmente degradadas: viscosidad más alta, mayor contenido de metales, y contenidos elevados de azufre y nitrógeno.¹ Así como de ácidos orgánicos.

Figura 1. Crudos pesados, extrapesados y bitumen



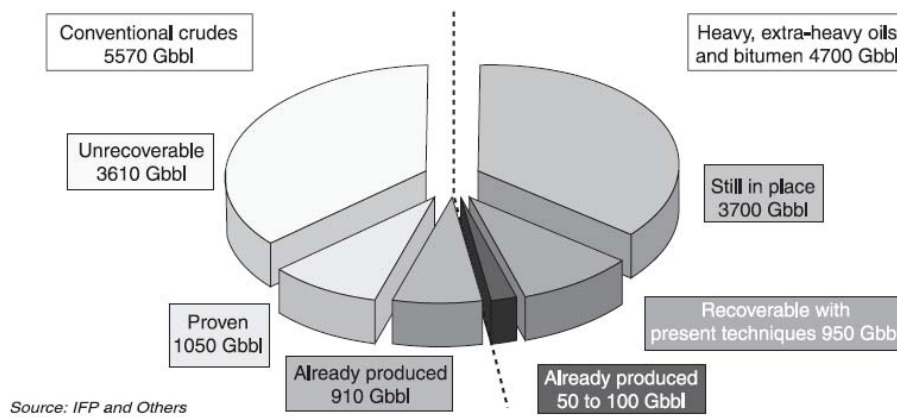
Diferentes categorías de crudo pesado son usualmente definidas de acuerdo a su densidad (*Figura 1*).

¹ Saniere, I. Hénaut and J. F. Argillier., Pipeline Transportation of heavy Oils, a strategic, economic and technological Challenge. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol 59 (2004), No 5, p 456

- Crudos pesados. Entre 10 y 20 °API
- Crudos extrapesados y bitumen. °API < 10 (La viscosidad hace la distinción entre ambos)

Las reservas identificadas de crudos pesados, extrapesados y bitumen son estimadas en alrededor de 4800 Gbbl alrededor del mundo; esto es equivalente a las fuentes restantes de petróleo convencional descubierto hasta ahora. Solo un poco de estos crudos pesados han sido explotados hasta ahora, 1 a 2%. (Véase figura 2). Cerca del 87% de estos recursos están presentes como bitumen en Canadá, crudos extrapesados en Venezuela y crudos pesados en Rusia.¹

Figura 2. Distribución de reservas identificadas de petróleo en 2003



En Colombia, el panorama no es diferente al observado en el resto del mundo. Entre el año 2002 y 2006 se ha triplicado la producción total en los campos de producción de crudos pesados: Castilla, Nare y Rubiales. Además, estudios han demostrado la potencialidad de crudos de bajo °API especialmente en las cuencas llanos y valle medio del magdalena con el 99% del crudo <15 °API en el país.²

² II Colombia Oil & Gas Journal Investment Conference. Cartagena de indias, Diciembre 5 de 2006

Un problema conocido en el procesamiento de crudos pesados, es la corrosión asociada a su naturaleza ácida. Los ácidos nafténicos fueron observados por primera vez en procesos de destilación en 1920. En el pasado, existían ciertas dificultades para diferenciar si la corrosión observada a alta temperatura se debía a los ácidos nafténicos o compuestos de azufre. Hoy día es bien conocido que la corrosión nafténica está asociada al TAN, contenido de azufre, temperatura y velocidad del fluido. Este tipo de corrosión generalmente es alta cuando el crudo procesado tiene un TAN superior a 0.5³.

La corrosión por ácidos orgánicos es generalmente confinada a un rango de temperatura de 230 - 400 °C, y es más severa a temperaturas de condensación, ocurriendo solo en fase líquida. Sin embargo, algunas refinerías han reportado corrosión a temperaturas menores como 180°C.⁴ A raíz de esto, existe la necesidad de controlar la corrosión en equipos de refinería cuyas temperaturas de operación estén dentro de este rango de afectación, tales como torres de destilación atmosféricas y al vacío, hornos, entre otros.

Los ácidos nafténicos pueden ser separados del crudo tomando ventaja de su naturaleza ácida. La extracción líquido-líquido usando NaOH o soluciones de amonio es uno de los métodos efectivos para recuperar los ácidos, pero estos sistemas tienden a formar emulsiones estables. Para soluciones que contienen solutos a bajas concentraciones, es mejor usar técnicas adsorptivas de separación.⁵

³ Georgina C. Laredo, Carla R. López, Regina E. Álvarez, José L. Cano., Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in isthmus and Maya crude oils.

⁴ Ricardo A. González. ESSO P.A.S.R.L. PROCESAMIENTO DE CRUDOS DE ALTO TAN. Integridad – Herramientas para control de corrosión.

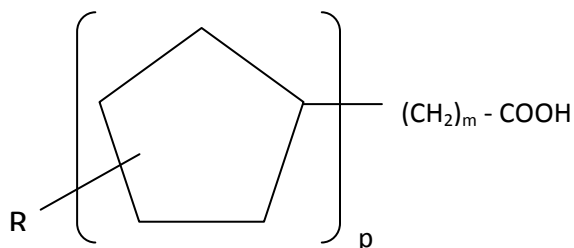
⁵ V.G. Gaikar, Debashish Maiti. ADSORPTIVE RECOVERY OF NAPHTHENIC ACIDS USING ION-EXCHANGE RESINS. Reactive & Functional polymers. 31 (1996) p.155

1. MARCO TEÓRICO

1.1. ACIDOS NAFTÉNICOS

1.1.1. Generalidades. El término “ácido nafténico” proviene del ácido carboxílico mono básico y engloba una larga variedad de ácidos orgánicos presentes en el petróleo crudo que incluye ácidos alifáticos, aromáticos y nafténicos. En la figura 3, se observa una formula generalizada de esta clase de ácidos. Además en el anexo 1 se muestran algunas de las diferentes estructuras.

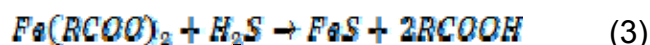
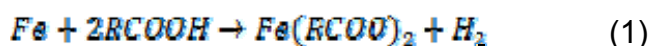
Figura 3. Estructura generalizada de los ácidos nafténicos. Donde: $m > 1$, R=Grupo alifático corto, p =número de anillos fusionados.



En las fracciones de destilado, el contenido de ácidos nafténicos incrementa al aumentar el peso molecular promedio, presentando un máximo entre los 300 y 400°C, para luego disminuir la concentración en las fracciones que destilan a una temperatura mayor.

1.1.2. Corrosión por ácidos nafténicos. La corrosión por ácidos orgánicos, solo en fase líquida, produce naftenato de hierro que es extremadamente soluble en petróleo dejando la superficie del metal sin productos de corrosión. Esta reacción compete con la propia entre el azufre reactivo, también presente en el crudo, y el acero que forma una capa de sulfuro de hierro. Si bien esta capa protege al acero de la corrosión más arriba mencionada, la remoción de la misma a causa de turbulencias, altas velocidades concentración de ácido, deja la superficie libre para

ser corroída nuevamente con la siguiente pérdida de espesor y compromiso de la resistencia. En el anexo 2. Se muestran las áreas afectadas en la refinería por efecto de los ácidos nafténicos. Las reacciones que intervienen en este proceso pueden observarse en las siguientes ecuaciones.



La ecuación (1) representa el ataque directo de los ácidos nafténicos sobre el acero, mientras la ecuación (2) representa la corrosión por H₂S. La ecuación (3) representa la reacción del H₂S con el naftenato de hierro para producir sulfuro de hierro.

El número de neutralización o “Total Acid Number” (TAN) es la forma en que comúnmente se mide la acidez de los crudos o sus derivados mediante un ensayo de titulación potenciométrica y representa los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar 1 g de producto. En el presente trabajo se supuso que los ácidos eran monocarboxílicos, además que la densidad de la solución a bajas concentraciones de ácido era igual a la del solvente puro. Bajo estas condiciones, se creó un factor de conversión entre el TAN y la concentración molar de los ácidos nafténicos en el solvente (n-heptano).

1.2. ADSORCIÓN

La adsorción es la transferencia selectiva de uno o más solutos de una fase fluida a un lote de partículas sólidas. La selectividad común de un sólido adsorbente entre el soluto y el fluido portador o entre varios solutos, hace posible la separación de ciertos solutos presentes en el fluido portador o entre sí. En forma

similar, en la operación inversa, desorción, se realiza a menudo la separación de las especies que se encontraban originalmente en el sólido.

El fenómeno de la adsorción puede clasificarse como físico o químico. La *adsorción física*, también denominada de *Van Der Waals*, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. Por otra parte, la *adsorción química* o activada es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida, además la fuerza de adhesión es mucho mayor que la que se presenta en la adsorción física.

1.2.1. Resinas de intercambio iónico. Una resina de intercambio iónico puede considerarse como una estructura de cadenas hidrocarbonadas a las que se encuentran unidos de forma rígida grupos iónicos libres. Estas cadenas se encuentran unidas transversalmente formando una matriz tridimensional que proporciona rigidez a la resina y donde el grado de reticulación o entrecruzamiento determina la estructura porosa interna de la misma. Como los iones deben difundirse en el interior de la resina para que ocurra el intercambio, la selección del grado de reticulación puede limitar la movilidad de los iones participantes.

La mayor parte de los materiales de esferas de intercambio iónico se fabrican usando un proceso de polimerización de suspensión, que utiliza estireno y divinilbenceno (DVB). El divinilbenceno es un agente entrecruzante que le proporciona a las esferas su fortaleza física, e insolubilidad en el solvente. Dependiendo de las cargas en los sitios de intercambio las resinas pueden ser catiónicas o aniónicas.

Selectividad de resinas. La selectividad o afinidad de resinas de intercambio iónico es influida por las propiedades de la esfera, los iones intercambiados y la solución en la cual están presentes los iones.

Las resinas de intercambio iónico por lo general tienen una mayor selectividad hacia los iones de mayor carga o valencia. Entre los iones con una misma carga se encuentran mayores afinidades hacia los iones con un número atómico más alto. Estas relaciones de afinidad son revertidas en soluciones concentradas. Esto es lo que hace posible la regeneración de las resinas agotadas.

1.2.2. Cinética de adsorción e intercambio iónico. La velocidad de adsorción o cinética de las reacciones de intercambio iónico es gobernada por varios factores. La solución que está siendo tratada tiene un efecto; las concentraciones más altas de solución pueden acelerar la velocidad de reacción. La cantidad de entrecruzamiento de DVB en la esfera determina la porosidad de la esfera y, además, la movilidad iónica dentro de esta. El tamaño de las moléculas o iones que están siendo adsorbidos o intercambiados también influye en la cinética y depende un tanto del tamaño de los poros en la estructura de la resina. El tamaño de la esfera también tiene un efecto; las esferas más pequeñas presentan una vía de difusión más corta hacia los sitios activos en la parte interior de las esferas.

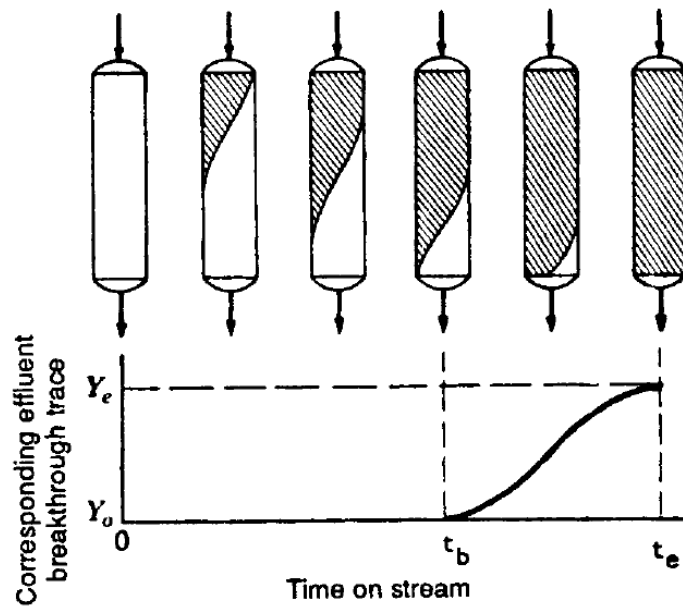
1.2.3. Adsorción en lecho fijo. La operación de adsorción se realiza habitualmente en semicontinuo, en un lecho fijo de resina a través del cual fluye una disolución. El régimen de funcionamiento no es estacionario por variar continuamente la concentración de los iones en cada punto del sistema.

Al inicio de la operación de un lecho, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho donde el fluido se pone en contacto con intercambiador fresco. A medida que transcurre el tiempo, el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado y la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada. La región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración es la llamada zona de transferencia de materia, esta zona separa la zona virgen de la resina y la de saturación y sus límites frecuentemente se toman como $c/c_0=0.95$ a 0.05

A medida que progresa la adsorción, la zona de transferencia de materia se traslada en el lecho hasta alcanzar su extremo inferior (Figura 4), instante a partir del cual la disolución de salida contendrá cantidades crecientes del soluto que se desea adsorber.

El tiempo transcurrido desde el comienzo de la operación en el lecho hasta que los iones de la disolución aparecen en la corriente de salida o más concretamente, cuando se alcanza la máxima concentración permisible en el efluente, se denomina *tiempo de ruptura* (t_R). En este momento, la corriente se desviará a un segundo lecho, iniciando el proceso de regeneración del primero. La curva que representa la evolución de la concentración del efluente que abandona el lecho recibe el nombre de Curva de ruptura (Véase la figura 4).

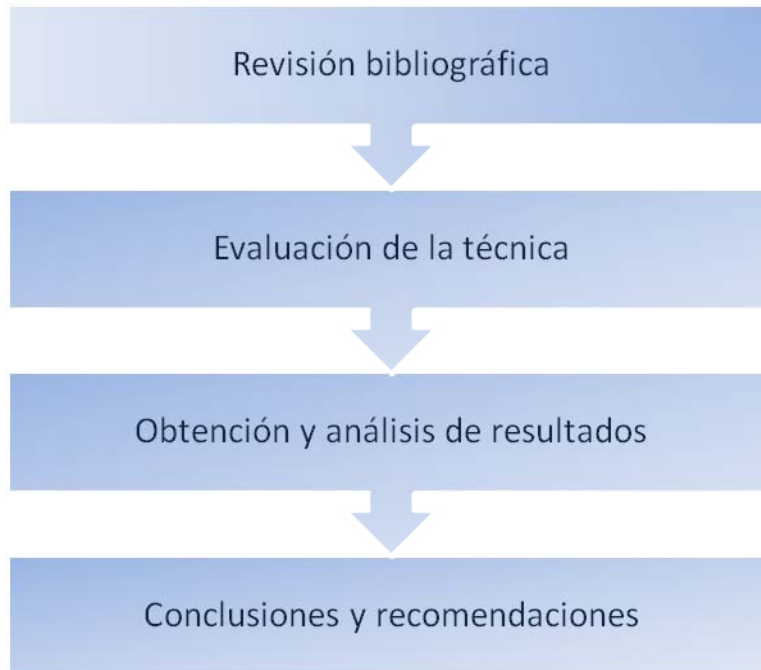
Figura 4. Onda de adsorción para un sistema en lecho fijo



El conocimiento de la curva de ruptura, es fundamental para el diseño de un lecho fijo, y en general debe determinarse experimentalmente, dada la dificultad que entraña su predicción.

2. METODOLOGÍA

Figura 5. Diagrama de la metodología

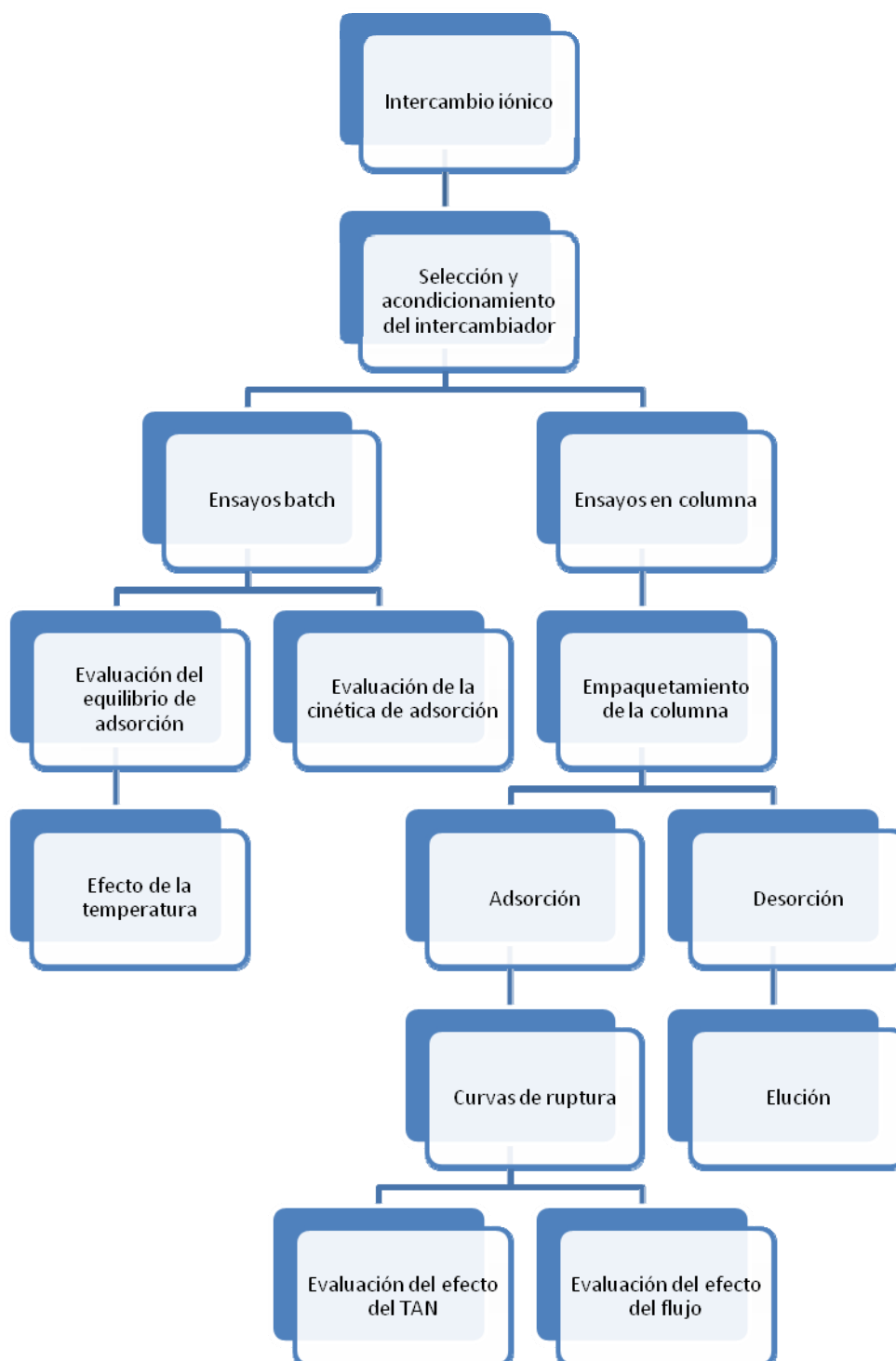


Con base en los objetivos y los alcances del proyecto, se definió la metodología a seguir en el desarrollo del mismo como se muestra en la figura 5.

2.1. Revisión bibliográfica. Se revisaron diferentes fuentes de información como Revistas especializadas, bases de datos, libros, memorias, entre otros.

2.2. Evaluación de la técnica. Para evaluar la operación de adsorción como una alternativa aplicada en la remoción de ácidos nafténicos se llevó a cabo el procedimiento mostrado en la figura 6.

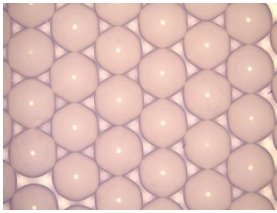
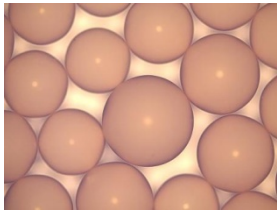
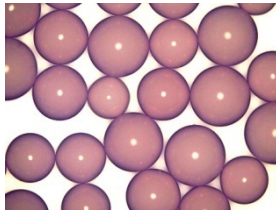
Figura 6. Procedimiento para la evaluación de la técnica de intercambio iónico



2.2.1. Selección y acondicionamiento de las resinas. Se seleccionaron 3 resinas de intercambio aniónico dos de ellas débilmente básicas (Dowex Marathon WBA y Lewatit MP 62, suministradas por Dow Chemical Company y Lanxess COMPANY respectivamente) y una tercera fuertemente básica (Amberlyst A26 OH, suministrada por Rohm and Haas company). En tabla 1 se da una descripción detallada de cada una de ellas.

No hubo necesidad de acondicionar las resinas, solo fue necesario eliminar la humedad llevándolas a una estufa a 60°C durante 6 horas. Luego fueron llevadas a un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Tabla 1. Especificaciones de las resinas

Propiedades	Dowex Marathon WBA	Lewatit MP 62	Amberlyst A 26 OH
Imagen			
Tipo	Aniónica débilmente básica	Aniónica débilmente básica	Aniónica fuertemente básica, tipo 1
Grupo funcional	Dimetil amina	Amina terciaria	Amonio cuaternario
Matriz	Dvb/estireno	Dvb/estireno	Dvb/estireno
Forma iónica	Base Libre	Base Libre	OH ⁻
Capacidad total	1.3 eq/L	1.7 eq/L	≥ 0.8 eq/L
Densidad	1.04	1.02 g/mL	
Densidad del lecho	640 g/L	670 g/L	675 g/L
Tamaño partícula	0.525 ± 0.050 mm	0.3-1.25 mm (16-50 mesh)	0.56-0.70 mm
Tamaño poro	Macroporo ---	Macroporo ---	Macroporo 29 nm
Temperatura máxima de operación	100°C	70°C	60°C
Retención de agua	50-60%	50-55%	---

2.2.2. Ensayos en discontinuo

2.2.2.1. Evaluación del equilibrio de adsorción. Se prepararon n soluciones de ácido nafténico comercial marca Fluka en n-heptano como solvente a diferentes concentraciones. La adsorción se realizó a temperatura ambiente (23°C) durante 4 horas en un erlenmeyer de 100 mL con agitación hasta suspensión total de la resina, sellando el recipiente para evitar la pérdida de solvente por volatilización del mismo. Luego de 4 horas y tras haber alcanzado el equilibrio se filtró la solución y se analizó por titulación potenciométrica de acuerdo a la norma ASTM D 664 para determinar el TAN (Total acid number) que es una medida de la acidez total de la solución.

Se realizó el mismo procedimiento para las dos resinas restantes.

Luego de determinada la resina que dio mejores resultados, se usó para validar los resultados obtenidos al evaluar la técnica, extrayendo los ácidos de un Jet-A, que es un destilado medio proveniente de la destilación atmosférica del petróleo, para luego elaborar la isoterma de adsorción del nuevo sistema.

Los datos experimentales de equilibrio en las fases sólida y líquida se ajustaron usando dos modelos diferentes: Isotermas de Freundlich y Langmuir, ecuaciones 1 y 2⁶.

$$\text{Langmuir} \quad q^* = \frac{QK_L C}{1 + K_L C} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich} \quad q^* = k_f C^\beta \quad (2)$$

Donde

C es la concentración del soluto en la fase líquida (mol sto/Litro sln)

q^* es la concentración del soluto en la fase sólida (mol sto/kg de solido)

⁶ Perry, R.H. y Green, D.W. (Volumen III, 2001). "Manual del ingeniero químico". McGraw-Hill. Madrid. Pag. 16-14.

Q es la máxima concentración asintótica en la fase sólida (moles sto/kg de solido)

K_L es la constante de equilibrio (L sln/mol sto)

k_f y β son parámetros del modelo de freunlich

2.2.2.2. Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción. Luego de obtenidas las isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las resinas, se seleccionó la resina Amberlyst A26 OH que fue la que mostró mejores resultados en la remoción de ácidos nafténicos y se procedió a evaluar nuevamente el equilibrio de adsorción para esta resina pero a una temperatura de 55°C.

2.2.2.3. Evaluación de la cinética de adsorción. El estudio cinético se llevó a cabo usando la resina amberlyst A26 OH en la solución problema de ácido en n-heptano.

Se preparó una solución de concentración conocida, la cual fue dividida en 6 fracciones de igual volumen y a las cuales se les adicionó la misma cantidad de resina para llevar a cabo el proceso de adsorción. El tiempo de contacto entre la fase sólida y la líquida fue de 20, 50, 85, 130, 180 y 240 minutos. Posteriormente se determinó la cantidad adsorbida de ácido para cada tiempo.

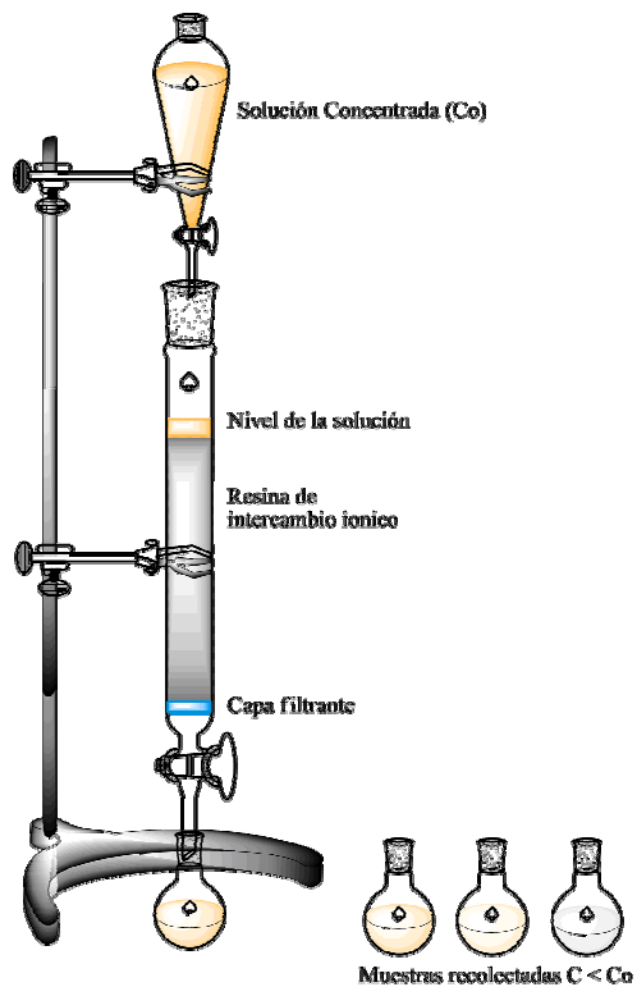
2.2.3. Ensayos en columna

2.2.3.1. Empaquetamiento de la columna. La resina se transfirió a la columna de manera uniforme para de esta forma evitar la mala distribución del flujo durante la operación. Además deberá dejarse un espacio vacío que permita el hinchamiento que se da a medida que se adsorbe el ácido, gracias a su estructura polimérica entrecruzada

2.2.3.2. Operación de adsorción en lecho fijo. Se llevó a cabo en una columna de vidrio de 1.85 cm de diámetro, ajustando el flujo a la salida. El montaje se muestra en la figura 7. La columna se alimentó con una solución de n-heptano y ácidos nafténicos de concentración conocida y en flujo descendente. Se tomaron muestras a la salida de la columna cada cierto tiempo y se elaboró la respectiva curva de ruptura. Para esta actividad se varió el flujo y la concentración de ácido en el alimento.

2.2.3.3. Elución. La elución o regeneración de la resina se hizo con metanol a las mismas condiciones que la operación de carga o adsorción.

Figura 7. Esquema del montaje para el estudio en columna

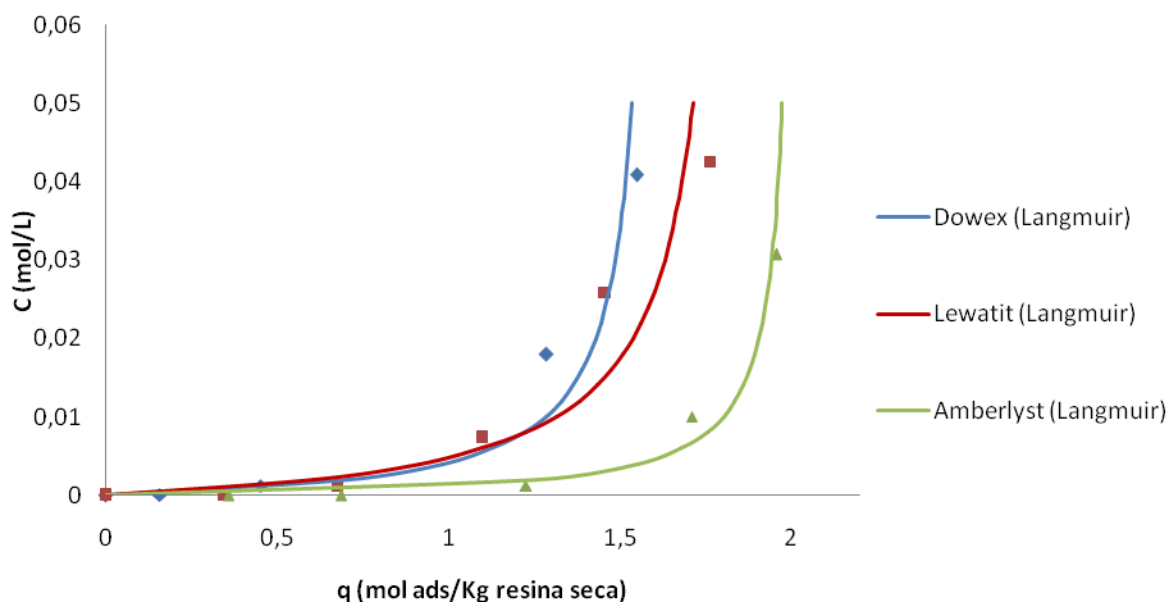


3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Equilibrio de adsorción

3.1.1. Equilibrio de adsorción usando ácido nafténico comercial disuelto en n-heptano. Los datos experimentales correspondientes al equilibrio de adsorción para cada una de las resinas fueron graficados tal y como lo muestra la figura 8, donde también se observa el ajuste realizado usando la isoterma de Langmuir, ya que esta describió mejor la distribución del ácido en el equilibrio que la isoterma de freundlich.

Figura 8. Equilibrio de adsorción de ácidos nafténicos sobre las resinas a 23°C.



Los valores de capacidad máxima (Q) y la constante de equilibrio (K) se muestran en la tabla 2 para cada una de las resinas.

La resina aniónica fuertemente básica Amberlyst posee valores de capacidad máxima y equilibrio mayores a las resinas débilmente básicas Dowex y Lewatit, esto gracias a su naturaleza que le permite atrapar desde ácidos fuertes hasta los

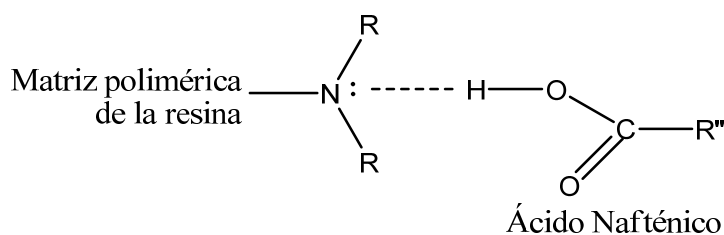
débiles. La resina Lewatit aunque posee una capacidad máxima mayor que la Dowex, el valor de K es menor; esto se debe a que la afinidad entre los ácidos nafténicos y la resina Dowex es mayor que entre los ácidos y la Lewatit.

Tabla 2. Capacidad y constante de equilibrio de las resinas

Adsorbente	Q	K
	(mol / Kg resina seca)	(Litro/mol)
Dowex Marathon WBA	1.61	387.60
Lewatit MP 62	1.85	242.83
Amberlyst A 26 OH	2.02	824.17

El proceso de adsorción que ocurre entre las resinas de intercambio aniónico débilmente básicas se da gracias a fuerzas intermoleculares de Van der Waals entre el Nitrógeno del grupo amonio terciario de la resina y el hidrógeno del ácido, tal como se observa en la figura 9.

Figura 9. Interacción entre el ácido y la resina



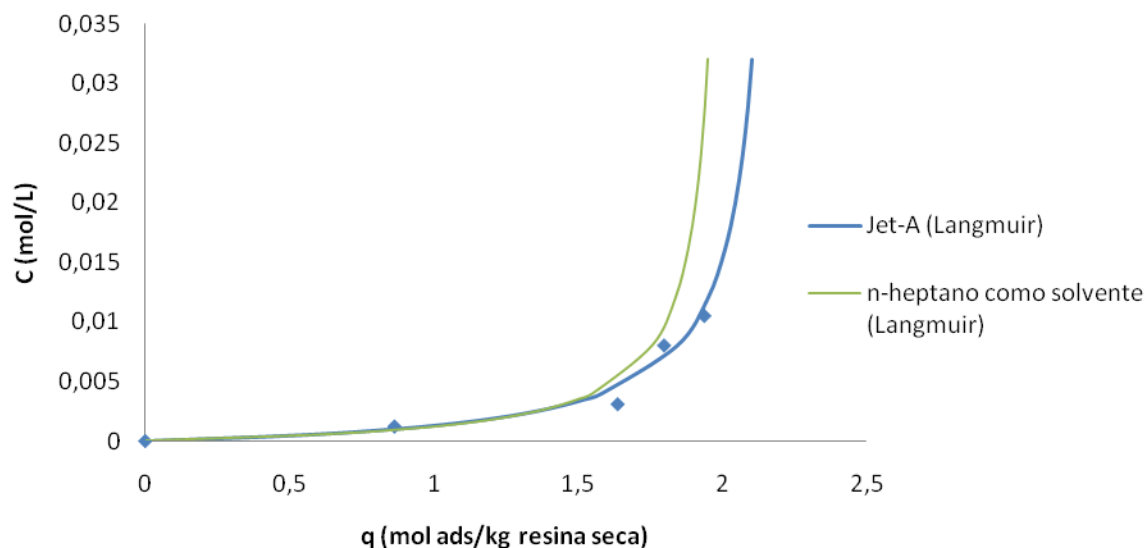
El ácido nafténico inicialmente adsorbido sobre la superficie de una resina aniónica débil puede ser fácilmente removido usando solventes polares orgánicos, tales como diclorometano, etanol y metanol.

Por otra parte para resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas, como la Amberlyst A 26 OH, el mecanismo de adsorción-desorción para el mismo sistema es más complejo, ya que a pesar de que la resina posee forma iónica OH⁻, los ácidos nafténicos son electrolitos débiles y su disociación en el n-heptano es nula.

Gaikar y Debashish ⁵ sugirieron una posible interacción ion-dipolo entre el grupo amino cuaternario y el ácido carboxílico.

3.1.2. Adsorción del ácido nafténico del Jet-A. En la figura 10, se graficó la isoterma de adsorción para un sistema en el que se removieron los ácidos nafténicos de una fracción ligera de petróleo (Jet-A). La densidad del Jet-A es de 0.829 g/mL; y el TAN de 1.125, por lo que se le considera de naturaleza ácida y corrosiva.

Figura 10. Isooterma de adsorción de ácidos nafténicos provenientes de un Jet-A sobre la resina Amberlyst A 26 OH

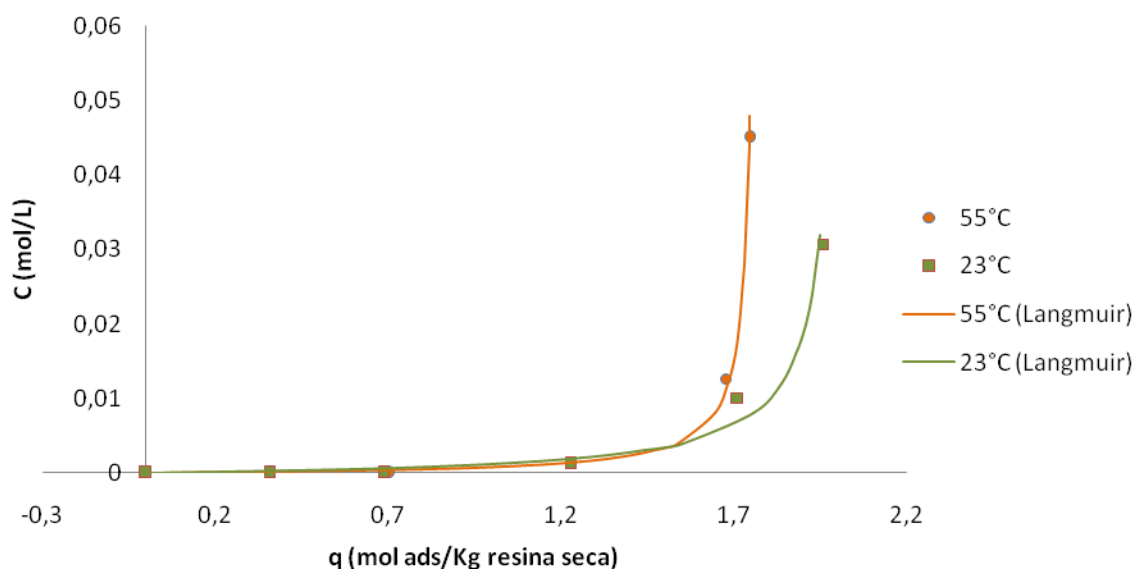


Al ajustar los datos experimentales usando el modelo de Langmuir, se obtuvo una capacidad máxima de 2,21 moles/ kg de resina seca; y una constante de equilibrio de 634.4 L/mol a una temperatura de 23°C.

La capacidad máxima de la resina es mayor al usar el Jet-A que al usar el n-heptano con ácido comercial, esto probablemente se dio debido a que el Jet-A posee estructuras ácidas de menor tamaño que las encontradas en el ácido nafténico comercial y que le permiten un mayor y más fácil acceso a los sitios activos dentro de la resina.

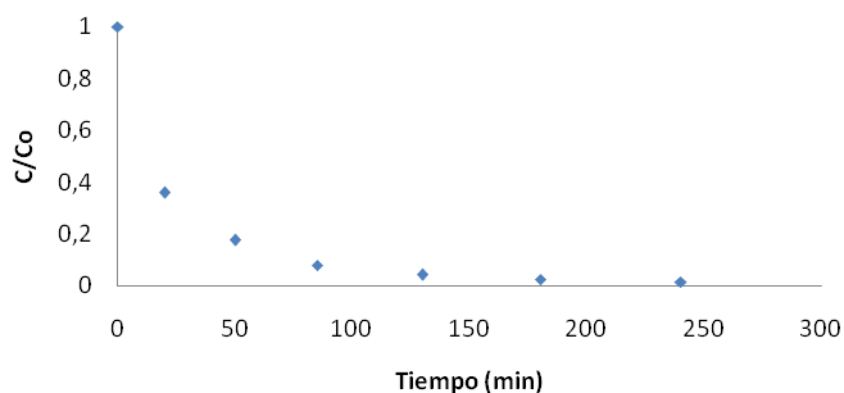
3.2. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de ácidos nafténicos de n-heptano. Para determinar el efecto de la temperatura sobre la remoción de ácidos nafténicos usando resinas de intercambio iónico, se seleccionó la resina Amberlyst A 26 OH como adsorbente, ya que con esta se obtuvo una adsorción más favorable de los ácidos. En la figura 11, puede verse que al aumentar la temperatura, la concentración en la resina disminuye; esto sucede debido a la naturaleza exotérmica de este proceso. A 55°C, la capacidad máxima de adsorción fue de 1,77 moles de ácido/kg de resina seca, 12.3% más bajo que a 23°C.

Figura 11. Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción; Se usó la resina Amberlyst A 26 OH.



3.3. Cinética de adsorción. En la figura 12, se graficó la variación de la concentración con el tiempo para un valor de C_0 de $9.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L (TAN=7.805). A las 3 horas se había alcanzado el equilibrio casi por completo; sin embargo los ensayos en discontinuo fueron realizados durante 4 horas como se sugiere en la literatura y para garantizar de forma segura el equilibrio.

Figura 12. Efecto del tiempo sobre el equilibrio de adsorción



3.4. Adsorción En lecho fijo

La adsorción en lecho fijo se realizó usando la resina amberlyst A-26 OH para remover los ácidos nafténicos que fueron previamente mezclados con n-heptano. Se usaron velocidades de flujo que estuvieran entre 1 y 4 BV/h tal como se recomienda en la hoja de datos de la resina.

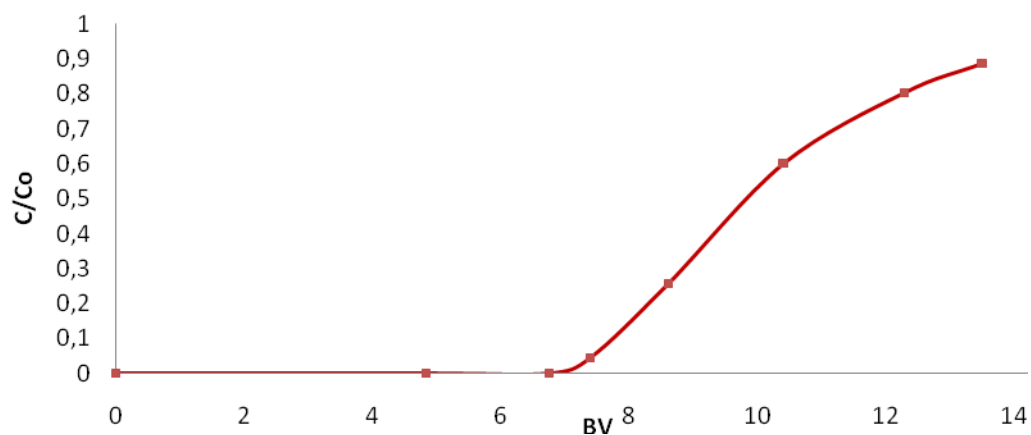
Los datos correspondientes a la operación en columna se detallan en la tabla 3.

Tabla 3. Detalles de la columna empacada

Longitud	21,7 cm
Diametro de la columna	1.85 cm
Masa de resina seca	28,5603
Diámetro partícula (Dp)	0,56-0,70 mm
Densidad de lecho	0,49 g/cm ³
Fracción de vacío del lecho	0.42
Fracción de vacío de la partícula	0,3

En la figura 13 se muestra la curva de ruptura donde para una concentración en el alimento de $8.369 \cdot 10^{-2}$ mol/L (TAN=6.864), se usó un flujo de 3.8 BV/h

Figura 13. Curva ruptura para una solución n-heptano + ácido nafténico; concentración en el alimento $8.369 \cdot 10^{-2}$ mol/L; flujo promedio, 3.8 BV/h

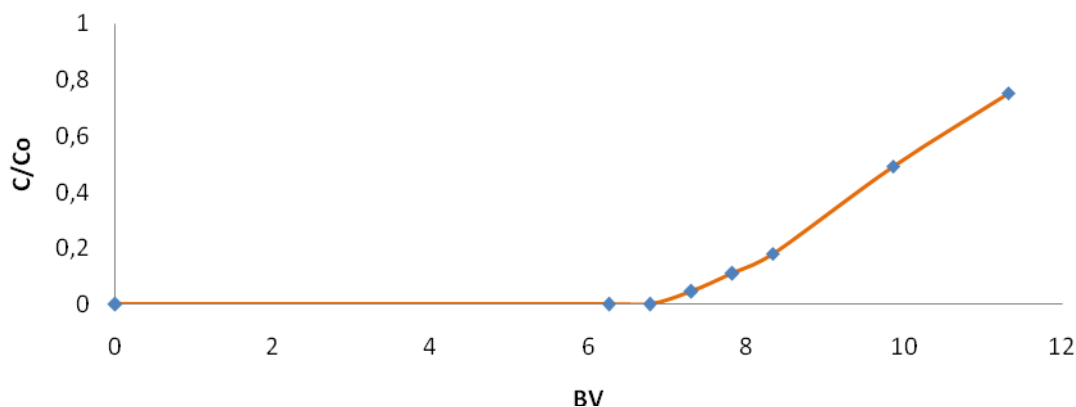


El punto de ruptura se determinó teniendo en cuenta que el TAN debería ser menor de 0.5, por lo tanto se determinó que C/Co debería ser menor o igual a 0.04. En el punto de ruptura la resina había adsorbido el 63.4% de su capacidad máxima en el equilibrio.

En la figura 14 se muestra la curva de ruptura, donde se usó la misma concentración en el alimento del ensayo anterior y se disminuyó el flujo a 1.5 BV/min. Cuando se alcanzó el punto de ruptura, se había adsorbido el 63.9% de la capacidad máxima de la resina en el equilibrio; un valor muy similar al obtenido cuando el flujo fue de 3.8 BV/h. Por lo tanto, una disminución en el flujo de 2.5 veces, no influyó notablemente en la capacidad de adsorción medida hasta el punto de ruptura de los ácidos nafténicos sobre la resina.

Las curvas de ruptura para los flujos de 1.5 y 3.8 BV/h están casi superpuestas hasta que el volumen tratado de solución es de aproximadamente 11 BV, y a partir del cual, para el flujo más alto la curva disminuye su pendiente en la gráfica, lo que indica que al aumentar el flujo, aumenta la altura de la zona de transferencia de masa en la columna.

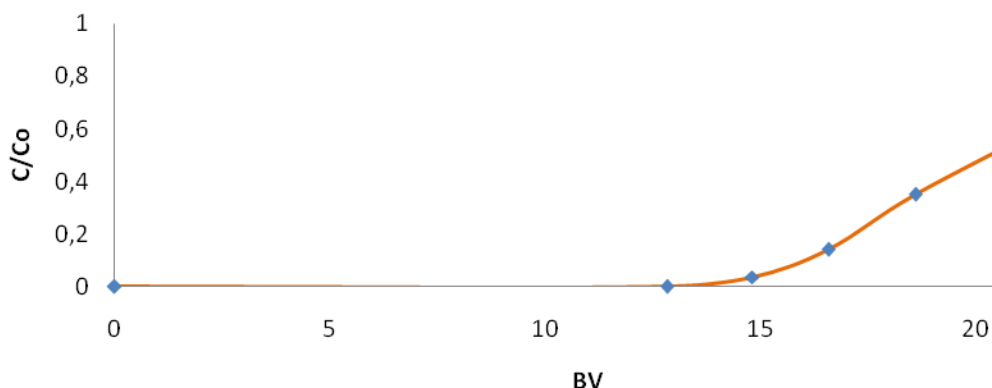
Figura 14. Curva ruptura para una solución n-heptano + ácido nafténico; concentración en el alimento $8.369 \cdot 10^{-2}$ mol/L; flujo promedio, 1.5 BV/h



En la figura 15 se muestra la curva de ruptura para una concentración en el alimento de $3.958 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Por otra parte, cuando aparece el punto de ruptura, la resina está saturada en un 63.5%; que es casi el mismo valor obtenido para los dos casos anteriores.

Al disminuir la concentración de la solución que alimenta a la columna a un valor de $3.958 \cdot 10^{-2}$ mol/L; que es casi la mitad de la concentración usada en los ensayos en columna anteriores; la capacidad en el equilibrio de la resina disminuye desde 1.99 mol/kg resina hasta 1.96 mol/kg, lo que equivale a una pérdida de la capacidad de tan solo el 1.5%. Este valor no disminuye considerablemente gracias a la constante de equilibrio K, que hace que a bajas concentraciones de soluto en la solución, la resina retenga altas cantidades de ácido.

Figura 15. Curva ruptura para una solución n-heptano + ácido nafténico; concentración en el alimento $3.958 \cdot 10^{-2}$ mol/L; flujo promedio, 2.85 BV/h

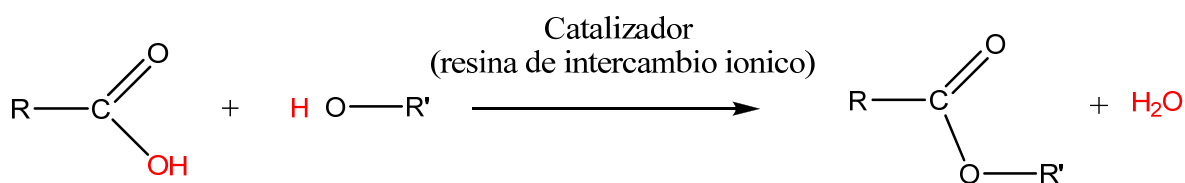


3.5. Desorción (Elución)

La desorción de los ácidos nafténicos contenidos en la resina amberlyst se llevó a cabo usando metanol grado analítico. Durante el proceso, el lecho aumentó su volumen debido a la alta polaridad del metanol que produce el efecto de hinchamiento.

Los valores de acidez (TAN) para cada fracción de volumen eluido a la salida de la columna durante el proceso de regeneración de la resina no fueron significativos; es decir, aunque hubo desorción del material inicialmente adsorbido, también se llevó a cabo una reacción entre el alcohol y los ácidos nafténicos como lo indica la figura 16

Figura 16. Reacción de esterificación a través de catálisis heterogénea



La resina de intercambio aniónico fuerte actúa como catalizador en la reacción de esterificación y para el sistema en lecho fijo se favorece la formación de los productos gracias al arrastre constante de agua y éster que desplaza el equilibrio hacia la derecha.

4. CONCLUSIONES

El equilibrio de adsorción de ácidos nafténicos de n-heptano a temperatura ambiente usando tres diferentes resinas de intercambio iónico fue estudiado y ajustado de forma satisfactoria al modelo de Langmuir, arrojando resultados similares en cuanto a las capacidades máximas de adsorción. De estas resinas, la aniónica fuertemente básica Amberlyst A 26 OH mostró una capacidad y un equilibrio de adsorción más alto que las resinas débiles, probablemente debido a la fuerte interacción entre el ácido y el grupo amino cuaternario.

La capacidad máxima de adsorción de la resina amberlyst fue mayor al remover los ácidos de un jet-A que al remover los ácidos nafténicos disueltos en heptano, probablemente por el menor tamaño de las moléculas de ácido que se encuentra en el jet-A y que le permiten una mejor y más rápida difusión al interior de los poros de la resina.

El efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción usando la resina Amberlyst A 26 OH se manifestó en una disminución del 12% en su capacidad, al llevar la temperatura desde 23°C hasta 55°C.

En el estudio de la remoción de ácidos nafténicos de n-heptano usando la resina amberlyst A-26 OH a través de un lecho fijo, y bajo condiciones de flujo entre 1 – 4 BV/h; el punto de ruptura para tres casos donde se varió el flujo y la concentración del ácido en el alimento, apareció cuando la resina estaba saturada en aproximadamente un 63% para todos los casos.


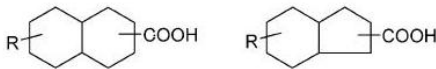
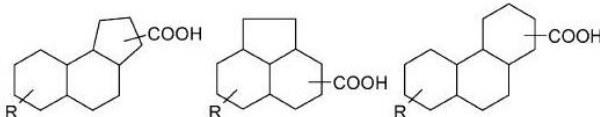
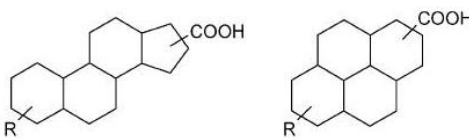
BIBLIOGRAFÍA

1. Andrei A. Zagorodni; 2007. Ion Exchange materials. El sevier. Amsterdam.
2. Treybal Robert E; 2004. "Operaciones de transferencia de masa". McGraw-Hill. Madrid.
3. Perry, R.H. y Green, D.W. (Volumen III, 2001)."Manual del ingeniero químico". McGraw-Hill. Madrid.
4. M. Minceva and A. E. Rodrigues. Chemical Engineering research and desing. (2004) 82(A5): 667-681.
5. V.G. Gaikar, Debashish Maiti. Reactive & Functional polimers 31 (1996) 155 – 164.
6. Georgina C. Laredo, Carla R. López, Regina E Álvarez, José L. Cano. Fuel 83 (2004) 1689 – 1695.
7. Ana M. Rangel de Figueiredo Texeira, Damina Claudia Nunes Lopes, Marco Aurelio Gomes Teixeira. 2º Congreso Brasileiro de P & D em petróleo & Gas.
8. Érica C. Cren and Antonio J.A. Meirelles. Journal of chemical & Enginnering data, Vol. 50, No 5, 2005. 1529-1535.
9. H.M. Anasthas, V.G. Gaikar. Reactive & Functional polymers 47 (2001) 23-35
10. D.M. Jones, J.S. Watson, W. Meredith, M. Analytical chemistry, 2001, 73(3), 703-707
11. J. Saab, I. Mokbel, A. C. Razzouk, N. Ainous, N. Zydowicz, and J. Jose. Energy fuels, 2005, 19 (2), 525-531.
12. F. Murillo T. Luna, Antonio A. Pontes-Filho, Eduardo D. Trindades, Ivanildo j: Silva et al. Industrial & engineering chemistry research., 2008, 47 (9), 3207-3212.
13. Wataru Takatsuji, Hiroyuki Yoshida. "Adsorption of organic acids on weaklybasic ion exchanger: Equilibria for binary systems"
14. Jimin Peng; J V Headley; S L Barbour, Canadian Geotechnical Journal; Dec 2002; 39, 6; ProQuest Science Journals. 1419-1426.

15. Ricardo A. González. ESSO P.A.S.R.L. “ procesamiento de crudos de alto TAN”. Integridad - Herramientas para control de corrosión”
16. Juliana Pereira Silva, Lilian Ferreira de Senna, Dalva Cristina Baptista do Lago, Paulo Ferreira da Silva Jr, Elton Gonçalves Dias, Marco Antônio Gaya de Figueiredo, Sandra Shirley Ximenes Chiar. Materials Research, Vol. 10, No. 2, 219-225, 2007
17. Lizhuang Zou, Buxing Han, Haike Yan, K. L. Kasperski, Yuming Xu and L. G. Hepler. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 190, 472–475 (1997).
18. Georgina C. Laredo, Carla R. Lopez, Regina E. Alvarez, J. Jess Castillo, and Jos L. Cano. Energy Fuels, 2004, 18 (6), 1687-1694
19. Vinay M. Bhandari!, Toshikuni Yonemoto!, Vinay A. Juvekar. Chemical Engineering Science 55 (2000) 6197 – 6208
20. Marie-Odile Simonnot, Stéphanie Ouvrard. Chemical Engineering Science 60 (2005) 1849 – 1858.
21. V.J. Inglezakis and S.G. Pouloupoulos. “Adsorption, ion exchange and catalyst”. Design of operations and environmental applications”. Elsevier Science. 614 p. 2006.
22. Amado Duarte Dina C, Gutiérrez Gonzalez Zahira T; “Evaluación técnica para la recuperación y reutilización de las aguas residuales industriales de la empresa Fantaxias LTDA por resinas de intercambio iónico”. 2006.
23. Aihua Zhang, Qisheng Ma, Kangshi Wang, William A. Goddard (PI), Yongchun Tang (co-PI). “Improved Processes to Remove Naphthenic Acids”2005.
24. H.M. Shalagy. “Petroleum of kuwait’s heavy crude oil: Material Challenges
25. <http://www.ionexchange.com>
26. www.rohmhaas.com
27. www.astm.org
28. www.uspto.gov

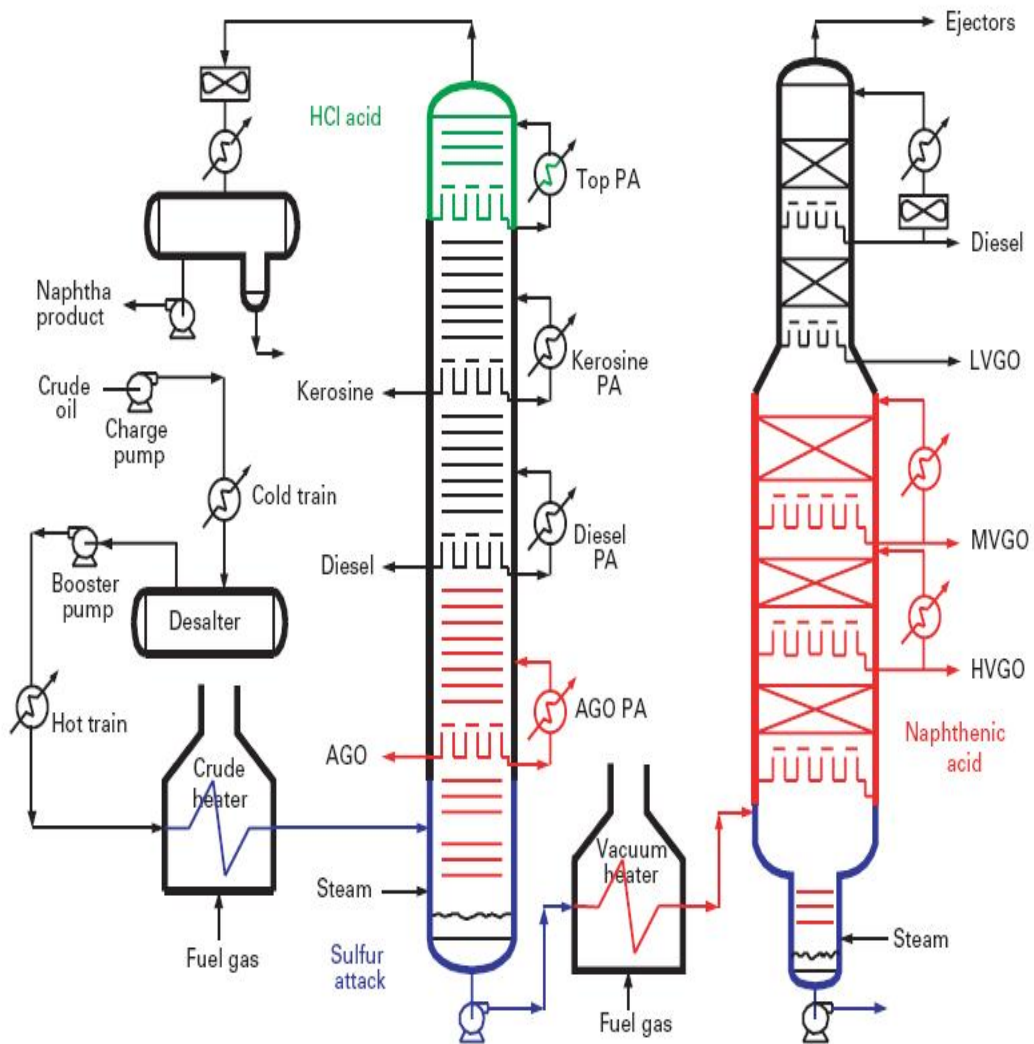
ANEXOS

Anexo 1. Tipos más comunes de ácidos nafténicos.

Key	
Z-0	R-COOH
Z-2	
Z-4	
Z-6	
Z-8	

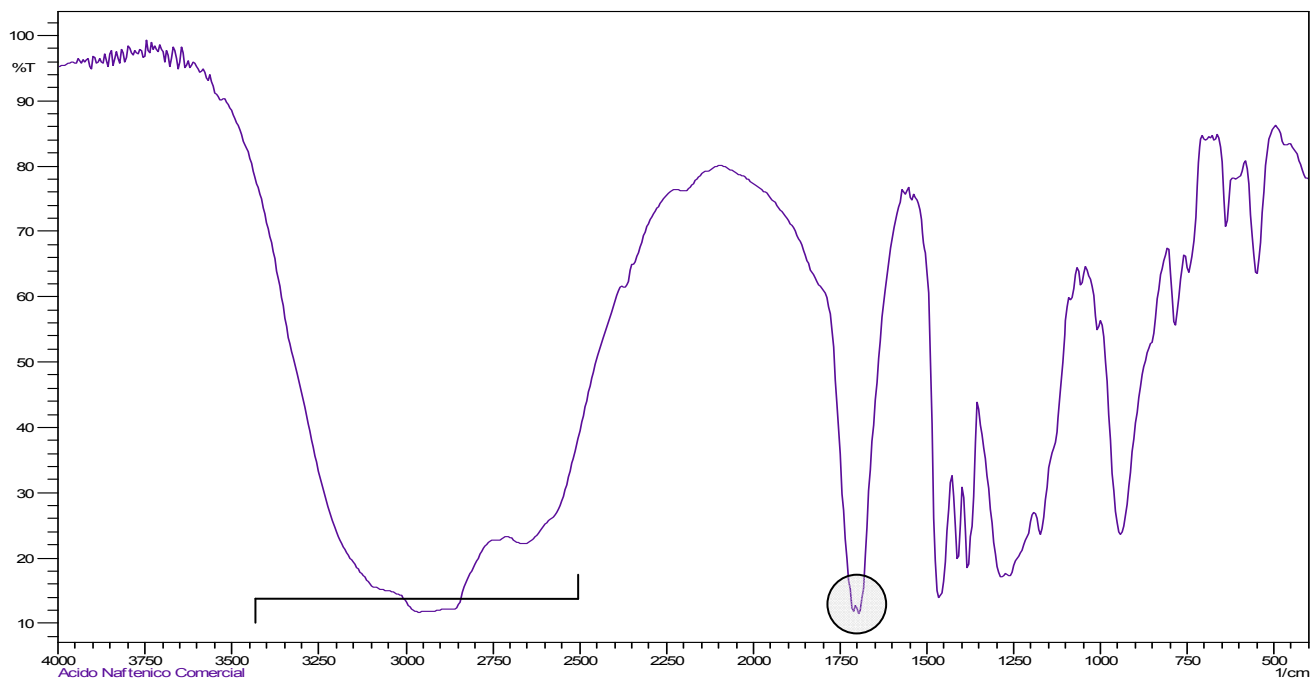
Fuente: Naphthenic acids, total acid number and sulphur content profile characterization
In isthmus and maya oil. Georgina C. Laredo, Carla R. López, Regina E. Alvarez, Jose L. Cano

Anexo 2. Áreas afectadas en refinería por los ácidos nafténicos, H₂S y HCl.



Fuente: OIL & GAS JOURNAL

Anexo 3. Espectro infrarrojo (IR) correspondiente al ácido nafténico comercial marca fluka



Las bandas características comunes a todos los ácidos carboxílicos se resaltan en la figura. El pico de la tensión C=O a 1700 cm^{-1} y la banda OH se encuentra entre los 2500 y 3500 cm^{-1}