

**Evaluación de la esterificación a condiciones supercríticas para la reducción de corrosión  
por ácidos nafténicos en acero al carbono**

Andrea Carolina Pabón Beltrán

Ing. Metalúrgica

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

Director:

Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ingenierías fisicoquímicas

Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales

Maestría en ingeniería de materiales

Bucaramanga

2025

**Tabla de contenido**

Introducción	9
1. Descripción del trabajo de investigación	11
1.1 Planteamiento del problema	11
1.2 Hipótesis	13
1.3 Impacto del trabajo de investigación	13
2. Estado del arte y fundamentos teóricos	14
2.1 Ácidos nafténicos	14
2.2 Crudos	15
2.3 Clasificación de petróleo crudo	15
2.4 Corrosión en la refinación de crudos pesados	17
2.5 Ácidos Nafténicos	18
2.6 Corrosión por ácidos nafténico	20
2.7 Áreas afectadas por corrosión de ácidos nafténico	21
2.8 Alternativas para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos	22
2.9 Espectroscopia de absorción atómica	27
2.10 Pruebas gravimétricas	30
2.11 Titulación potenciométrica	37
3. Objetivos	39
3.1 Objetivo general	39
3.2 Objetivos específicos	39
4. Descripción experimental	40
4.1 Adquisición y preparación de materiales, equipos y reactivos	40

4.2 Caracterización química y microestructural de los aceros	40
4.3 Definición del crudo antes de la esterificación	42
4.4 Pruebas de esterificación: Selección del alcohol y condiciones de operación	42
4.5 Caracterización del crudo esterificado	45
4.6 Caracterización fisicoquímica por FTIR del crudo	45
4.7 Pruebas de corrosión para el cálculo de la velocidad de corrosión	46
4.8 Pruebas de titulación potenciométrica	46
5. Efecto de variables fisicoquímicas en la reacción de esterificación de los ácidos nafténicos	48
5.1 Caracterización química y microestructural de los aceros	48
5.2. Pruebas de Corrosión	50
5.3. Relación entre la conversión de los ácidos nafténicos en la reacción de esterificación y la reducción de la corrosividad de crudo	65
5.3.1 <i>Ácido Nafténico</i>	65
5.3.2 <i>Ácido Nafténico + aceite mineral</i>	69
5.3.3 <i>Crudo Esterificado: Ácido Nafténico + aceite mineral + Metanol</i>	73
5.4 Validación del uso de esterificación supercrítica para la reducción de la corrosión	76
6. Conclusiones	78
Referencias Bibliográficas	80

**Lista de figuras**

Figura 1. Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos	17
Figura 2. Estructura del ácido nafténico y ejemplos de tipos de ácidos nafténicos.	19
Figura 3. Áreas susceptibles a la corrosión por ácidos nafténicos en las unidades de refinación	22
Figura 4. Diagrama esquemático simplificado del sistema del espectrómetro de ICP-OES	29
Figura 5. Sistema ICP-OES	30
Figura 7. Medición de conductividad de solución de aceite blanco	33
Figura 8. Caracterización de la curva de polarización a alta temperatura	35
Figura 9. Caracterización del comportamiento de corrosión galvánica	36
Figura 10. Esquema general de la comparación de los sistemas de medición	38
Figura 11. Esquema del cupón de trabajo para las pruebas gravimétricas	41
Figura 12. Fotomicrografías ópticas de los aceros a) AISI-SAE 1020 a x200; b) x1000.	49
Figura 13. Montaje experimental de las pruebas en Autoclave.	50
Figura 14. Relación entre pérdida de peso [g] y tiempo (h) para cada temperatura propuesta	53
Figura 15. Relación entre velocidad de corrosión [mpy] en relación con la temperatura [°C]	54
Figura 16. Relación entre velocidad de corrosión [mpy] en relación con el tiempo de exposición.	55
Figura 17. Relación entre Pérdida de Peso (g) vs Tiempo (min) muestra adicionando alcohol	56
Figura 18. Análisis de tendencias de peso [g] con esterificación y sin esterificación	59
Figura 19. Comparación de las tendencias de peso con y sin esterificación	60
Figura 20. Cálculo de velocidades de corrosión: aceite mineral + ácido nafténico	62

Figura 21. Cálculo de velocidades de corrosión: aceite mineral + ácido nafténico + metanol	64
Figura 22. Espectro IR de Ácido Nafténico	66
Figura 23. Movimientos de banda de Ácido Nafténico	67
Figura 24. Pruebas IR de Ácido Nafténico + aceite mineral	70
Figura 25. Movimientos de banda de Ácido Nafténico + aceite mineral	71
Figura 26. Pruebas IR de Ácido Nafténico + aceite mineral + Metano	74

**Lista de tablas**

Tabla 1. Condiciones de trabajo para el proceso de esterificación	43
Tabla 2. Composición elemental del acero AISI-SAE 1020	48
Tabla 3. Condiciones de trabajo para el proceso de esterificación	51
Tabla 4. Muestras con crudo no tratado: aceite mineral + ácido nafténico	52
Tabla 5. Muestras con crudo Esterificado: aceite mineral + ácido nafténico + alcohol	56
Tabla 6. Resultados de tiempo vs temperatura vs pérdidas de peso	58
Tabla 7. Velocidad de corrosión en muestras sin esterificación	61
Tabla 8. Velocidad de corrosión en muestras con esterificación	63
Tabla 9. Pruebas de titulación potenciométrica TAN	76

## Resumen

**TITULO:** EVALUACIÓN DE LA ESTERIFICACIÓN A CONDICIONES SUPERCRÍTICAS PARA LA REDUCCIÓN DE CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN ACERO AL CARBONO\*

**AUTOR:** PABÓN BELTRÁN ANDREA CAROLINA \*\*

**PALABRAS CLAVES:** ESTERIFICACIÓN, ÁCIDOS NAFTÉNICOS, CORROSIÓN, ACERO AL CARBONO, GRAVIMETRÍA

### DESCRIPCIÓN

Se evaluó la esterificación de ácidos nafténicos en condiciones supercríticas para la reducción de la corrosión de un acero al carbono AISI SAE 1020. Por tanto, fue necesario valorar la velocidad de corrosión a través del montaje de muestras de laboratorio a diferentes condiciones de temperatura (283-310°C) y tiempos de 360, 720 y 1440 minutos. Se emplearon dos tipos de crudos sintéticos aplicando el método de análisis por gravimetría. En las pruebas de esterificación se utilizaron tanto crudos sintéticos como crudo real, a los cuales se les adicionó alcohol (metanol). Con los resultados obtenidos durante los ensayos de pérdida de peso a las diferentes condiciones se utilizó la ecuación denotada en la norma ASTM G1, permitiendo evidenciar claramente que, a mayor tiempo y temperatura, mayor es la velocidad de corrosión en el acero al carbono. Adicionalmente con las pruebas de gravimetría se observó el impacto que presenta la reacción de esterificación en la reducción de la velocidad de corrosión.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros

**Abstract**

**TITLE:** EVALUATION OF ESTERIFICATION UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS FOR THE REDUCTION OF CORROSION BY NAPHTHENIC ACIDS IN CARBON STEEL \*

**AUTHOR:** PABÓN BELTRÁN ANDREA CAROLINA \*\*

**KEYWORDS:** ESTERIFICATION, NAPHTHENIC ACIDS, CORROSION, CARBON STEEL, GRAVIMETRY

**DESCRIPTION:**

The esterification of naphthenic acids under supercritical conditions was evaluated to reduce the corrosion of an AISI SAE 1020 carbon steel. Therefore, it was necessary to assess the corrosion rate through the assembly of laboratory samples at different temperature conditions (283 -310°C) and times of 360, 720 and 1440 minutes. Two types of synthetic crudes were used applying the gravimetric analysis method. In the esterification tests, both synthetic crudes and real crude were used, to which alcohol (methanol) was added. With the results obtained during the weight loss tests under the different conditions, the equation denoted in the ASTM G1 standard was used, making it possible to clearly show that the longer the time and temperature, the higher the corrosion rate in carbon steel. Additionally, with the gravimetric tests, the impact of the esterification reaction on the reduction of the corrosion rate was observed.

---

\* Thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

## Introducción

El sector petrolero se dedica de manera constante a la producción de crudos pesados compuestos principalmente por hidrocarburos. Estos crudos se caracterizan por su alta viscosidad y su baja gravedad API, generalmente en el rango de 8° a 20°, clasificándose como pesados, con una densidad que oscila entre 0,92 g/cm<sup>3</sup> a 1,0 g/cm<sup>3</sup>. Además, los crudos pesados poseen diversos elementos contaminantes y metales pesados, lo que aumenta el riesgo de corrosión, afectando la integridad de los materiales y reduciendo su vida útil. Esta situación plantea desafíos para la industria petrolera, especialmente en las refinerías que emplean unidades de destilación atmosférica y de vacío. Es crucial garantizar el buen funcionamiento de las unidades de transporte y refinación de los crudos pesados, ya que la corrosión inducida por ácidos nafténicos se convierte en una amenaza significativa, generando problemas que llevan a costosos períodos de mantenimiento e interrupciones operativas (Peña et. al., 2007).

En la actualidad, el agotamiento de las reservas de crudos convencionales ha llevado a la industria a depender cada vez más de crudos no convencionales, incluyendo los crudos pesados con altos contenidos de impurezas. La corrosión por ácidos nafténicos se presenta como una señal de alerta crítica para la industria del petróleo, convirtiéndose en una preocupación global en la producción, transporte y comercialización de crudos pesados debido a su complejidad y la variedad de factores que influyen en el ataque corrosivo (Jaimes, 2018).

El contenido de ácidos nafténicos se cuantifica a través del Número Total Ácido (TAN), que representa los miligramos de KOH requeridos para neutralizar un gramo de crudo, según la norma ASTM D664- 18e1 *“Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by*

*Potentiometric Titration*". Investigaciones previas han identificado que la corrosión por ácidos nafténicos se presenta en un rango de temperatura entre 220 °C a 400 °C.

Dado este contexto, resulta fundamental llevar a cabo investigaciones experimentales sobre la esterificación supercrítica como una alternativa para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos. Este enfoque implica inicialmente estudiar el impacto de variables fisicoquímicas en la reacción de esterificación de los ácidos nafténicos. Posteriormente, se busca establecer una relación entre la conversión de los ácidos nafténicos durante la esterificación y la disminución de la corrosividad de los crudos. En última instancia, se pretende validar la eficacia de la esterificación supercrítica para reducir la corrosión causada por ácidos nafténicos en crudos y cortes de destilación colombianos.

## 1. Descripción del trabajo de investigación

### 1.1 Planteamiento del problema

El desarrollo de crudos pesados y extrapesados ha ganado relevancia, especialmente a finales del siglo pasado y ha experimentado un crecimiento significativo en los últimos años, siendo un fenómeno destacado a nivel internacional (Unidad de Planeación Minero Energética - UPME, 2019). Esta tendencia se ha intensificado debido a la disminución de las reservas de crudo convencional en pozos, no solo en Colombia, sino a nivel mundial. Tanto la British Petroleum Company PLC (2020) como la U.S. Energy Information Administration - EIA (2021) han señalado que esta escasez ha impulsado la exploración de alternativas, destacando el crudo pesado como una nueva opción para la extracción de petróleo.

La Organización de Países Exportadores de Petróleo - OPEP (2021) informa que, en enero de 2021, se disponía de 2.300 millones de barriles de petróleo, acelerando el reequilibrio del mercado petrolero. En consecuencia, la industria busca optimizar los procesos de producción de crudo pesado, lo que implica la necesidad de adquirir nueva tecnología y emplear métodos de extracción innovadores. Según un informe de la OPEP en 2018, la producción total de crudo a nivel mundial aumentó un 42% entre 2009 y 2018 (Díaz, 2020). Gounder (2015) destaca que el desafío radica en la adaptación de nuevas tecnologías y la capacidad para desarrollar reservas de crudo pesado.

De acuerdo con Arango et al. (2013) en el contexto colombiano, indican que el sector petrolero inicialmente se centró en los crudos convencionales debido a los menores costos asociados con su procesamiento. A pesar de constituir solo el 60% de la extracción de crudo en el

país en 2018, las reservas de crudos pesados representan una parte mínima, según Peñuela (2017). A nivel mundial, las reservas de recursos no convencionales alcanzan el 70%, siendo el 25% crudos pesados y el 45% crudos extrapesados y bitumen.

El crudo tiene características particulares en relación con la viscosidad y acidez alta, esto conlleva a tener problemas para transportarlo además de presentar corrosión en su procesamiento, en lo que refiere a la acidez, esta se presenta por contener nafténicos es decir ácidos orgánicos, lo que hace que se genere corrosión cuando son procesados en temperaturas altas alrededor de 200 a 450°C, usualmente registrado en la fase líquida. Estos ácidos generan grandes problemas de corrosión en unidades a altas temperaturas. Este fenómeno ocurre en fase líquida, generalmente entre 200 – 400°C (Cárdenas, 2015).

Los crudos pesados presentan desafíos particulares debido a su alta viscosidad y acidez. Esta última proviene de la presencia de ácidos nafténicos, compuestos orgánicos que generan corrosión durante el procesamiento a altas temperaturas, generalmente entre 200 y 450°C, principalmente en la fase líquida (Cárdenas, 2015). La corrosión nafténica se ve afectada por diversas variables, como el Número Total Ácido (TAN), la velocidad del fluido, la turbulencia, la temperatura y otros agentes corrosivos (Dias, et al, 2020; Pabón et al., 2009; Soliman, 2019).

Controlar la corrosión nafténica es un desafío crucial para las refinerías que procesan crudos pesados (Peña et al. 2010). Para comprender su origen, es esencial conocer la diversidad de especies responsables (Sanabria et al., 2017).

La corrosión afecta diversas etapas de tratamiento, como la extracción mediante gel de sílice activado, fluidos supercríticos, extracción líquido-líquido con solución alcohólica, manipulación de resinas de intercambio iónico, esterificación, entre otros (Hernández y Gómez, 2010).

Aunque la industria emplea diversos métodos, como la neutralización, materiales resistentes e inhibidores de corrosión, Groysman (2017) destaca que estos no siempre son suficientes. Por lo tanto, se considera esencial evaluar experimentalmente la esterificación supercrítica como alternativa para reducir la corrosión por ácidos nafténicos. Este enfoque implica estudiar el impacto de variables fisicoquímicas en la esterificación y establecer la relación entre la conversión de ácidos nafténicos y la reducción de corrosividad. La validación de la esterificación supercrítica en crudos colombianos puede contribuir significativamente a la optimización y diseño de esta técnica para su uso industrial.

## **1.2 Hipótesis**

Mediante esterificación supercrítica de los ácidos nafténicos es posible reducir la corrosividad de los crudos en la unidades de refinación.

## **1.3 Impacto del trabajo de investigación**

El impacto de la investigación es que se evalúa una alternativa para la reducción de la corrosión en unidades de refinación de crudos mediante la esterificación de los ácidos nafténicos, Este trabajo establece condiciones experimentales que permitirán a la academia y la industria del petróleo realizar futuras investigaciones direccionadas a la implementación de este proceso de reducción de acidez. Además, con la reducción de acidez permite a la industria del petróleo obtener un mayor margen de rentabilidad en la comercialización de crudos de alta acidez.

## 2. Estado del arte y fundamentos teóricos

### 2.1 Ácidos nafténicos

Los ácidos nafténicos son una clase de ácidos presentes en el petróleo y se consideran el principal contribuyente al Total Acid Number (TAN) del aceite (Patrick, 2015). De acuerdo con Quiroga et al. (2012) y Eidi, Ali & Marandi (2019), estos ácidos pueden causar corrosión en el equipo de procesamiento de crudos durante el refinamiento, especialmente cuando la temperatura aumenta. La estabilidad térmica de los productos del petróleo también puede verse afectada debido a la presencia de ácidos nafténicos.

El TAN se define como el número de miligramos de KOH necesario para neutralizar la acidez de 1 gramo de aceite. Los aceites con un TAN superior a 0,5 mg de KOH/g se clasifican como ácidos, y aquellos con un TAN superior a 1 mg de KOH/g se consideran altamente ácidos. Alrededor del 7% de la producción total de petróleo crudo en todo el mundo se clasifica como de alto TAN. Los crudos de alto TAN se encuentran comúnmente en regiones como California, Venezuela, Alberta, el Mar del Norte, África Occidental, India, China y Rusia. Algunos campos de petróleo en China, como el campo de Liaohe y el campo de Shengli, contienen aceites ácidos con TAN por encima de 1 mg de KOH/g (Wang, et al., 2014).

Investigaciones, como la realizada por Khan, et al. (2016), buscan desarrollar métodos para la desacidificación efectiva de mezclas de ácidos nafténicos y crudos de alta acidez. En este caso, se utilizó una ruta de metanol supercrítico catalítico, ajustando parámetros como temperatura, presión, tiempo de reacción y proporción de ácidos nafténicos a metanol. Se logró una disminución

del 96,9% en el TAN bajo ciertas condiciones, destacando la esterificación con metanol supercrítico como una ruta eficaz.

## 2.2 Crudos

El petróleo o crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos que se encuentra en la corteza terrestre en formas líquidas, gaseosas y sólidas. Incluye componentes como gas natural, petróleo viscoso pesado y betunes (Abdel, 2012). Las propiedades físicas clave del petróleo incluyen densidad, viscosidad y temperaturas de reblandecimiento elevado (Comerma, 2004).

## 2.3 Clasificación de petróleo crudo

La gravedad API (American Petroleum Institute) es una medida estándar utilizada en la industria del petróleo para clasificar y comparar la densidad de los diferentes tipos de petróleo crudo. Esta clasificación se basa en la norma ASTM D-287, establecida por el Instituto Americano del Petróleo. La gravedad API se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$API^{\circ} = \frac{141,5}{\frac{\text{Densidad del crudo a } 15^{\circ}C}{\text{Densidad del } H_2O \text{ a } 15^{\circ}C}} - 131,5$$

Donde:

API es la gravedad API del petróleo.

Gravedad Específica a 60 °F es la densidad relativa del petróleo crudo en relación con el agua a una temperatura de 60 grados Fahrenheit. La gravedad API se mide a partir de la muestra de crudo dividida sobre la densidad del agua a la misma temperatura y es allí donde se puede identificar la calidad del petróleo.

La gravedad API es una medida inversa de la densidad del petróleo. Cuanto mayor sea el valor de la gravedad API, más ligero será el petróleo, lo que indica una menor densidad y una mayor capacidad de flotar en agua. Por otro lado, un valor más bajo de la gravedad API indica un petróleo más pesado y denso.

La clasificación típica según la gravedad API es la siguiente:

Ligero: API mayor a 31.1

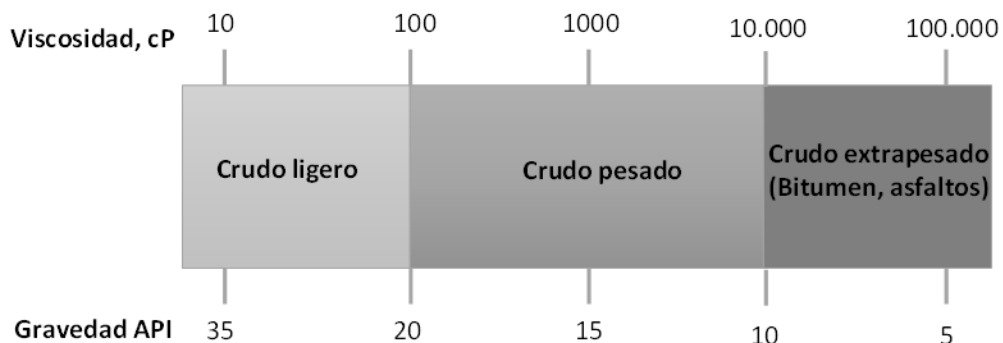
Mediano: API entre 22.3 y 31.1

Pesado: API menor a 22.3

Esta clasificación es importante en la industria petrolera, ya que los crudos más ligeros a menudo son preferidos para la producción de gasolina y otros productos refinados, mientras que los crudos más pesados son más adecuados para la producción de productos como aceites lubricantes y asfalto. Además, la gravedad API influye en el diseño y operación de las instalaciones de refinación (Coronel, 2019), (Flórez, 2015; Rodríguez, 2017). A continuación, se identifica la clasificación de los crudos según la gravedad API.

**Figura 1.**

*Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos*



Recuperado de: Rodríguez (2017,p. 21) Los intervalos son tomados del documento “Hidroprocesamiento de crudos extrapesados utilizando nanocatalizadores de Ni-Fe-Mo.”

## 2.4 Corrosión en la refinación de crudos pesados

En la refinación de crudos pesados, se enfrentan desafíos significativos relacionados con la corrosión, principalmente debido a la presencia de impurezas que se encuentran en mayor concentración en estos tipos de crudos. Las impurezas responsables de problemas de corrosión incluyen altos niveles de azufre y ácidos orgánicos, especialmente los ácidos nafténicos (Soliman, 2019; Hussien & Daffaalla, 2020).

Además del azufre y de los ácidos nafténicos, las altas concentración de sales inorgánicas como  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{MgCl}_2$  hidrolizan para formar ácido clorhídrico que se condensa en los sistemas de cima causando serios problemas de corrosión (Al-Moubaraki & Obot, 2021).

El nivel de acidez de un crudo se mide mediante la titulación de una muestra del hidrocarburo con hidróxido de potasio (KOH). La industria utiliza el Total Acid Number (TAN) como parámetro para evaluar la corrosividad de los crudos. El TAN se expresa en miligramos de

KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo (mgKOH/g). Aunque las normas técnicas, como ASTM D-664 y ASTM D-974, son utilizadas para determinar el TAN, es importante destacar que estas normas indican que no existe una relación directa entre el TAN y la agresividad del crudo hacia los materiales (Barrera y Salas, 2010; Bastidas, 2018).

A pesar de las limitaciones en la relación directa entre TAN y agresividad, la industria clasifica a un crudo como corrosivo cuando su TAN es mayor que 0,5 mgKOH/g. Esta clasificación es utilizada por los refinadores como una indicación general de la potencial corrosividad del crudo en el proceso de refinación.

## 2.5 Ácidos Nafténicos

Los ácidos nafténicos se originan principalmente como un subproducto de los procesos de refinación de petróleo crudo, en especial en los crudos pesados y ácidos. Estos ácidos son una mezcla compleja de compuestos carboxílicos cíclicos, derivados de hidrocarburos nafténicos (cicloalcanos), presentes en el petróleo. Su composición química es altamente compleja, caracterizada por una amplia variedad de estructuras. Estos ácidos están compuestos por diversos tipos, incluyendo ácidos alquil-sustituídos y cicloalifáticos. La fórmula molecular general de los ácidos nafténicos es  $C_nH_{2n+z}O_2$  (Rojas, 2017; Torres et al., 2016; Tierney et al., 2014).

Donde:

n representa el número de átomos de carbono.

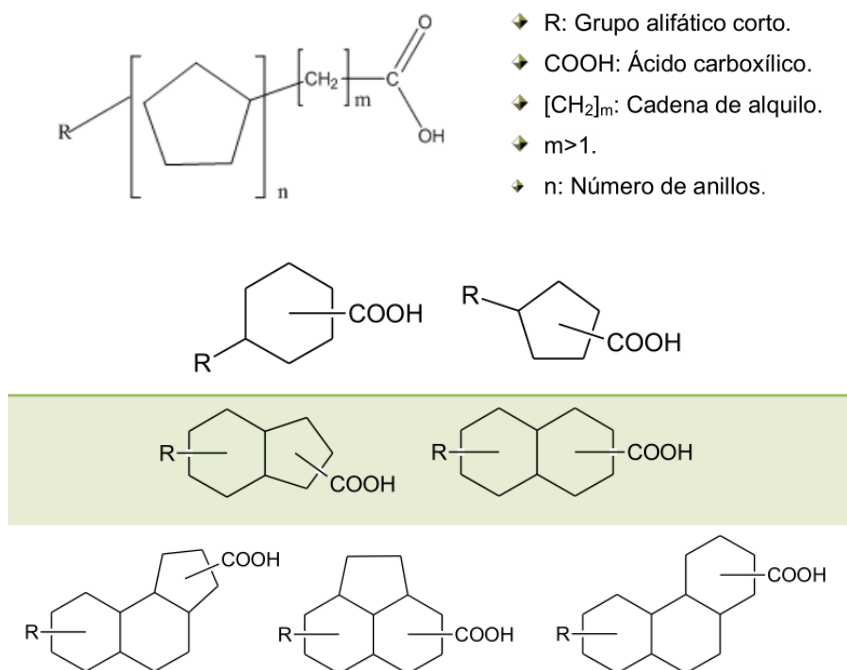
$z$  es cero o un entero negativo que indica la deficiencia de hidrógeno debido a la formación de anillos.

Dividiendo el valor de  $z$  entre dos ( $z/2$ ), se obtiene el número de anillos en el compuesto. Esta estructura compleja y diversa de los ácidos nafténicos contribuye a su comportamiento corrosivo y a los desafíos asociados con su presencia en el petróleo crudo.

En la Figura 2, se muestra la estructura tradicional del ácido nafténico, que sirve como representación general. Además, se presentan ejemplos de diferentes tipos de ácidos nafténicos para ilustrar la diversidad en sus estructuras. La comprensión detallada de la composición química de los ácidos nafténicos es esencial para abordar eficazmente los problemas de corrosión asociados con su presencia durante la refinación y el procesamiento del petróleo crudo.

### Figura 2.

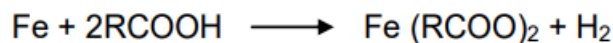
*Estructura del ácido nafténico y ejemplos de tipos de ácidos nafténicos.*



Los ácidos nafténicos inicialmente contenían anillos nafténicos, de allí su nombre, posteriormente estos se clasifican en ácidos cíclicos, acíclicos y aromáticos y se caracterizan por acelerar la producción de naftenatos que generan corrosión conllevando a pérdidas de producción de petróleo. Los crudos pesados de formaciones geológicas jóvenes tienen altos contenidos de ácidos nafténicos mientras que los crudos parafínicos usualmente tienen bajo contenido. Por esta razón, se considera que la formación de los ácidos nafténicos se lleva a cabo por biodegradación en el reservorio de los crudos y son considerados como un tipo de producto biológico que de cierta forma indica la madurez y el nivel de biodegradación de un campo petrolero (Rojas, 2017). En este sentido, el ácido del crudo indica que se tiene un grado de madurez y a su vez muestra su nivel de biodegradación, la cual resulta de la reducción de la parafina que se asocia a la producción de ácidos nafténicos (Rojas, 2017).

## **2.6 Corrosión por ácidos nafténico**

De acuerdo con Barrera y Salas (2010) y Peña et al. (2010), la corrosión por ácidos nafténicos se presenta en la fase líquida, principalmente cuando se forman sales metálicas en hidrocarburos (aceites crudos y arenas petrolíferas) en metales como naftenatos de hierro. En superficies metálicas es muy poco encontrar este tipo de corrosión. Existen problemas serios de corrosión cuando el TAN supera el 0.5 mg de KOH o hidróxido de potasio en las refinerías. La corrosión por ácidos nafténicos se genera con temperaturas superiores a 240 °C y se representa de la siguiente manera.



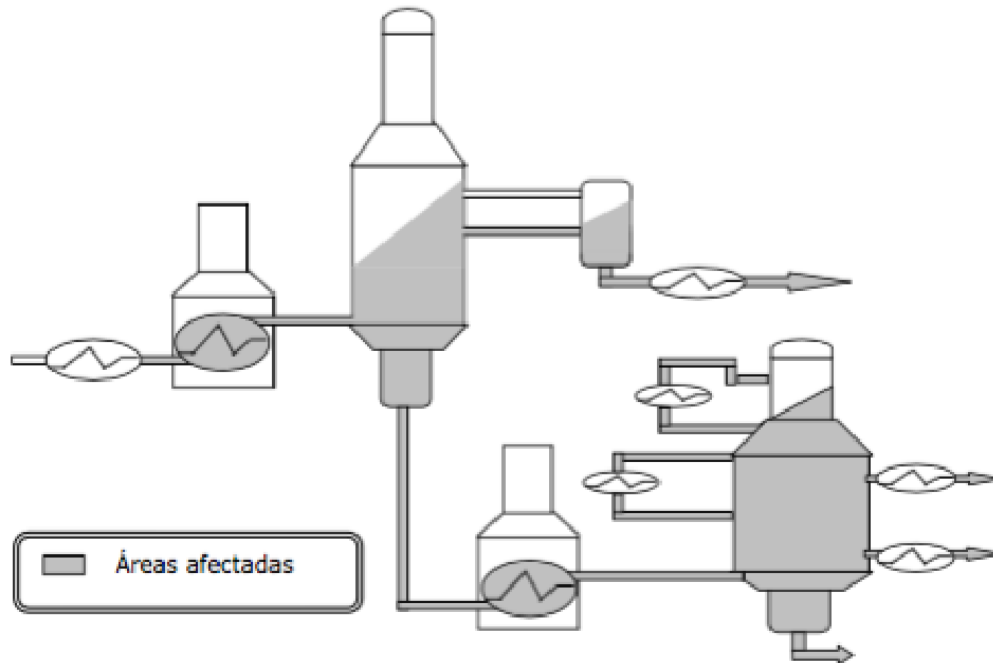
La heterogeneidad entre las estructuras moleculares de los ácidos nafténicos de un mismo crudo ocasiona que la velocidad de corrosión de estos ácidos presente diferentes comportamientos con los cambios en las condiciones del proceso. Por tal motivo, el TAN, que corresponde a una cuantificación del grupo carboxilo de la molécula no puede ser generalizado (Wu et. al., 2019).

## 2.7 Áreas afectadas por corrosión de ácidos nafténico

Se puede observar en la siguiente figura las zonas que son más propensas a la corrosión por ácidos nafténicos en una planta de refinería. Los componentes de los equipos más susceptibles a este tipo de corrosión son los codos de los serpentines de los hornos, la tubería de las líneas de transferencia, las zonas de flasheo o vaporización instantánea de las torres atmosférica y de vacío, los codos de retorno, los impulsores de las bombas, las rejillas de relleno, los termopozos y aquellas conexiones donde la configuración mecánica del equipo introduce cambios bruscos en la dirección o restricciones en el fluido como codos, tees, reducciones, boquillas. (Ramírez, 2017).

**Figura 3.**

*Áreas susceptibles a la corrosión por ácidos nafténicos en las unidades de refinación*



*Recuperado de:* (Ramírez, 2017, p. 354).

Algunos ácidos nafténicos pueden ser corrosivos en algunas zonas e inofensivos en otras; esta velocidad de corrosión varía en cada una de las secciones en el proceso de refinación dependiendo de las variables de operación.

## **2.8 Alternativas para mitigar la corrosión por ácidos nafténicos**

Los métodos usados para el control de este tipo de corrosión son el blending, la aplicación de inhibidores, la neutralización y la instalación de materiales con elevada resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos (Saavedra, 2015; Patrick, 2015; Mascuñana, 2016;). En algunos casos,

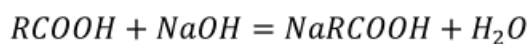
dependiendo del tipo de crudo y de las condiciones de operación de las refinerías, es necesario implementar más de un método de control.

*Inhibidores.* Los proveedores de químicos han desarrollado inhibidores de corrosión a altas temperaturas para controlar la corrosión por ácidos nafténicos (González, 2015). Los inhibidores son moléculas que contienen azufre, fósforo, nitrógeno y átomos de oxígeno (Vergara, 2018), y son aplicados en concentraciones de 25 a 100 ppm (Torres y Serna, 2008; Carmona, 2021).

En los casos donde se ha logrado una adecuada selección y aplicación de inhibidores se ha observado una disminución en la velocidad de corrosión del 80 % al 90 % (Cortés, 2018). Debido al alto costo de los inhibidores químicos (Cárdenas y López, 2020) muchas refinerías en el mundo utilizan este método de control como una solución temporal a situaciones muy críticas (Kapusta et al., 2004).

La principal limitación de los inhibidores de corrosión es que ellos no pueden proteger los platos de la columna que se encuentren en contacto con un ácido nafténico que fue evaporado y condensado sobre la superficie. Otra limitación de los inhibidores, principalmente base fósforo, es que pueden causar una reducción de la actividad de los catalizadores de las unidades en procesos posterior a la destilación (Patrick, 2015).

*Neutralización.* El proceso de neutralización de sodas cáusticas es empleado en las plantas de refinación para eliminar contaminaciones (Quiroz y Agamez, 2021). Se utiliza como base el NaOH para neutralizar ácidos carboxílicos, de esta manera, poder reducir la acidez en crudos (Rivera y Molina, 2015). La ecuación que representa la reacción se presenta a continuación.

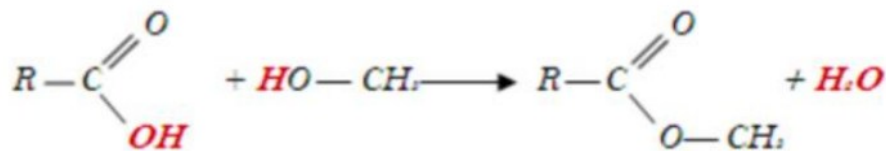


La cantidad de neutralizante a utilizar se determina teniendo en cuenta el TAN del crudo. Una desventaja de la aplicación de soda cáustica para neutralizar los ácidos nafténicos presentes en el crudo es el envenenamiento de los catalizadores en las etapas de craqueo catalítico (Bhowmik et al., 2012).

*Mezclado de crudos (blending)*. En el proceso de blending, se mezcla un crudo corrosivo con alto contenido de ácido y un crudo no corrosivo con el fin de reducir la corrosión que es producida bajo un nivel manejable (Patrick, 2015). Consiste en la adición de un crudo de bajo TAN a un crudo corrosivo de alto TAN, con el propósito de diluir los ácidos nafténicos para obtener una mezcla con un TAN intermedio de características moderadamente corrosivas (Lahiri, 2017). La principal desventaja de este método radica en que no siempre hay disponibilidad de crudos con bajo TAN, por lo que algunas ocasiones este método de control no resulta efectivo (Soliman, 2019).

*Materiales*. Es el método para controlar la corrosión por ácidos nafténicos más utilizado. Los últimos estudios se han limitado al análisis del contenido de molibdeno en los aceros inoxidable austeníticos, ya que este elemento confiere una buena resistencia al ataque por ácidos nafténicos (Instituto Americano del Petróleo, 2016; Mascuñana, 2016).

*Esterificación de ácidos*. Mediante la reacción entre alcoholes y ácidos carboxílicos se producen ésteres (López, 2013). Cuando se presenta exceso de alcohol se origina un aumento en el rendimiento de la reacción con base al ácido nafténico, y se muestra en la siguiente ecuación.



Ácido nafténico + Metanol → Naftenato de metilo + Agua

Recuperado de: (Hernández y Gómez, 2010).

Dentro de este marco, se hace alusión a la esterificación catalítica, donde la esterificación consiste en una reacción “entre un ácido y un alcohol para formarse un éster y agua” (León y Pinzón, 2020, p. 51), y la esterificación catalítica es un proceso que se lleva a cabo con catalizadores ácidos porque poseen fuerte acides, entre ellos se encuentran el ácido clorhídrico (HCl) y el sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Molinero, 2013).

Al respecto, algunos autores han realizado estudios implementado el método de esterificación catalítica, uno de ellos es la investigación desarrollada por Wang et al. (2006) quien adoptó la esterificación catalítica para eliminar los ácidos nafténicos de combustible diésel, usando metanol como el agente reaccionante alcohol y SnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador, sus experimentos se completaron en un reactor de lecho fijo y se bajaron el valor TAN del combustible diésel de 1,7 mg de KOH / g a menos de 0,1 mg de KOH / g en relación de masa de metanol/aceite de 0.010.

Sin embargo, Mandal et al. (2013) estudió la reducción (TAN) de ácidos nafténicos utilizando un metanol supercrítico en la reacción de esterificación sin catalizador. Los resultados experimentales revelaron que la eliminación de TAN fue 99,77% a una temperatura de 350 °C, MPP de 10 MPa y tiempo de reacción de 60 minutos. Estos resultados sugieren que metanol es capaz de reducir TAN de NA sin uso de catalizador o aditivos.

Un método común para determinar la corrosión es el uso de cupones, conocidos por ser muestras de metal que evalúan la tasa de corrosión mediante la norma NACE SP 0775. De acuerdo

con los resultados, se determina la velocidad tomando criterios de control bajo, moderado y alto (Benavides, 2021). Otra característica de esta herramienta de control es que mide la pérdida de peso en el metal. (González, 2002).

Por otro lado, Li et al. (2013) presentaron un estudio que tiene como objetivo la desacidificación de VGO desparafinado por medio de la esterificación en un catalizador de hidrotalcita de base sólida que permita reducir el índice de acidez total (TAN) del aceite. En el proceso, se hizo uso del método de la urea, posteriormente la calcinación y rehidratación para sintetizar la hidrotalcita de Mg-Al con una relación molar de Mg/Al de 4. Con el fin de evaluar la actividad catalítica del catalizador se procedió a emplear un reactor por lotes para investigar la conversión de ácidos nafténicos en VGO desparafinado. En la conversión de ácidos nafténicos se llevaron a cabo estudios para analizar los hallazgos sobre los efectos que presentaban los parámetros de reacción teniendo en cuenta las relaciones de masa de glicol a aceite, la relación de masa de catalizador a aceite, la temperatura, el tiempo, entre otras.

Los resultados mostraron que la actividad del catalizador calcinado fue menor que la actividad inicial del sistema catalítico no calcinado. Mientras tanto el catalizador de hidrotalcita rehidratado con agua mostró una eficiencia de esterificación superior al sintetizado, pero este último puede reutilizarse sin perder la actividad (Li et al., 2013)

En conclusión, se puede identificar que la hidrotalcita de Mg-Al como catalizador heterogéneo funciona como método para esterificar ácidos nafténicos cuando se requiere reducir el valor del TAN del aceite. Entre tanto, la hidrotalcita de Mg-Al se determina como un catalizador prometedor porque se caracteriza por su actividad catalítica y estabilidad.

Para finalizar, se hace referencia al estudio desarrollado por Zafar et al. (2016) que tiene por objetivo comprobar la capacidad del metanol subcrítico y la mezcla de metanol subcrítico y IL

en la reducción del TAN teniendo en cuenta una alta velocidad de reacción. Los materiales utilizados incluyen metanol, propanol, tolueno, fenolftaleína y etanol. En cuanto a los efectos de temperatura, los resultados demuestran que las condiciones subcríticas del metanol son más favorables para la reacción. Mientras tanto, los efectos de temperatura indican que la reducción de TAN de NA depende del tiempo de reacción, sin embargo, las condiciones subcríticas son más favorables para reducir el tiempo de reacción.

Además, en Zafar et al. (2016) se evidencia una reducción de TAN de aproximadamente un 24% implementando solo metanol subcrítico a una temperatura de 150 °C, y una reducción máxima de TAN del 56 % a una temperatura de 150 °C, un tiempo de reacción de 120 minutos utilizando metanol subcrítico. Se puede concluir en el estudio que el metanol subcrítico contribuye con el mejoramiento del medio ambiente porque tiene la capacidad de reducir el tiempo de reacción de una manera económica.

## **2.9 Espectroscopia de absorción atómica**

Según Castellanos et al. (2018), la espectrometría de absorción atómica es un “método instrumental que permite cuantificar metales en una muestra líquida por comparación de la absorbancia de la solución de muestra con la absorbancia de soluciones estándar de concentración conocida” (p.73). Esta técnica analítica se distingue por su versatilidad, ya que es altamente específica y sensible, facilitando las pruebas de laboratorio, por ello se utiliza ampliamente en diversos campos de estudio, incluyendo análisis clínicos, ambientales, farmacéuticos, industriales, minería.

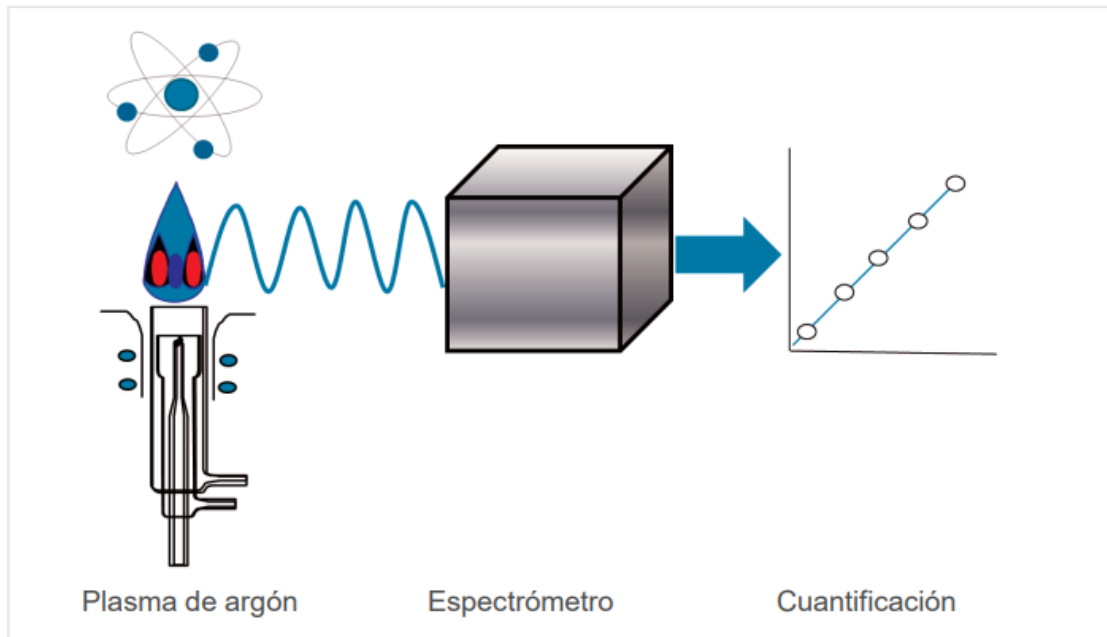
De otra parte, Agilent Technologys (2016) hace referencia que dentro de las técnicas de espectroscopia de absorción atómica resalta el alcance que permite la espectroscopia de emisión

atómica (AES). Este método implica la excitación de un átomo de un elemento específico (al igual que la absorción atómica) emite luz con un patrón característico de longitudes de onda (un espectro de emisión) a medida que el átomo vuelve al estado base” (p. 22).

Para el caso de la técnica de espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) “la intensidad de la luz emitida se mide mediante una detección óptica en las longitudes de onda características de los elementos de interés” (p. 29), por tanto, tiene la capacidad de medir la emisión atómica y la iónica y esto se logra a través del monitoreo de mayor cantidad de longitudes de onda. Las mediciones pueden ser comparadas con patrones que permitan cuantificar la cantidad de concentración de los elementos que tenga la muestra. En este sentido, dentro de las ventajas que tiene la técnica ICP-OES se encuentra que se puede utilizar un mayor número de pruebas para analizar, además de que el análisis es simultáneo con hasta 73 elementos, tiene un amplio rango dinámico que va desde sub-ppb hasta nivel porcentual, al igual tolera matrices complejas, es seguro al no utilizar gas inflamable y tiene un bajo consumo de gas argón. A continuación, la figura 4 muestra el diagrama esquemático simplificado del sistema del espectrómetro de ICP-OES, se identifica que cuenta con un plasma de argón, espectrómetro y la cuantificación.

**Figura 4.**

*Diagrama esquemático simplificado del sistema del espectrómetro de ICP-OES*



Recuperado de: Agilent Technologys (2016, p. 30)

En la siguiente imagen se puede observar el equipo de espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente, donde se identifica la radio frecuencia - RF de estado sólido mediante la cual se garantiza la estabilidad analítica a largo plazo, el sistema de introducción de muestras, el sistema de bombeo, la antorcha vertical y la parte electrónica.

**Figura 5.** *Sistema ICP-OES*

Recuperado de: Agilent Technologys (2016, p. 31)

Según Perkin (2002) la espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se fundamenta en la emisión espontánea de fotones de los átomos que han sido excitados por un plasma de argón de alta temperatura (6800 K), cuya señal es característica de cada elemento y en ciertas condiciones proporcional a la concentración. Los equipos analíticos actuales permiten la medición simultánea de más de 70 elementos, aunque los parámetros de desempeño de la técnica deben evaluarse para cada una de las matrices de trabajo, ya que existen interferencias espectrales que deben corregirse (Citado por Jimeno, 2017, p. 26)

## 2.10 Pruebas gravimétricas

Según Granados et al., el método gravimétrico es un análisis cuantitativo de sustancias líquidas o sólidas, donde se busca medir el peso y la masa. Para ello, es necesario realizar una

separación selectiva de los compuestos químicos a partir de un agente. De otra parte, Chambi (2019) refiere que este método implica primero la separación del componente a cuantificar y segundo tomar la medida exacta y precisa del componente separado. Se clasifica en tres grupos: la destilación o volatilización, la extracción y la precipitación.

En el método de volatilización, el objetivo es separar de los componentes de la muestra el analito, mediante energía térmica o química para eliminar los compuestos volátiles. Este proceso permite calcular la diferencia de masas para obtener la medición. En el método por extracción, se separa el analito de los componentes restantes utilizando disolventes orgánicos o soluciones ácidas, básicas, o neutras. Finalmente, el compuesto o componente se cuantifica para ser pesado de manera directa o por diferencia de peso.

En el análisis gravimétrico mediante precipitación, se disuelve la parte pesada de la sustancia o componente para poder identificar el analito, que luego se separa del precipitado a través de filtración. Después, se procede a lavar, incinerar y pesar con exactitud el residuo, obteniendo su identidad a través de una fórmula. A partir de las cenizas, se determina la masa del precipitado para poder expresar la concentración del analito en la sustancia analizada. Chambi (2019).

En otro sentido, el análisis gravimétrico se evalúan muestras de piezas metálicas que han sido expuestas en un ambiente similar para identificar por un determinado tiempo el tipo de corrosión según la norma Nace RP 0775 (NACE International, 2005). Así mismo, se obtiene la pérdida de peso después de estar expuesto a medición de parámetros fisicoquímicos para determinar los índices de saturación, corrosión e incrustación (Barrera et al, 2010).

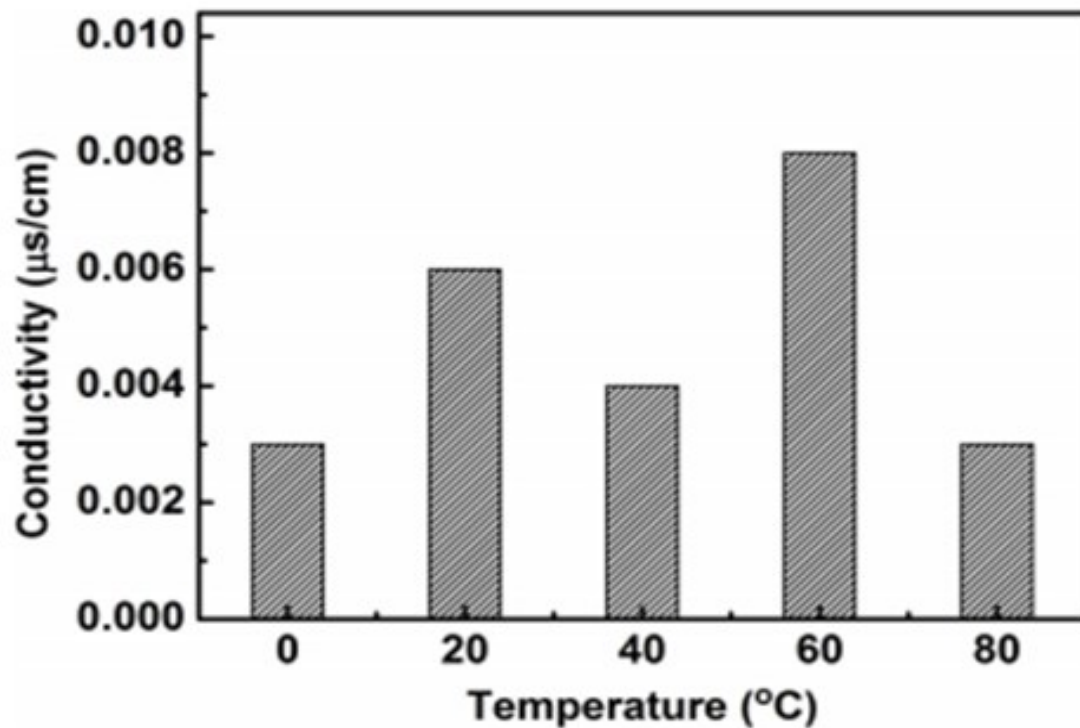
En otro sentido, Zhou & Yang (2018) se empleó la siguiente fórmula para calcular la velocidad de corrosión del acero durante pruebas realizadas en autoclave. La fórmula se expresa como:

$$V = \frac{\Delta W}{\rho St}$$

Donde  $\Delta$  equivale a la pérdida de peso,  $\rho$  es la densidad del acero, S corresponde al área de corrosión y t es igual al tiempo de corrosión. Esta fórmula permite cuantificar la velocidad de corrosión a lo largo del tiempo.

En la siguiente gráfica se observa el efecto de la temperatura en el cambio de conductividad de la solución de aceite blanco/ácido nafténico con índice de acidez total = 15,03 mg de hidróxido de potasio por gramo. Se identificó que la medición de conductividad logra un mayor valor a una temperatura de 60 °C (Zhou & Yang, 2018), Figura 7.

Figura 6. Medición de conductividad de solución de aceite blanco

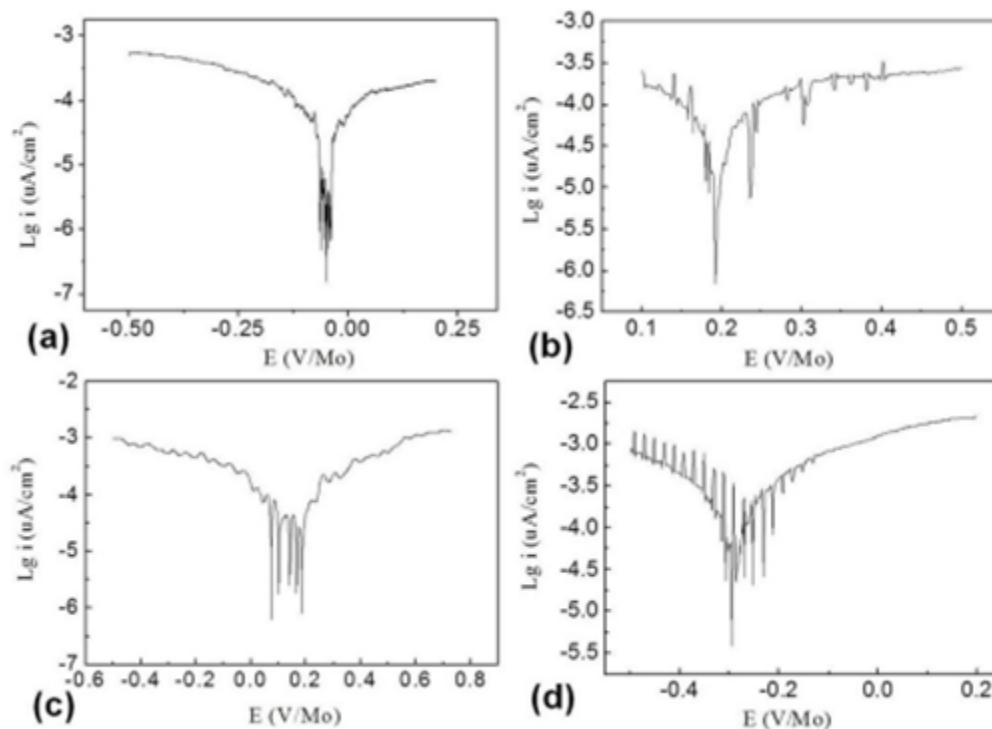


Recuperado de: Zhou & Yang (2018)

Este análisis proporciona información relevante sobre la influencia de la temperatura en las propiedades conductivas de la solución, lo que puede ser crucial para comprender el comportamiento de la corrosión en condiciones específicas.

De acuerdo con Zhou & Yang (2018) en las siguientes gráficas se observa la caracterización de corrosión del acero, es decir el comportamiento de la curva de polarización a alta temperatura,

Figura 7.

**Figura 7.** Caracterización de la curva de polarización a alta temperatura

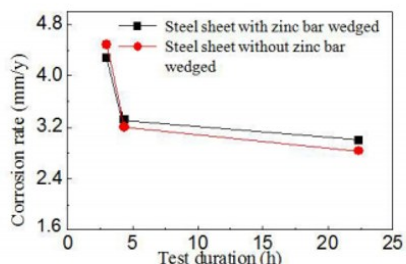
Recuperado de: Zhou & Yang (2018)

La figura (a) muestra las curvas de polarización del acero q235 en la solución de aceite blanco/ácido nafténico con diferente índice de acidez total a 345 °C después de 3 h de inmersión. En la figura (b) se prueban en paralelo en solución con un índice de acidez total de 4,75 mg de hidróxido de potasio por gramo. En las figuras (c y d) son pruebas paralelas en solución con un índice de acidez total de 15,03 mg de hidróxido de potasio por gramo. Tomado de Zhou & Yang (2018).

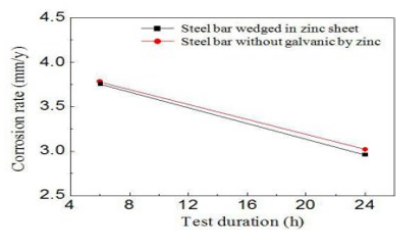
En lo que refiere a la caracterización del comportamiento de corrosión galvánica, Zhou & Yang (2018) muestran en la primera parte la evolución de la velocidad de corrosión de una lámina de acero Q235, este acero se divide en cuatro niveles, A, B, C y D, sin embargo, los cuatro poseen elementos, tales como  $\leq 0,22$  % de carbono,  $\leq 1,4$  % de manganeso,  $\leq 0,35$  % de silicio,  $\leq 0,035$

% de azufre y  $\leq 0,035$  % de fósforo. Con y sin barra de zinc acuñada en la solución de aceite blanco/ácido nafténico con índice de acidez total de 4,75 mg de hidróxido de potasio por gramo a 345°C. En la segunda gráfica se identifica la tasa de corrosión de la barra de acero q235 encajada en zinc y la barra de acero desnuda en igual solución que en el primer caso de caracterización. Finalmente, se identifica la morfología de la corrosión macroscópica de una lámina de acero Q235 con y sin barras de zinc incrustadas en la solución de aceite blanco/ácido nafténico con igual índice de acidez total con 345 °C después de 3 y 24 horas como tiempo de exposición, como se observa en la Figura 8.

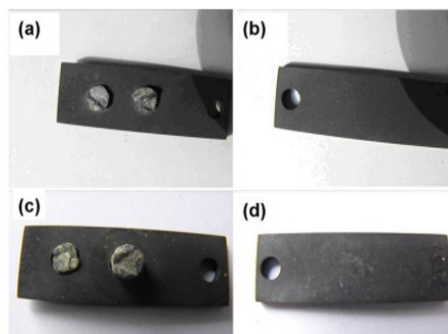
**Figura 8.** Caracterización del comportamiento de corrosión galvánica



**Figure 3.** Corrosion rate evolution of Q235 steel sheet with and without zinc bar wedged in the white oil/naphthenic acid solution with total acid number = 4.75 mg potassium hydroxide per gram at 345 °C



**Figure 5.** Corrosion rate of the Q235 steel bar wedged in zinc and the bare steel bar in the white oil/naphthenic acid solution with total acid number = 4.75 mg potassium hydroxide per gram at 345 °C



**Figure 4.** Macroscopic corrosion morphology of Q235 steel sheet with and without zinc bars wedged in the white oil/naphthenic acid solution with total acid number = 4.75 mg potassium hydroxide per gram at 345 °C after different corrosion time. (a) and (b) 3 h immersion; (c) and (d) 24 h immersion

Recuperado de: Zhou & Yang (2018)

Zhou & Yang (2018) han demostrado que la conductividad de la solución de aceite de ácido nafténico en un rango de 0.003–0.008  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , es mucho menor a la del agua pura de 0.058  $\mu\text{s}/\text{cm}$  y que la curva de polarización paralela del acero Q235 en solución de aceite de ácido nafténico medida a la misma condición muestra un comportamiento de polarización diferente. Adicionalmente, la baja conductividad de la solución y/o la dificultad para desencadenar el proceso de corrosión por vía electroquímica pueden ser responsables de esto.

### 2.11 Titulación potenciométrica

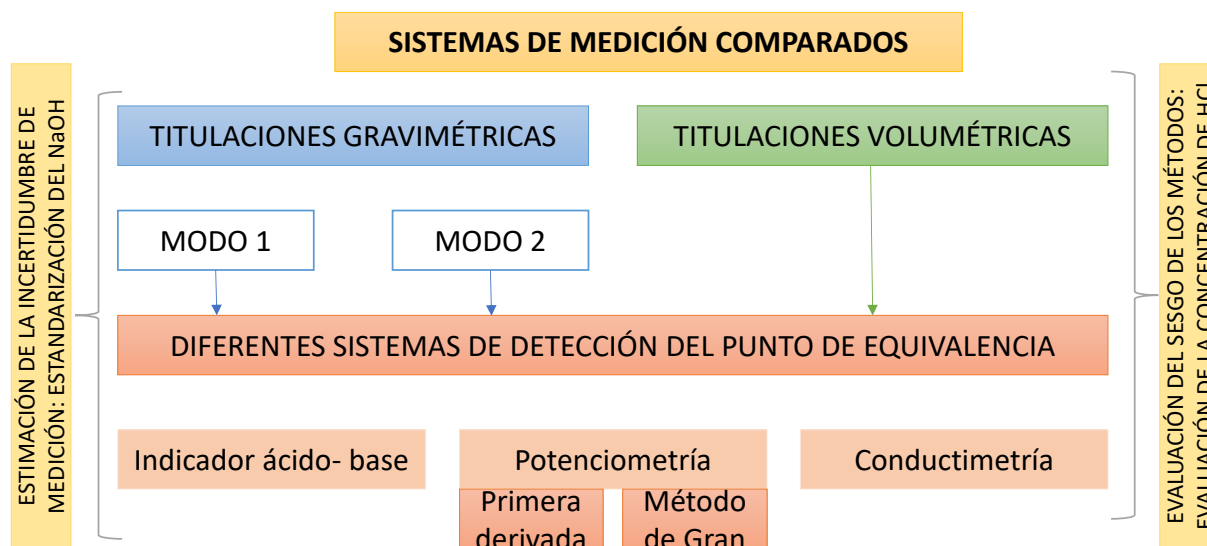
Según Ojeda (2015) a partir de la titulación potenciométrica se mide el potencial del electrodo para determinar parámetros químicos en función de volúmenes del titulante y soluciones de la muestra. Por otro lado, Abulkibash, Al-Absi, & Amor (2012) señalan que el método potenciométrico es una técnica donde se utilizan pequeñas cantidades de volumen de soluciones de muestra para identificar las concentraciones de componentes de interés (Citado por Trujillo et al., 2013).

De acuerdo con Brunatti & De Napoli (2006), las titulaciones potenciométricas son utilizadas para determinar el punto de equivalencia en una titulación al medir el potencial del electrodo indicador conveniente. Es fundamental señalar que mediante esta técnica se obtiene información distinta y precisa dado que utiliza indicadores a comparación del método denominado potenciométrica directa. En la titulación potenciométrica “se agregan porciones grandes del reactivo con el que se titula; a medida que se aproxima el punto final, anunciado por mayores cambios de potencial en cada agregado, los incrementos se hacen más pequeños” (p. 12).

Ojeda (2015) señala que a partir de la titulación potenciométrica se midió el potencial del electrodo donde se determinan parámetros químicos en función de volúmenes del titulante y soluciones de la muestra. De otra parte, Abulkibash, Al-Absi, & Amor (2012) señalan que el método potenciométrico es una técnica donde se utilizan pequeñas cantidades de volumen de soluciones de muestra para identificar las concentraciones de componentes de interés (Citado por Trujillo et al., 2013).

Morales et al. (2019), afirma que el método gravimétrico es bastante utilizado por los laboratorios en especial las titulaciones volumétricas ya que tienen como finalidad es “establecer una cadena de trazabilidad más corta y lograr incertidumbres más bajas” (p.27). En el siguiente esquema se observan los métodos metroológicos comparados con la incertidumbre en el punto de equivalencia y en la estimación del sesgo, Figura 9.

**Figura 9.** Esquema general de la comparación de los sistemas de medición



### 3. Objetivos

#### 3.1 Objetivo general

Evaluar la esterificación de ácidos nafténicos en condiciones supercríticas para la reducción de la corrosión de un acero al carbono AISI SAE 1020.

#### 3.2 Objetivos específicos

Analizar el efecto de la temperatura y el tiempo en el proceso de esterificación de los ácidos nafténicos sobre acero al carbono AISI SAE 1020.

Medir la velocidad de corrosión en cupones de acero al carbono AISI SAE 1020 mediante pruebas gravimétricas, de acuerdo con las normas ASTM G31 y G1.

Determinar la efectividad de la eliminación de los ácidos nafténicos utilizando la técnica FT-IR, con el fin de reducir la velocidad de corrosión en acero al carbono.

Validar la eficacia de la esterificación supercrítica para la mitigación de la corrosión causada por ácidos nafténicos en crudos, empleando la técnica de titulación potenciométrica.

#### 4. Descripción experimental

Esta investigación se desarrolla a partir de una metodología experimental que busca evaluar el comportamiento de la esterificación en condición supercríticas en acero al carbono AISI- SAE 1020, cuya finalidad es determinar el efecto de la esterificación de los ácidos en la reducción de la corrosión en crudos sintéticos colombianos con temperaturas de 283 °C y 310 °C y en tiempos de 306, 720 y 1440 minutos. En este sentido se establecen seis fases para cumplir con los objetivos formulados, las cuales se identifican a continuación:

##### 4.1 Adquisición y preparación de materiales, equipos y reactivos

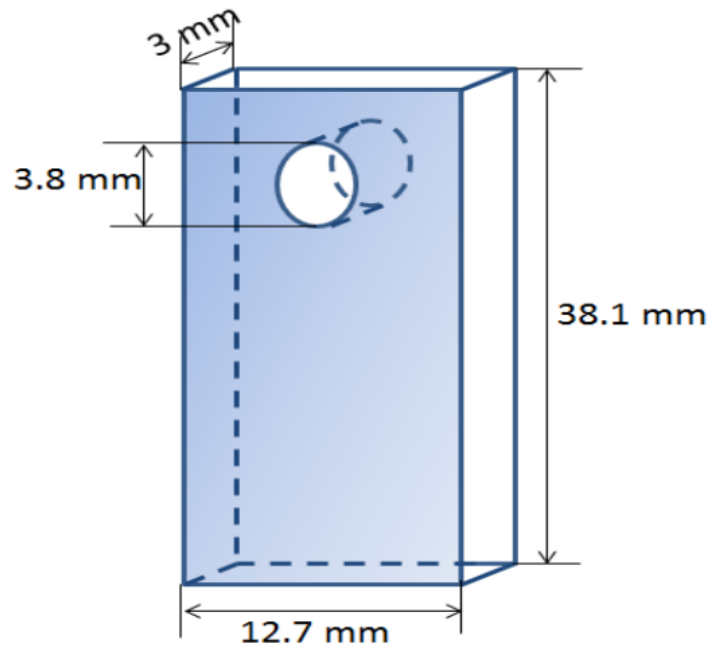
Se realizó la adquisición de los diferentes materiales (cupones), metanol, aceite mineral USP (Lote IN-C-17-WMO-431-187) y reactivos grado analítico, como el ácido nafténico marca Aldrich Chemistry (Lote # BCBK0736V). Se adquirieron las muestras de material de trabajo que fueron caracterizadas posteriormente. Las muestras de crudo para el presente proyecto fueron las siguientes:

- Aceite mineral + ácido nafténico: Crudo no tratado
- Aceite mineral + ácido nafténico + metanol: Crudo esterificado

##### 4.2 Caracterización química y microestructural de los aceros

Se emplearon como sustratos, muestras rectangulares de aceros AISI-SAE 1020 con una longitud de 38,1 mm, un ancho de 12,7 mm y espesor de 3,0 mm. Estas muestras tenían un orificio en el centro de la parte superior de 3,8 mm de diámetro, como se observa en la Figura 11.

**Figura 10.** Esquema del cupón de trabajo para las pruebas gravimétricas



La composición química de los dos aceros se verificó por Espectroscopia de Emisión Óptica (OES) por chispa, empleando el espectrómetro Bruker Q4 Tasman, facilitado por el Laboratorio de Espectroscopía de la Sede UIS- Guatiguará. La caracterización microestructural de los aceros se utilizó el microscopio óptico Olympus BX41 del laboratorio de metalografía, de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

Las muestras se prepararon superficialmente mediante desbaste manual con papel abrasivo de SiC hasta granulometría #1200, seguido de un pulido con paño verde con alúmina de  $1\ \mu\text{m}$  y  $0.3\ \mu\text{m}$  y paño con piel de durazno con alúmina de  $0.05\ \mu\text{m}$  (ASTM E3-11, 2017). Finalmente, las muestras fueron atacadas con nital al 2% v/v (ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  y etanol) durante aproximadamente 10 segundos según la norma “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys” (ASTM E407-07, 2017) y posteriormente neutralizadas con etanol y agua.

### 4.3 Definición del crudo antes de la esterificación

Muestras de ácido nafténico comercial de la compañía Aldrich Chemistry se emplearon para las pruebas experimentales, teniendo en cuenta factores importantes como son; la acidez o el valor TAN, los compuestos orgánicos del ácido nafténico presentes en el crudo, las fracciones y la cantidad de azufre total. Otros datos importantes que se consideraron fueron la densidad, el grado API, sales y elementos presentes en el crudo.

Se prestó especial atención a la acidez o el valor TAN (Número Total de Ácidos), que es un indicador crucial para determinar la cantidad de ácidos presentes en el crudo. Los compuestos orgánicos del ácido nafténico presentes en el crudo fueron también identificados.

Otros datos importantes considerados incluyeron la densidad y el grado API, que son parámetros esenciales para definir la calidad y el valor comercial del crudo. La densidad se mide en kilogramos por metro cúbico ( $\text{kg/m}^3$ ) y el grado API (American Petroleum Institute) es una medida de la gravedad relativa del petróleo crudo en comparación con el agua. Estos factores ayudan a clasificar el crudo en diferentes categorías y determinan su procesabilidad y rendimiento.

### 4.4 Pruebas de esterificación: Selección del alcohol y condiciones de operación

Según la literatura, los alcoholes de esterificación deben ser alquenos o alcanos que posean entre 1 y 6 carbonos, para que así puedan formar agua y ésteres con los ácidos presentes en el crudo. Se empleó metanol, teniendo en cuenta que el porcentaje de reducción de acidez es mayor y el tiempo de reacción menor, comparado con otros alcoholes como el etanol y el etilenglicol.

Se emplearon dos condiciones de crudo, tres temperaturas y tres tiempos, como se muestra en la *Tabla 1*.

**Tabla 1.** Condiciones de trabajo para el proceso de esterificación

<b>Tipo de crudo</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Tiempo [h]</b>
<b>Crudo no Tratado: Aceite mineral + ácido nafténico</b>	283	6
	310	12
		24
<b>Crudo Esterificado: Aceite mineral + ácido nafténico + metanol</b>	283	6
	310	12
		24

Las condiciones experimentales de la autoclave para el proceso de esterificación fueron las siguientes:

- Tiempo de exposición: 6, 12 y 24 horas
- Presión de trabajo: 1200 Psi
- Velocidad de agitación: 600 rpm
- Cantidad de crudo: 1200 cm<sup>3</sup>
- Alcohol: 130 Ml
- Variable respuesta: Número total de ácido

Cada una de las muestras tomadas fueron desbastadas con papel de lijas de carburo de silicio desde #80 a #600. Posteriormente se realizó una limpieza y desengrasado en un baño

ultrasónico, con acetona durante 10 minutos. Las pruebas experimentales se realizaron en autoclave, donde se utilizó la referencia Parr 4572 con capacidad de 600 ml, con temperatura máxima de 500 °C y presión máxima de 5000 psi.

Para la evaluación de la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 1020, se realizó el montaje de las muestras, con las diferentes condiciones de temperatura y variedad de tipos de crudos con el fin de evaluar la gravimetría, *Tabla 1*. Antes de realizar cada prueba, se purgó la autoclave con nitrógeno, para reducir la influencia del oxígeno en la corrosión del acero. Se mantuvo una presión inicial de 5 psi de nitrógeno en el interior de la autoclave durante todas las pruebas.

Las muestras destinadas para determinar la velocidad de corrosión se limpiaron con acetona y durante 5 minutos, con el fin de eliminar cualquier rastro de crudo sobre los cupones, para posteriormente realizar el pesaje y así determinar la velocidad de corrosión.

Se realizaron ensayos para pruebas de corrosión bajo la norma ASTM G1 para determinar el efecto de variables fisicoquímicas en la reacción de esterificación de los ácidos nafténicos. Se empleó la técnica de gravimetría y se calcularon porcentajes de conversión de ácidos nafténicos, para lo que fue necesario utilizar la siguiente fórmula de la norma ASTM G1.

$$V_{corr} = \frac{K \times W}{A \times T \times D}$$

Donde:

K= Constante (3.45x10<sup>6</sup> mpy)  
T= Tiempo de exposición en horas  
A= Área del cupón expuesto en cm<sup>2</sup>  
W= Pérdida de masa en g  
D= Densidad del acero en g/cm<sup>3</sup>

La densidad del material usado para los cálculos de velocidad de corrosión fue tomada del apéndice X1 de la norma ASTM G1-03 (2017), donde se establece la densidad para aceros al

carbono con valor de  $7,86 \text{ g/cm}^3$ . La constante “K” fue de  $3,45 \times 10^6$  utilizada para determinar la corrosión en mpy y el área de exposición de las muestras fue determinada teniendo en cuenta cada muestra.

#### **4.5 Caracterización del crudo esterificado**

Se determinó el TAN antes y después de los ensayos de esterificación, siguiendo la norma ASTM D-664. Se empleó el método A que corresponde a productos del petróleo y lubricantes solubles en mezclas de tolueno- isopropanol.

En un vaso de precipitado se introdujo una cantidad pesada de muestra y se agregó 125 mL de disolvente de titulación. Adicionalmente en otro vaso, se introdujo una cantidad pesada de muestra y se agregó 60 mL de solvente de titulación. Se dispuso a colocar el vaso de precipitado en el soporte de titulación y se ajustó su posición de forma que los electrodos quedaron sumergidos hasta la mitad. Se agitó durante la determinación a una velocidad alta para producir agitación sin salpicaduras y sin introducir aire en la solución.

Posteriormente en una bureta, se llenó con la solución de KOH alcohólico de  $0,1 \text{ mol/L}$  y se puso la bureta en su posición en el conjunto de titulación, asegurándose que la punta estuviera sumergida unos 25 mm en el líquido del recipiente de titulación.

#### **4.6 Caracterización fisicoquímica por FTIR del crudo**

Además, se realizó la caracterización con espectroscopía infrarroja a una alícuota de las muestras de crudo tratado para identificar las respectivas bandas de formación del grupo éster y la

reducción de la intensidad de la banda del grupo carboxilo. Sólo se realizaron las pruebas de FTIR a las muestras expuestas a temperaturas de 310°C durante 24 horas.

#### **4.7 Pruebas de corrosión para el cálculo de la velocidad de corrosión**

Para la limpieza de los cupones, se siguió la metodología propuesta en la norma ASTM G1. Se desengrasaron, lijaron y se sumergieron en un baño ultrasónica con etanol. Finalmente fueron pesadas y se determinó el área superficial expuesta. Se realizaron ensayos de inmersión total en una autoclave, manteniendo constante el tiempo de reacción y la velocidad de agitación siendo las variables la temperatura y el TAN.

Se prepararon 194 ml de aceite mineral, 6 ml de ácido nafténico y 3 ml de etanol. Al finalizar el tiempo de reacción, los cupones fueron lavados y puestos en un baño ultrasónico con acetona y finalmente pesados en una balanza XB 220 A con un rango de medida desde 0,01 g hasta 220 g, con 0,001 g de precisión y una incertidumbre de  $\pm 0.0001$  g para determinar la pérdida de peso y posteriormente calcular la velocidad de corrosión.

#### **4.8 Pruebas de titulación potenciométrica**

Las pruebas de titulación potenciométrica siguiendo los lineamientos de las normas ASTM D664 y ASTM D974, teniendo en cuenta las muestras expuestas a las siguientes condiciones:

- Temperaturas de 283 °C y 310 °C durante un tiempo de exposición de 24 horas.
- Aceite mineral + ácido nafténico: Crudo no tratado

- Aceite mineral + ácido nafténico + metanol: Crudo esterificado

## 5. Efecto de variables fisicoquímicas en la reacción de esterificación de los ácidos nafténicos

Para dar cumplimiento con el primer objetivo específico que es estudiar el efecto de variables fisicoquímicas en la reacción de esterificación de los ácidos nafténicos, se inicia realizando diferentes tipos de pruebas en el reactor autoclave, con diversas variables como temperaturas críticas para identificar la reacción de la esterificación.

Se estudió el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción, con el fin de determinar la eficiencia de la reacción, con el fin de reducir el TAN, el cual es el principal objetivo en el proceso de esterificación.

### 5.1 Caracterización química y microestructural de los aceros

Se trabajaron con muestras del acero al carbono AISI SAE 1020 con las dimensiones de 40x15x3 mm con un orificio de 8 mm en la parte superior, en el centro, posteriormente se realizó el análisis de composición elemental por espectroscopia de emisión óptica Tabla 2. En la Figura 11, se puede observar la metalografía del acero, la cual presenta una matriz propia de un acero al carbono hipoeutectoide con matriz ferrítica (blanca) y perlita (negra).

**Tabla 2.**

*Composición elemental del acero AISI-SAE 1020*

Composición elemental									
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
% p/p	0.210	0.028	0.246	0.010	<0.150	0.037	<0.010	0.040	0.034

## Composición elemental

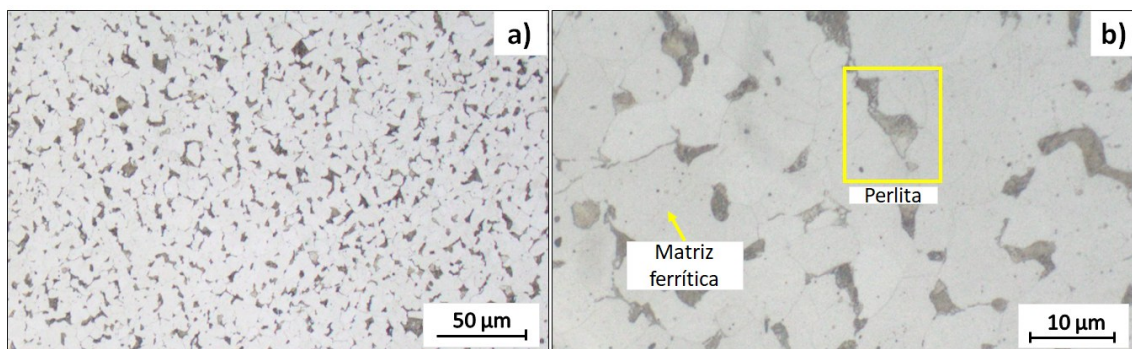
Elemento	Al	As	B	Bi	Co	Mg	N	Nb	Pb
% p/p	<0.005	0.006	<0.001	<0.010	<0.005	0.006	<0.020	<0.001	<0.010
Elemento	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe
% p/p	<0.005	<0.030	<0.001	<0.005	<0.010	0.0028	<0.002	<0.005	98.936

Para el acero AISI-SAE 1020 (Tabla 3) se evidencia la presencia de 0.210 %p/p de carbono y demás elementos como manganeso, silicio, fósforo y azufre, así como un bajo porcentaje de cromo y níquel.

En la Figura 12 se presentan las microfotografías ópticas de los aceros AISI-SAE 1020. En la Figura 12 (a) y (b) se muestra la microestructura característica del acero AISI-SAE 1020, correspondiente a un acero hipoeutectoide. Se evidencian unas zonas claras, propias de una matriz ferrítica proeutectoide y zonas oscuras, características de la perlita.

**Figura 11.**

*Fotomicrografías ópticas de los aceros a) AISI-SAE 1020 a x200; b) x1000.*

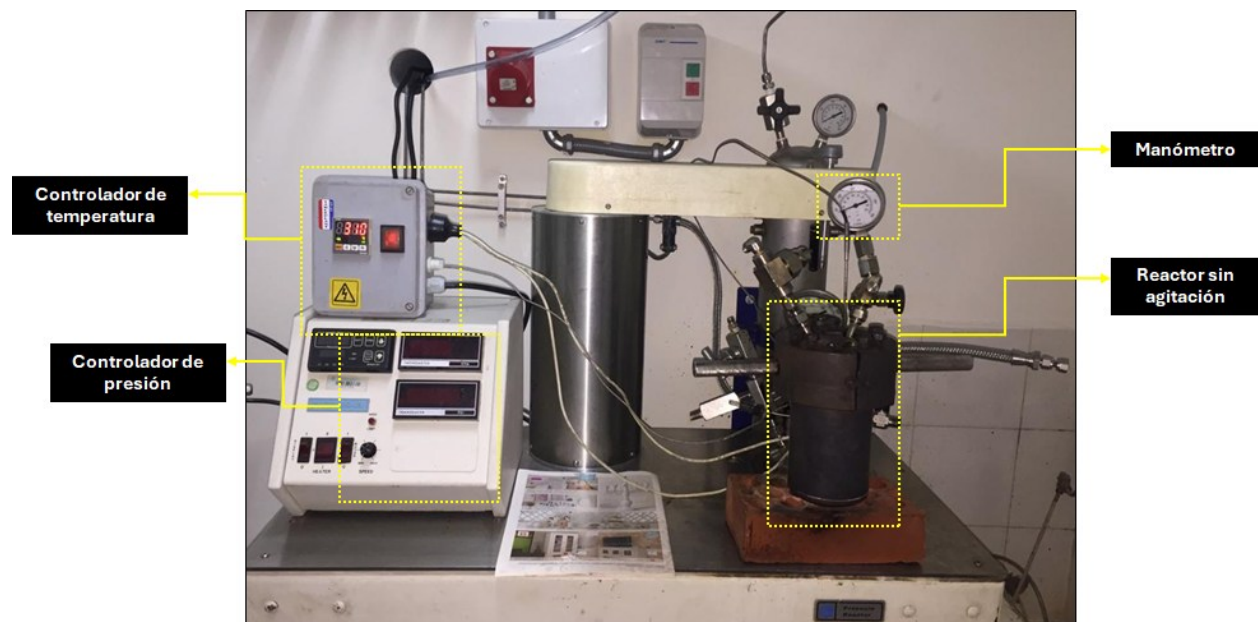


## 5.2. Pruebas de Corrosión

Cada una de las muestras tomadas fueron desbastadas con papel de lijas de carburo de silicio de grano 80 a 600, posteriormente se realizó una limpieza y desengrasado en un baño ultrasónico, con acetona durante 10 minutos. Las pruebas experimentales se realizaron en autoclave, donde se empleó el siguiente montable, **Figura 13**.

**Figura 12.**

*Montaje experimental de las pruebas en Autoclave.*



Para la evaluación de la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 1020, se realizó el montaje de las muestras, con las diferentes condiciones de temperatura y variedad de tipos de crudos con el fin de evaluar la gravimetría (Tabla 3). Antes de realizar cada prueba se llevó a cabo una purga con nitrógeno de la autoclave, para disminuir la influencia del oxígeno en la corrosión

del acero. Finalmente se deja una presión inicial en el interior de la autoclave de 5 psi de Nitrógeno en todas las pruebas.

**Tabla 3.**

*Condiciones de trabajo para el proceso de esterificación*

<b>Tipo de crudo</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Presión [Psi]</b>
Crudo no tratado: Aceite mineral + ácido nafténico	283	1200
Crudo Esterificado: Aceite mineral + ácido nafténico + alcohol	310	1200

A continuación, se pueden observar los resultados obtenidos de las pruebas de corrosión donde se identifica la pérdida de peso en un rango de tiempo entre 6 y 24 horas donde fue sometido el crudo a condiciones de presión y temperatura. Para obtener los resultados de pérdida de peso, fue necesario realizar un proceso de limpieza de los cupones, empleando 3.5 g de hexametileno tetramina en 500 mL de ácido clorhídrico al 38% v/v. En la tabla 4 se observan los datos obtenidos a partir de las muestras con crudo sintético: aceite mineral + ácido nafténico.

**Tabla 4.***Muestras con crudo no tratado: aceite mineral + ácido nafténico*

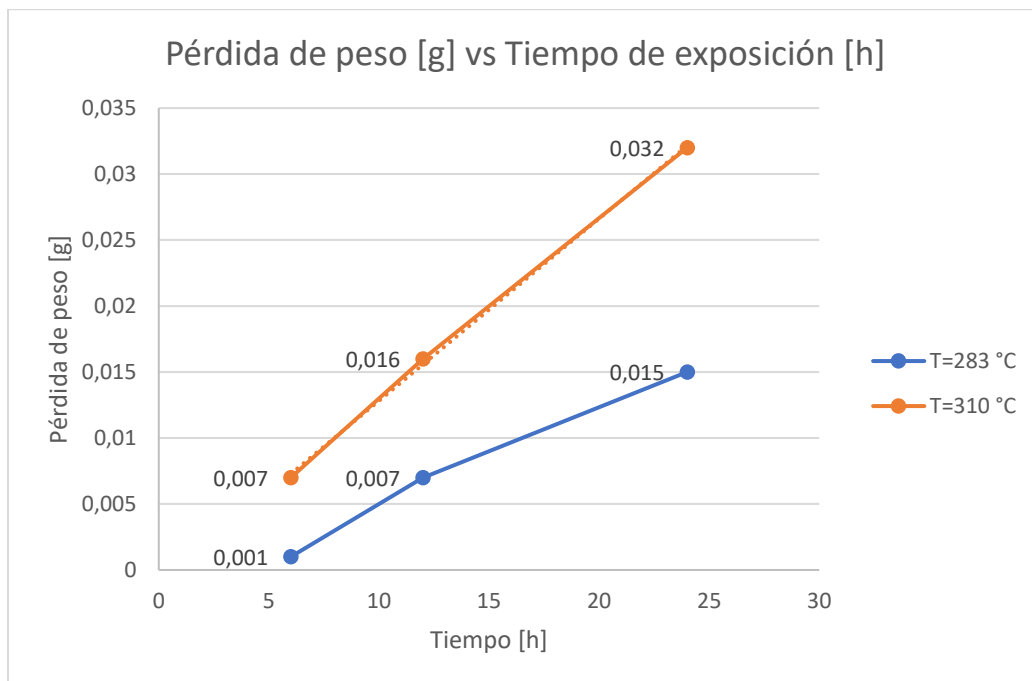
<b>Prueba</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Tiempo [h]</b>	<b>Pérdida de peso [g]</b>	<b>Velocidad de corrosión [mpy]</b>
<b>1</b>	283	6	0.001	0.211
<b>2</b>		12	0.007	0.738
<b>3</b>		24	0.015	0.791
<b>4</b>	310	6	0.007	1.476
<b>5</b>		12	0.016	1.680
<b>6</b>		24	0.032	1.680

A continuación, se analiza cada variable propuesta para la evaluación de muestras no tratado: aceite mineral + ácido nafténico.

En la Figura 14 se presenta la relación entre la pérdida de peso [g] y el tiempo en horas para cada temperatura propuesta.

**Figura 13.**

*Relación entre pérdida de peso [g] y tiempo (h) para cada temperatura propuesta*

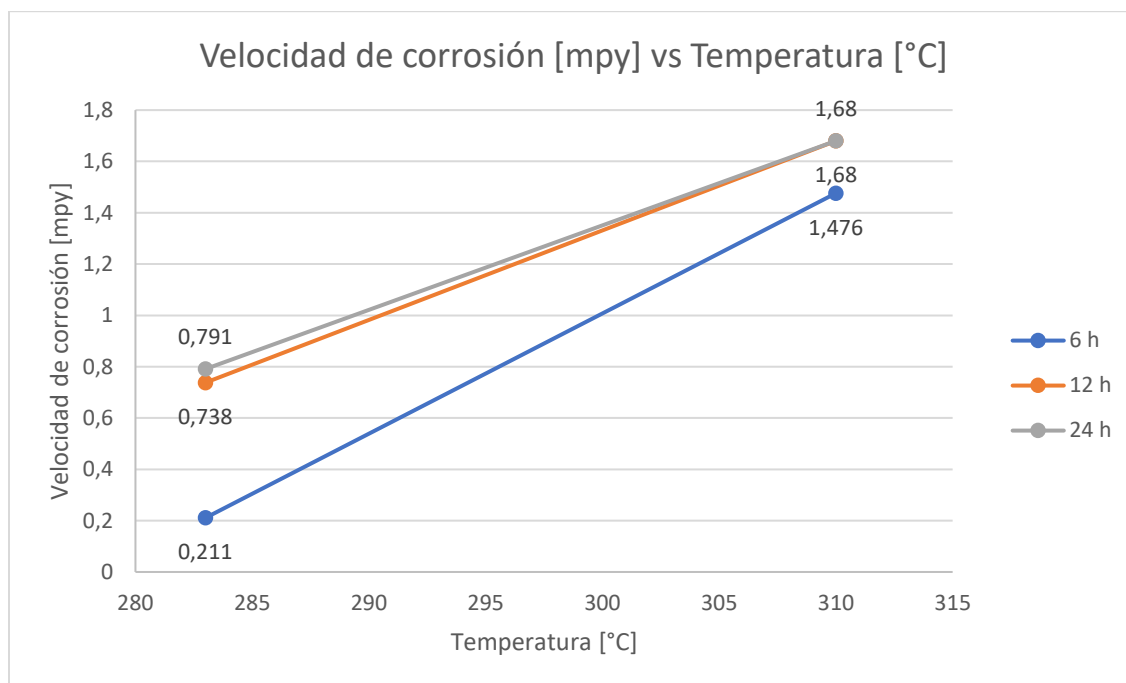


Para una temperatura constante, la pérdida de peso aumenta con el tiempo de exposición. Para las dos temperaturas evaluadas, se observa una tendencia lineal, donde la pérdida de peso aumenta con el tiempo. A mayor temperatura, la pérdida de peso es mayor para un mismo tiempo de exposición.

En la Figura 15 se presenta la relación entre la velocidad de corrosión [mpy] y la temperatura [°C] para cada tiempo de exposición.

**Figura 14.**

*Relación entre velocidad de corrosión [mpy] en relación con la temperatura [°C]*



Para cada período de tiempo (6 h, 12 h, 24 h), la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura. Esto es más pronunciado en los tiempos más largos, donde la velocidad de corrosión a 310°C es significativamente mayor que a 283°C. Se observa que, a 12 y 24 horas de exposición, sin importar la temperatura de trabajo, la velocidad de corrosión es muy similar.

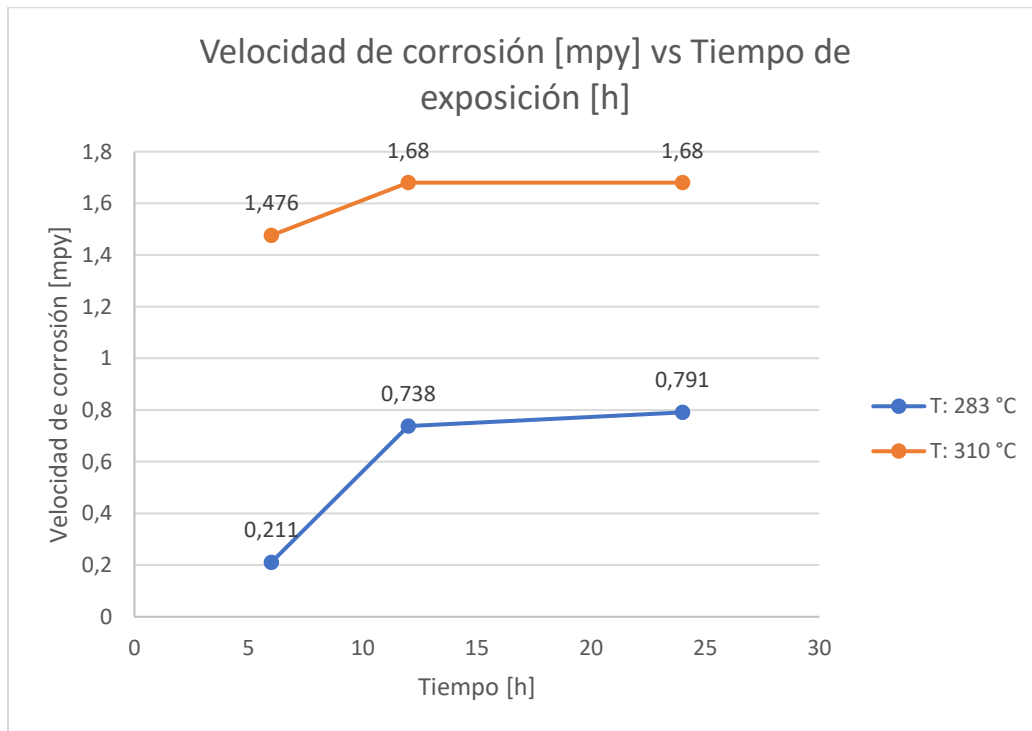
En la Figura 16 se presenta la relación entre la velocidad de corrosión [mpy] y el tiempo en horas.

A temperaturas constantes, la velocidad de corrosión no varía linealmente con el tiempo, pero en general, una mayor temperatura parece estar asociada con una mayor velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión tiende a ser más alta a temperaturas elevadas (310°C). A partir de las 10 horas de exposición, la velocidad de corrosión se mantiene casi estable. Esta tendencia se presenta en las dos temperaturas de trabajo.

**Figura 15.**

*Relación entre velocidad de corrosión [mpy] en relación con el tiempo de exposición.*



En la Tabla 5 se presenta la información detallada de las muestras con crudo sintético: aceite mineral + ácido nafténico y alcohol. En la Figura 17 se presenta en detalle el análisis de los resultados.

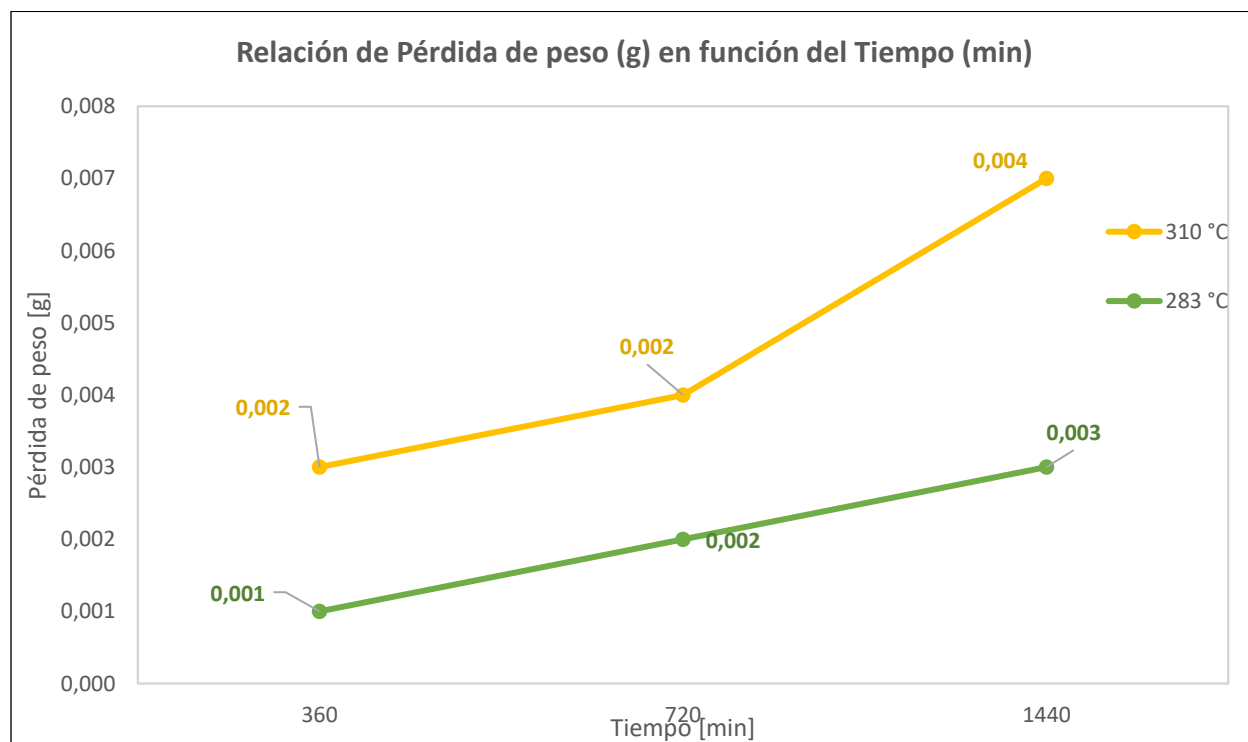
**Tabla 5.**

*Muestras con crudo Esterificado: aceite mineral + ácido nafténico + alcohol*

Prueba	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Pérdida de peso [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
1	283	6	0.001	0.210
2		12	0.002	0.210
3		24	0.003	0.205
4	310	6	0.002	0.210
5		12	0.002	0.206
6		24	0.004	0.242

**Figura 16.**

*Relación entre Pérdida de Peso (g) vs Tiempo (min) muestra adicionando alcohol*



La pérdida de peso de las muestras varía ligeramente con respecto a la temperatura y el tiempo de exposición. En general, se observa que, a temperaturas más altas, la pérdida de peso tiende a aumentar, lo que indica una mayor corrosión de las muestras. Este efecto es más pronunciado en las muestras expuestas durante un período de tiempo más largo.

Por otro lado, la velocidad de corrosión, expresada en milipulgadas por año (mpy), también muestra una tendencia similar. Las muestras expuestas a temperaturas más altas tienden a experimentar una velocidad de corrosión más alta en comparación con aquellas expuestas a temperaturas más bajas. Sin embargo, es importante destacar que existen algunas variaciones en la velocidad de corrosión entre las muestras a la misma temperatura, lo que sugiere la influencia de otros factores en el proceso de corrosión, como la composición química de las muestras o las condiciones ambientales.

Además, se observa que la velocidad de corrosión varía incluso a una temperatura constante según el tiempo de exposición. Por ejemplo, en la Prueba 9, a una temperatura de 310°C, la velocidad de corrosión aumenta significativamente después de 24 horas en comparación con las mediciones a 6 y 12 horas.

En la Tabla 6 se determina el peso inicial de cada muestra en los tiempos de 6, 12 y 24 horas equivalente a 360, 720 y 1440 minutos donde fue sometido el crudo y las pérdidas de peso sin y con esterificación. Se identifica que sin esterificación la pérdida de peso es menor a la de las muestras con esterificación.

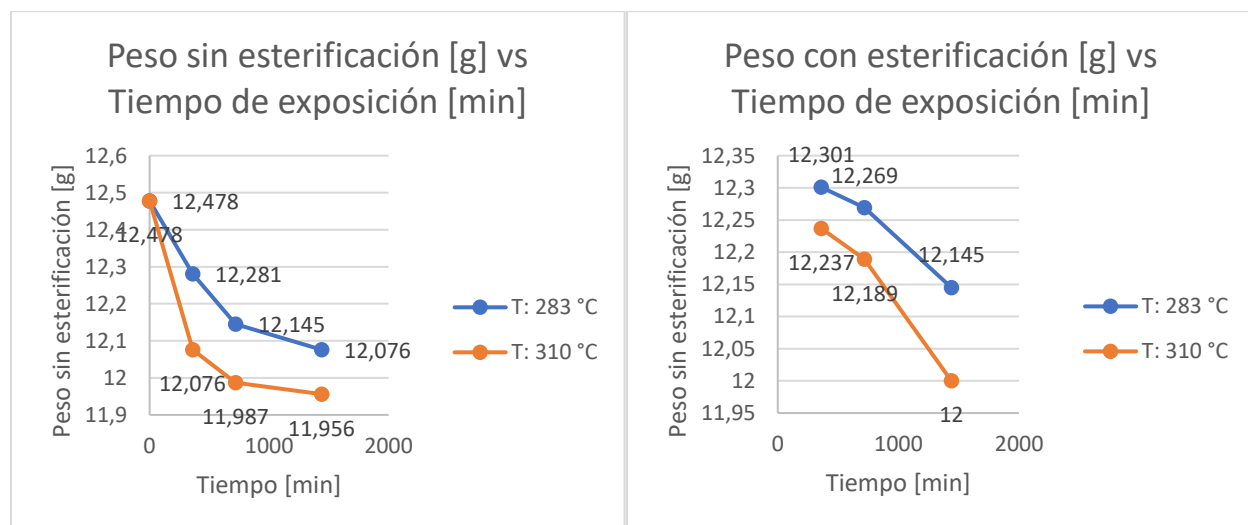
**Tabla 6.***Resultados de tiempo vs temperatura vs pérdidas de peso*

Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Peso inicial [g]	Peso sin esterificación [g]	Peso con esterificación [g]
283	0	---	12.478	---
	360	12.4776	12.281	12.301
	720	12.4778	12.145	12.269
	1440	12.4778	12.076	12.145
310	0	---	12.467	---
	360	12.4776	12.076	12.237
	720	12.4778	11.987	12.189
	1440	12.4778	11.956	12.000

A partir de lo anterior, se grafican los resultados de las pruebas de corrosión realizadas, Figura 18, donde se puede observar la pérdida de peso para cada tiempo y temperatura a la que fueron sometidas las muestras.

**Figura 17.**

*Análisis de tendencias de peso [g] con esterificación y sin esterificación*



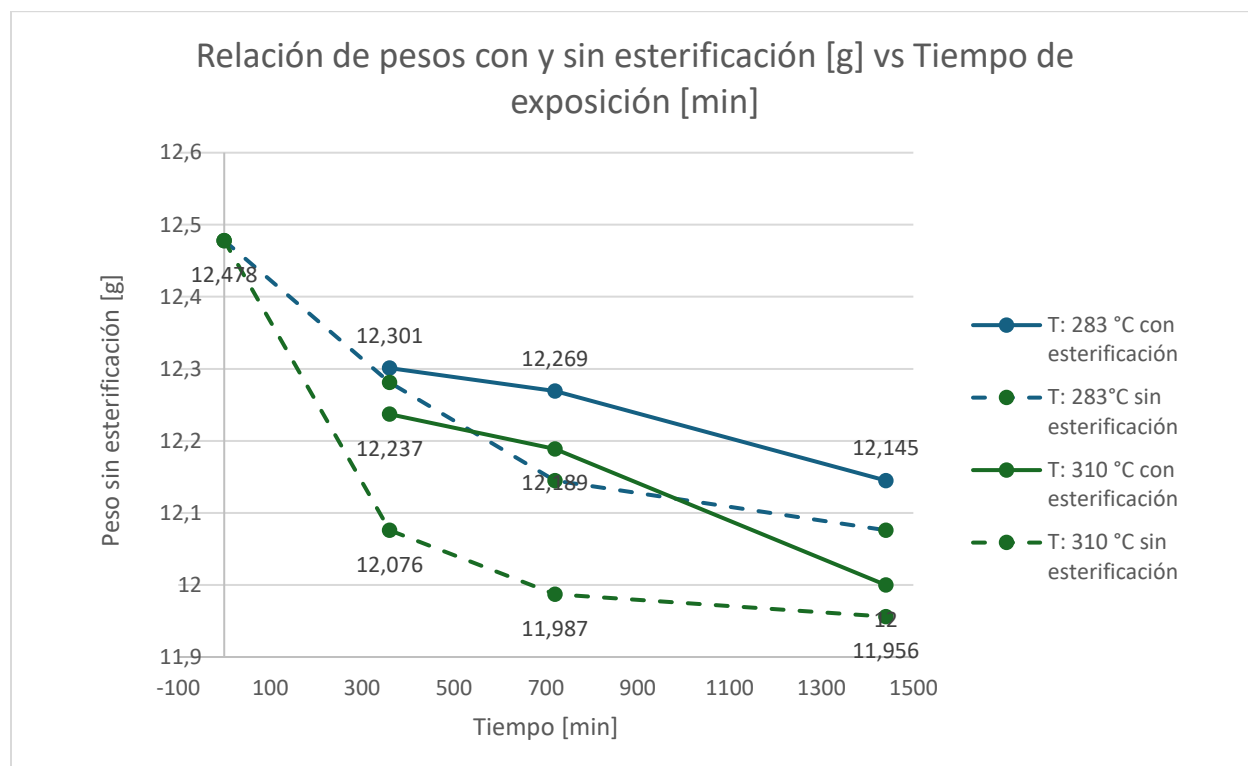
En los resultados asociados a la pérdida de peso [g] sin esterificación, se observa que la tendencia general está asociada a la disminución del peso a medida que aumenta el tiempo. Esta tendencia sugiere una pérdida gradual de peso a lo largo del tiempo. Podría estar asociado con procesos como la evaporación de componentes o la degradación térmica.

Con esterificación, se observa que la tendencia general es similar al peso sin esterificación, pero la disminución es menos pronunciada. La esterificación parece mitigar la pérdida de peso en comparación con las muestras no esterificadas. Esto podría indicar que la esterificación estabiliza la muestra, reduciendo la pérdida de masa por evaporación o degradación.

En la Figura 19 se presenta la superposición de las curvas de pérdida de peso con y sin esterificación para una comparación directa.

**Figura 18.**

*Comparación de las tendencias de peso con y sin esterificación*



La esterificación parece reducir la pérdida de peso. Esto sugiere que el proceso de esterificación puede estabilizar el material, posiblemente reduciendo la pérdida de componentes volátiles o protegiendo contra la degradación térmica. En la Tabla 7 se presenta los resultados de las velocidades de corrosión [mpy] en muestras sin esterificación.

**Tabla 7.**

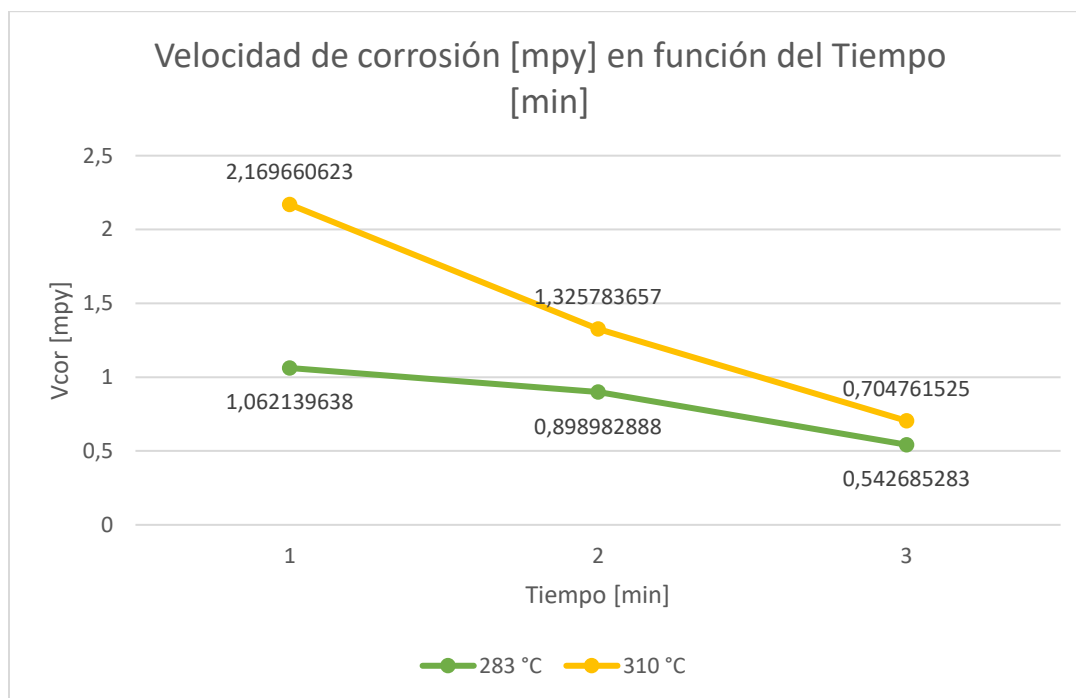
Velocidad de corrosión en muestras sin esterificación

<b>Prueba</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Tiempo [h]</b>	<b>Pérdida de peso [g]</b>	<b>Velocidad de corrosión [mpy]</b>
<b>4</b>	283	6	0.1966	1.0621
<b>5</b>		12	0.3328	0.8990
<b>6</b>		24	0.4018	0.5427
<b>7</b>	310	6	0.4016	2.1697
<b>8</b>		12	0.4908	1.3258
<b>9</b>		24	0.5218	0.7048

En la figura 20 se puede observar la velocidad de corrosión en su estado natural de la muestra sin esterificación. Con el porcentaje de pérdida de peso se calcula la velocidad de corrosión. A partir del porcentaje de pérdida de peso se calcula la velocidad de corrosión en el crudo sintético expuesto a diferentes temperaturas dentro de las pruebas realizadas.

**Figura 19.**

*Cálculo de velocidades de corrosión: aceite mineral + ácido nafténico*



A medida que aumenta la temperatura, la velocidad de corrosión tiende a aumentar. Esto es evidente al comparar las velocidades de corrosión para las pruebas realizadas a diferentes temperaturas. Por ejemplo, las pruebas realizadas a 310°C tienen velocidades de corrosión significativamente más altas en comparación con las pruebas a 283°C.

Igualmente, se realiza el proceso de cálculo de velocidades de corrosión en las muestras con esterificación a las que fueron sometidas.

Al observar las pruebas realizadas a la misma temperatura, pero con diferentes duraciones, se observa que la velocidad de corrosión tiende a aumentar con el tiempo en algunas condiciones. Por ejemplo, para la prueba realizada a 310°C, la velocidad de corrosión aumenta de 0.4300 mpy a 2.1697 mpy a medida que la duración aumenta de 6 horas a 24 horas.

La pérdida de peso y la velocidad de corrosión siguen siendo correlacionadas, como se observa en las pruebas realizadas a las mismas temperaturas y tiempos. Sin embargo, nuevamente,

hay algunas diferencias en los valores exactos, lo que podría atribuirse a diversas condiciones experimentales o imprecisiones en las mediciones.

En la Tabla 8 se presenta los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión, a partir de los resultados analizados en muestras con esterificación.

**Tabla 8.**

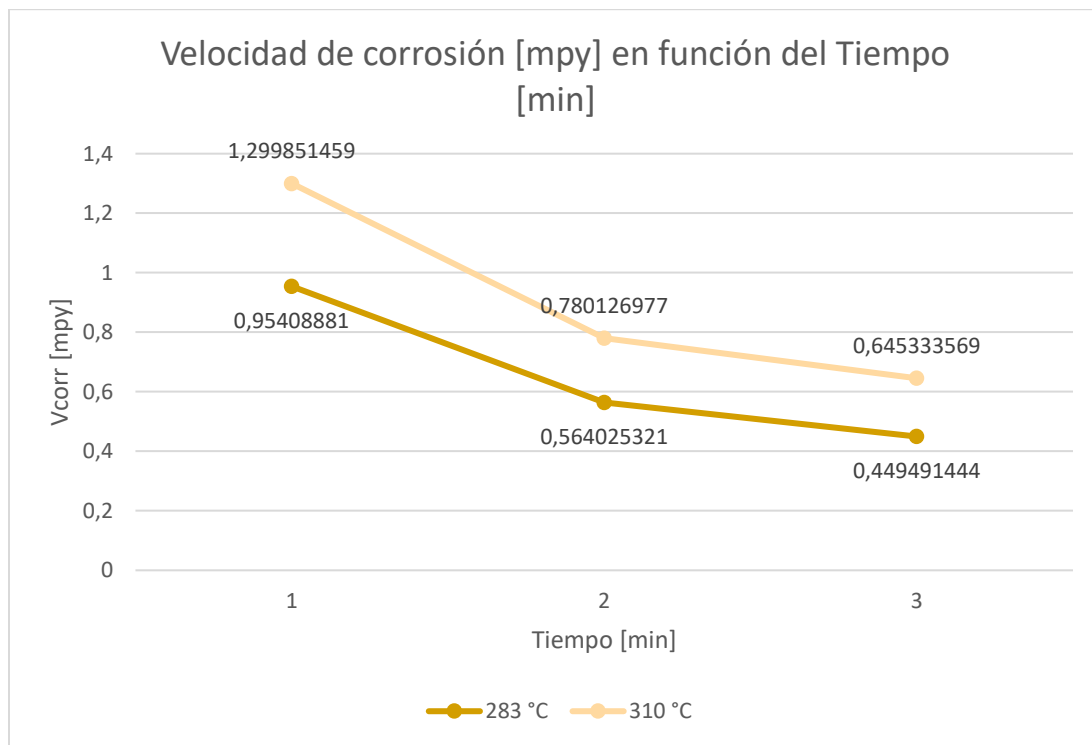
Velocidad de corrosión en muestras con esterificación

<b>Prueba</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Tiempo [h]</b>	<b>Pérdida de peso [g]</b>	<b>Velocidad de corrosión [mpy]</b>
<b>4</b>	283	6	0.1966	0.9541
<b>5</b>		12	0.3328	0.5640
<b>6</b>		24	0.4018	0.4495
<b>7</b>	310	6	0.4016	1.2999
<b>8</b>	310	12	0.4908	0.7801
<b>9</b>		24	0.5218	0.6453

En la Figura 21, se identifica la velocidad de corrosión en su estado de la muestra con esterificación.

**Figura 20.**

*Cálculo de velocidades de corrosión: aceite mineral + ácido nafténico + metanol*



Al igual que en los datos anteriores, podemos observar una tendencia clara: a medida que aumenta la temperatura, la velocidad de corrosión tiende a aumentar. Esto es evidente al comparar las velocidades de corrosión para las pruebas realizadas a diferentes temperaturas.

Al observar las pruebas realizadas a la misma temperatura, pero con diferentes duraciones, podemos ver que la velocidad de corrosión puede variar.

La pérdida de peso y la velocidad de corrosión nuevamente siguen siendo correlacionadas, como se observa en las pruebas realizadas a las mismas temperaturas y tiempos.

Se pudo observar en las pruebas realizadas que a mayor exposición en tiempo (minutos) y a mayor temperatura (°C) menor es la velocidad de corrosión (mpy) en el acero al carbono AISI SAE 1020. Además, con las pruebas de gravimétricas se identifica que el impacto que presenta la

reacción de esterificación en la reducción de la velocidad de corrosión es aproximadamente del 15%. Todo esto indica que se logró evidenciar que, al ser adicionado un elemento clave, en este caso el metanol, mejoran las condiciones de la reacción, evitando que la corrosión sea más lenta y que el material tengan mayor durabilidad, además de la variable temperatura que también influye en el resultado obtenido.

### **5.3. Relación entre la conversión de los ácidos nafténicos en la reacción de esterificación y la reducción de la corrosividad de crudo**

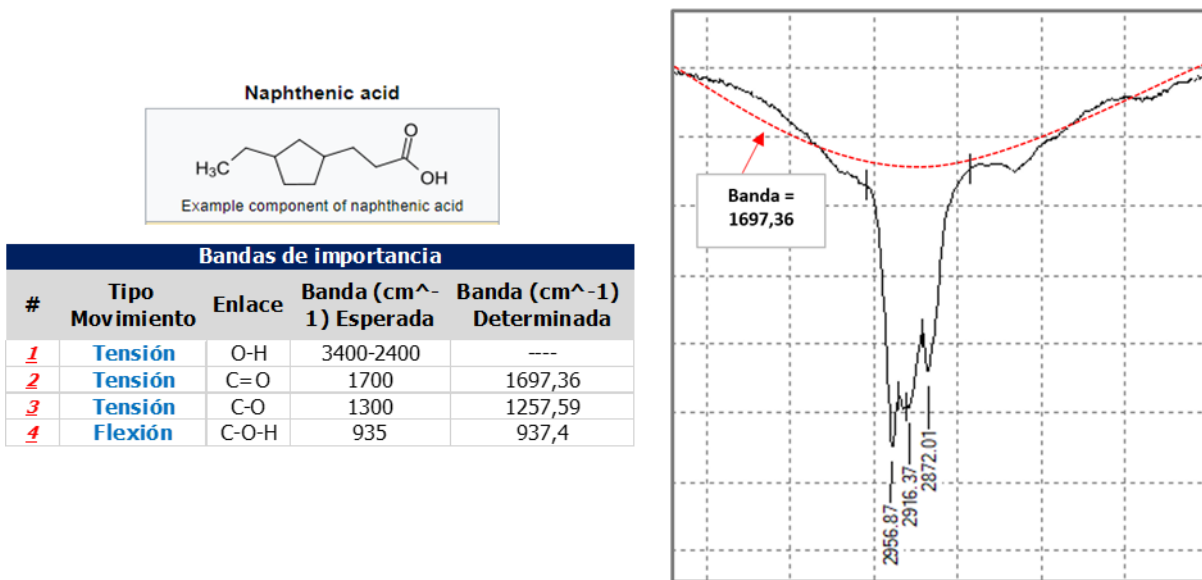
Se realizaron pruebas de espectroscopía infrarroja – IR de las muestras únicamente con ácido nafténico, posteriormente pruebas con ácido nafténico y aceite mineral y una tercera muestra adicionando metanol al ácido nafténico y aceite mineral. Estos resultados se identifican a continuación.

#### ***5.3.1 Ácido Nafténico***

A continuación, en la Figura 22 se presenta el espectro IR para el ácido nafténico empleado en el presente proyecto.

Figura 21.

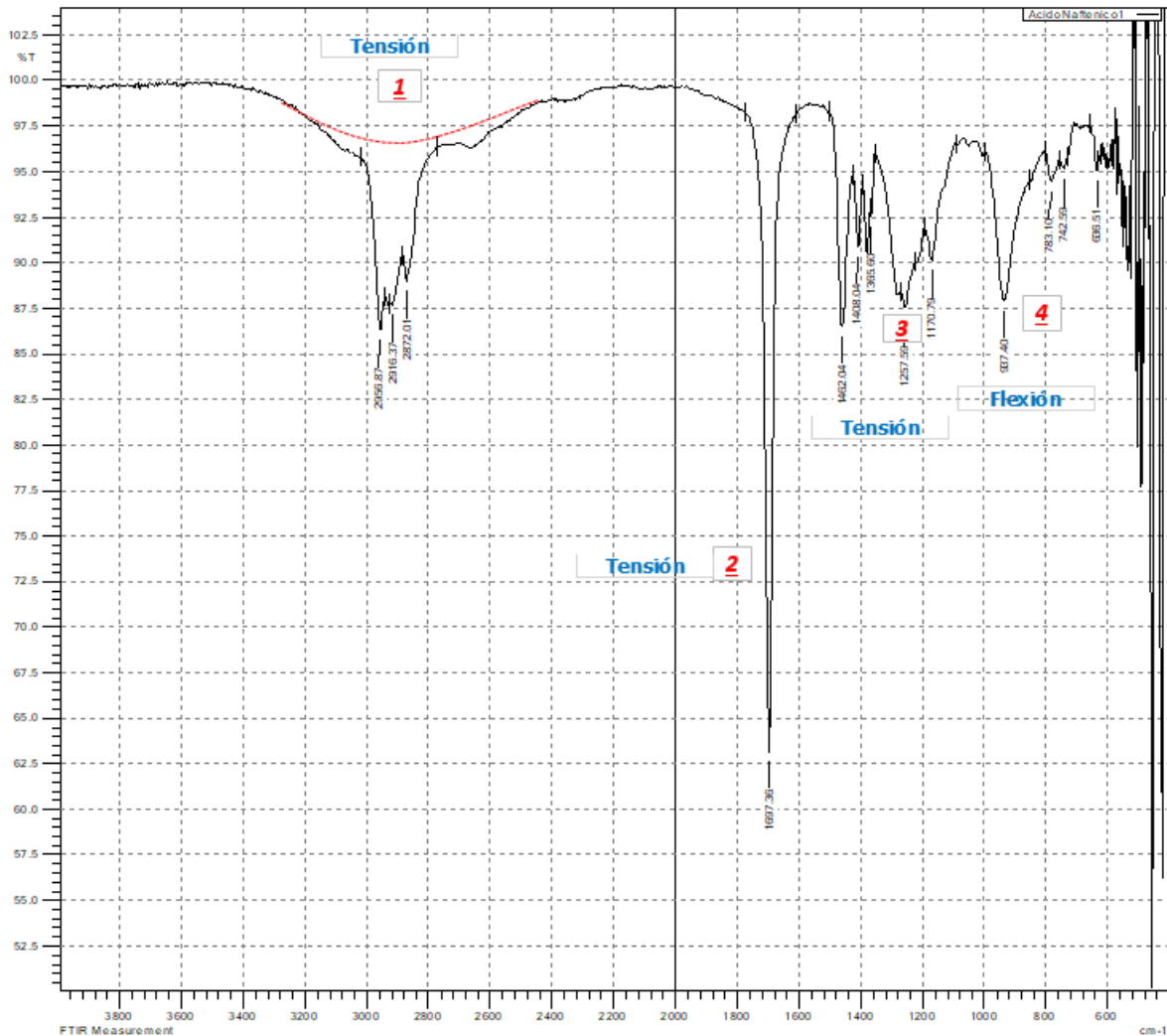
Espectro IR de Ácido Nafténico



Se encuentran las pruebas IR basados en las bandas de importancia. Se identifica en la gráfica la banda donde el enlace C = O (carbonilo) que resulta ser de 1,697,36 cm<sup>-1</sup>. Aunque no se estipula una posición precisa, la formación de "campana" es característica de grupos que contienen OH, como es el caso del ácido nafténico.

En el caso de un ácido carboxílico, el C=O se encuentra en el rango de 1700 a 1725 cm<sup>-1</sup>. Las bandas alrededor de 2956 cm<sup>-1</sup> corresponden al estiramiento C-H en grupos metilo y metileno. En la Figura 23 se presenta el espectro en detalle con las formas de vibración de las bandas características del ácido nafténico.

Figura 22.

*Movimientos de banda de Ácido Nafténico***Banda 1: 1697.36 cm-1**

Descripción: Estiramiento C=O

Posible Grupo Funcional: Esta banda es característica de un grupo carbonilo (C=O), típicamente encontrado en ácidos carboxílicos, cetonas y ésteres.

**Banda 2: 2937.57 - 2556.87 cm<sup>-1</sup>**

Descripción: Estiramientos C-H

Posible Grupo Funcional: Estas bandas están asociadas con los estiramientos C-H en grupos metilo y metileno. Son comunes en hidrocarburos.

**Banda 3: 1457.19 cm<sup>-1</sup>**

Descripción: Estiramientos C-H

Posible Grupo Funcional: Esta banda puede corresponder a la deformación del enlace C-H en metilos o metilenos.

**Banda 4: 723.11 – 697.13 cm<sup>-1</sup>**

Descripción: Deformación fuera del plano de C-H

Posible Grupo Funcional: Estas bandas generalmente se asocian con la flexión fuera del plano del enlace C-H en anillos aromáticos o compuestos cíclicos.

**Otras Bandas**

Rango 3200 - 2800 cm<sup>-1</sup>: Estas bandas pueden estar relacionadas con estiramientos C-H, que son comunes en compuestos orgánicos que contienen grupos alquilo.

Bajo 1000  $\text{cm}^{-1}$ : Estas bandas suelen estar asociadas con la flexión fuera del plano de enlaces C-H y otros movimientos vibracionales complejos.

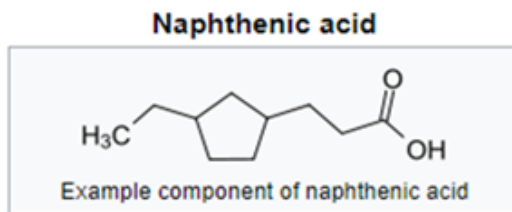
El espectro infrarrojo muestra características típicas de un ácido carboxílico cíclico, lo que es consistente con el ácido nafténico. La banda principal a  $1697.36 \text{ cm}^{-1}$  indica un grupo carbonilo, mientras que las bandas en el rango  $2937.57 - 2556.87 \text{ cm}^{-1}$  son indicativas de estiramientos C-H en grupos metilo y metileno. Las bandas adicionales en  $1457.19 \text{ cm}^{-1}$  y el rango  $723.11 - 697.13 \text{ cm}^{-1}$  apoyan la presencia de grupos alquilo y posiblemente estructuras cíclicas o aromáticas.

### **5.3.2 *Ácido Nafténico + aceite mineral***

En la siguiente figura se encuentran las pruebas IR realizadas con la muestra con ácido Nafténico + aceite mineral se desconoce la naturaleza del aceite mineral usado, aunque comúnmente está compuesto de hidrocarburos lineales, ramificados y aromáticos, pero no posee otros grupos funcionales. Así que se tiene al aceite como parte de la matriz o medio, actuando como componente inerte. Siendo este el punto de partida para el análisis de formación de ésteres. En la Figura 24 se presenta la molécula de ácido nafténico y las bandas características del ácido carboxílico.

Figura 23.

*Pruebas IR de Ácido Nafténico + aceite mineral*

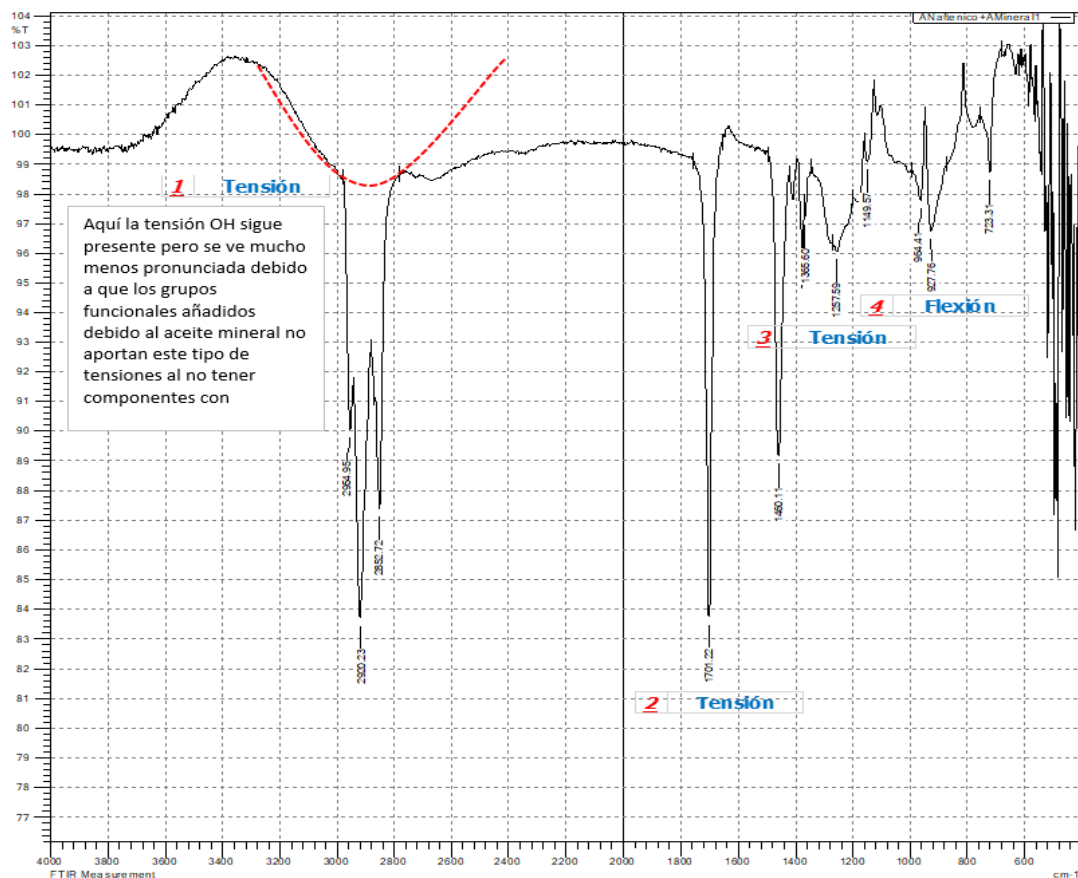


<b>Ácido carboxílico</b>				
<b>Bandas de importancia</b>				
#	Tipo Movimiento	Enlace	Banda (cm <sup>-1</sup> ) Esperada	Banda (cm <sup>-1</sup> ) Determinada
<u>1</u>	<b>Tensión</b>	O-H	3400-2400	----
<u>2</u>	<b>Tensión</b>	C=O	1700	1701,22
<u>3</u>	<b>Tensión</b>	C-O	1300	1257,59
<u>4</u>	<b>Flexión</b>	C-O-H	935	927,76

En la Figura 25 se observa que la tensión OH sigue presente, pero se ve mucho menos pronunciada debido a que los grupos funcionales añadidos, debido a que el aceite mineral no aporta este tipo de tensiones al no tener componentes con terminaciones OH.

Figura 24.

*Movimientos de banda de Ácido Nafténico + aceite mineral*



### Banda 1: 3250 – 3550 $\text{cm}^{-1}$

Descripción: Estiramiento O-H.

Posible Grupo Funcional: Esta banda es característica del grupo hidroxilo (O-H), típicamente presente en alcoholes y ácidos carboxílicos. La presencia de una señal menos pronunciada indica una disminución en la cantidad de grupos OH, probablemente debido a la adición de aceite mineral que no aporta este tipo de enlaces.

**Banda 2: 2937.57 - 2556.87  $\text{cm}^{-1}$** 

Descripción: Estiramientos C-H.

Posible Grupo Funcional: Estas bandas corresponden a estiramientos C-H en grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) y metileno ( $\text{CH}_2$ ). Estas bandas son comunes en hidrocarburos, incluidos los presentes en el aceite mineral.

**Banda 3: 1702  $\text{cm}^{-1}$** 

Descripción: Estiramiento C=O.

Posible Grupo Funcional: Esta banda es característica del grupo carbonilo (C=O), presente en compuestos como cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres.

**Banda 4: 723.11 - 697.13  $\text{cm}^{-1}$** 

Descripción: Deformación fuera del plano de C-H.

Posible Grupo Funcional: Estas bandas generalmente se asocian con la flexión fuera del plano de enlaces C-H en anillos aromáticos o compuestos cíclicos.

Tensión OH: La presencia de una banda menos pronunciada alrededor de 3250 - 3550  $\text{cm}^{-1}$  indica que el estiramiento O-H está presente pero menos prominente debido a los grupos funcionales añadidos del aceite mineral.

Estiramientos C-H (2937.57 - 2556.87  $\text{cm}^{-1}$ ): Estas bandas indican la presencia de hidrocarburos, lo cual es consistente con la adición de aceite mineral.

Estiramiento C=O ( $1702\text{ cm}^{-1}$ ): La banda a  $1702\text{ cm}^{-1}$  confirma la presencia de un grupo carbonilo, típico de ácidos carboxílicos o cetonas.

Deformación fuera del plano de C-H ( $723.11 - 697.13\text{ cm}^{-1}$ ): Estas bandas sugieren la presencia de estructuras cíclicas o aromáticas.

El espectro muestra características típicas de un compuesto que contiene grupos carbonilo y grupos hidrocarbonados, lo cual es consistente con una mezcla de ácido nafténico y aceite mineral. La banda O-H menos pronunciada indica una menor cantidad de grupos hidroxilo, probablemente debido a la dilución con aceite mineral que no contiene estos grupos funcionales.

### ***5.3.3 Crudo Esterificado: Ácido Nafténico + aceite mineral + Metanol***

Para hacer un seguimiento adecuado de la reacción se propone hacerlo a través de la formación de enlaces C-O. En la Figura 26 se observa que las bandas asociadas a estos movimientos de tensión aumentarían a medida que se dé la formación del éster. Sin embargo, no es posible observar una disminución de los grupos carboxílicos dado que estos no tienen asociada una franja específica por espectrometría infrarroja. Para lo cual se hace el seguimiento mediante la medición de la flexión de los enlaces C-O-H, siendo este el enlace de interés durante la sustitución en la reacción.

Figura 25.

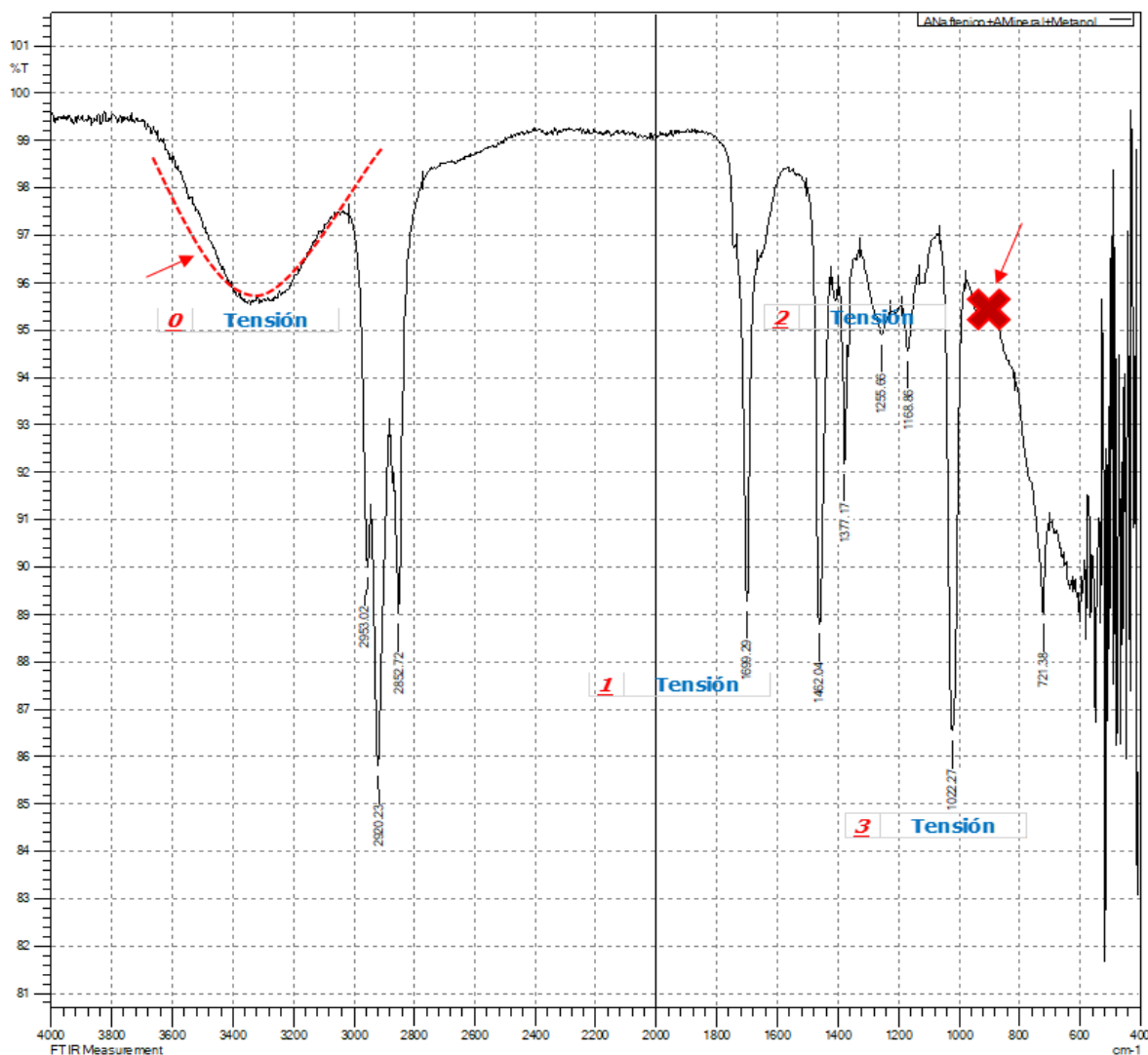
*Pruebas IR de Ácido Nafténico + aceite mineral + Metano*

Ester				
Bandas de importancia				
#	Tipo Movimiento	Enlace	Banda (cm <sup>-1</sup> ) 1) Esperada	Banda (cm <sup>-1</sup> ) Determinada
<u>0</u>	Tensión	O-H	3400-2400	----
<u>1</u>	Tensión	C=O	1700	1699,29
<u>2</u>	Tensión	C-O	1000	1022-27
<u>3</u>	Tensión	C-O	1300	1255,66
<u>4</u>	Flexión	C-O-H	935	-

En la Figura 27 en el primer movimiento se observa que la franja no muestra importancia en el seguimiento de la reacción, vale la pena recalcar que esta señal relacionada al terminal O-H se ha pronunciado y corrido respecto a los espectros anteriores debido a la adición de metanol en el sistema y la aparición de agua como subproducto de la reacción. La forma de esta señal es característica de terminales O-H capaces de formar puentes de hidrógeno, como en este caso. En la parte donde la figura muestra la X resaltada en rojo, se identifica que a diferencia de los espectros anteriores que poseían una banda en la franja de los 935 cm<sup>-1</sup>, este espectro no contiene esa señal. Esto se debe a que la señal tiene características de ácidos carboxílicos [C-O-H] y se pierde durante la formación de ésteres. Además, se puede apreciar la aparición de una señal de tensión [C-O] en la franja cercana a los 1000 cm<sup>-1</sup> característica de los ésteres.

Figura 26.

Movimientos de banda de Ácido Nafténico + aceite mineral + Metanol



El espectro muestra características de un compuesto que contiene grupos hidroxilo (O-H) y carbonilo (C=O), así como grupos alquilo (C-H). La presencia de una banda menos pronunciada alrededor de 3200 - 3550 cm<sup>-1</sup> indica una menor cantidad de grupos OH, lo que podría estar relacionado con la dilución del compuesto con otro solvente, en este caso, metanol, que también tiene un grupo O-H pero en menor cantidad o en una forma menos pronunciada.

#### 5.4 Validación del uso de esterificación supercrítica para la reducción de la corrosión

En esta sección se cumple con el tercer objetivo específico donde se plantea validar el uso de esterificación supercrítica para la reducción de la corrosión por ácidos nafténicos en crudos y cortes de destilación colombianos. Se trabajó con la técnica de titulación potenciométrica, para validar la disminución de la acidez en los crudos, para lo cual se tuvieron en cuenta los mejores resultados de las pruebas IR y de velocidad de corrosión. En la siguiente se encuentran los datos con tiempo de 1440 minutos.

En la Tabla 9 se presenta los resultados de la prueba de titulación potenciométrica TAN para 1440 minutos, teniendo en cuenta las tres temperaturas analizadas.

**Tabla 9.**

*Pruebas de titulación potenciométrica TAN*

Temperatura °C	Aceite Mineral + ácido + metanol TAN [mg KOH]	$xV_{corr}$ (mpy)
230	6,92	0,302
283	6,87	0,449
310	6,58	0,645333569

A medida que aumenta la temperatura a 310°C, el TAN disminuye ligeramente de 6.92 mg KOH a 6.58 mg KOH.

Esto sugiere que la cantidad de ácido presente en la mezcla disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual podría ser debido a la descomposición térmica de los ácidos presentes o a reacciones químicas que consumen ácido.

La velocidad de corrosión ( $xV_{corr}$ ) aumenta con la temperatura, pasando de 0.302 mpy a 0.645 mpy.

Este comportamiento es esperado ya que las tasas de corrosión suelen aumentar con la temperatura debido a la aceleración de las reacciones electroquímicas y químicas que causan corrosión.

**Relación Inversa entre TAN y Temperatura:** A medida que la temperatura aumenta, el TAN disminuye, lo cual podría ser un indicio de la descomposición de los ácidos o su reacción con otros componentes presentes en la mezcla.

**Relación Directa entre Velocidad de Corrosión y Temperatura:** La velocidad de corrosión aumenta con la temperatura, lo cual es un comportamiento típico en muchos sistemas debido a la mayor energía cinética de las moléculas a temperaturas más altas.

## 6. Conclusiones

El presente proyecto de grado aborda el proceso de esterificación supercrítica para reducir la corrosión en muestras de acero AISI SAE 1020 expuestas a diferentes temperaturas y tiempos utilizando crudo sintético compuesto por aceite mineral y ácido nafténico, además de variantes con la adición de alcohol (metanol).

Se observó un aumento en la pérdida de peso con el tiempo y la temperatura para muestras sin y con esterificación. La velocidad de corrosión, expresada en milipulgadas por año (mpy), aumenta significativamente con la temperatura, especialmente a 310°C.

El proceso de esterificación con metanol reduce la velocidad de corrosión en aproximadamente un 15% en comparación con las muestras sin esterificación, como se observó en las Figuras 20 y 21 y mejora las propiedades anticorrosivas al reducir la velocidad de corrosión. La esterificación parece no afectar el material, disminuyendo la pérdida de masa por evaporación o degradación térmica.

Se realizaron pruebas IR para seguir la formación de ésteres durante la esterificación. El espectro muestra la presencia de grupos funcionales característicos de ácidos carboxílicos y la formación de enlaces C-O durante la esterificación con metanol.

La esterificación con metanol en condiciones supercríticas muestra un efecto positivo en la reducción de la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 1020, lo cual puede atribuirse a la formación de ésteres que son menos agresivos en la superficie metálica, disminuyendo ligeramente la corrosión sobre el sustrato. Algunos estudios han destacado la importancia de los grupos funcionales polares en los inhibidores orgánicos, que se unen a las superficies metálicas y mejoran la protección mediante una mayor hidrofiliidad. Este mecanismo es relevante para las reacciones

de esterificación, donde la formación de ésteres podría actuar potencialmente como una barrera para una mayor corrosión (RSC Publishing), (OSTI).

En resumen, la combinación de condiciones controladas de temperatura, tiempo y presión, durante el proceso de esterificación supercrítica demuestra permite mitigar la corrosión en materiales metálicos expuestos a condiciones corrosivas severas.

### Referencias Bibliográficas

- Abdel-Raouf, M. (Ed.). (2012). Crude oil emulsions: Composition stability and characterization. BoD–Books on Demand. Recuperado de <https://bit.ly/3cCui7Z>
- Agilent Technologies. (2016). Fundamentos de Espectroscopia Atómica: Hardware. Recuperado de <https://cutt.ly/JDgXvoF>
- Al-Moubaraki, A. H., & Obot, I. B. (2021). Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(12), 101370. <https://cutt.ly/sObB3rk>
- Arango, Ó., Gaona, L., González, N., y Romero, M. (2013). La principal petrolera del país va por más. *Colombia Energía*. La revista de la industria energética colombiana, página 15. Recuperado de <https://bit.ly/2T1dJf8>
- ASTM International. (2017). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens (ASTM G1-03). American Society for Testing and Materials.
- Barrera Pérez, Y. S., Vera López, E., Pineda Triana, Y., & Lozano Jácome, L. (2010). Determinación de la tendencia de corrosión e incrustación por monitoreo de corrosión interna en campo petrolero. *Avances Investigación en Ingeniería*, 1(12), 28-32. <https://cutt.ly/pDvEiPq>
- Barrera Suárez, G. I., & Salas Cabezas, M. L. (2010). Evaluación de la corrosión por ácidos nafténicos de recubrimientos de níquel-alúmina-molibdeno expuestos a altas temperaturas mediante técnica gravimétrica. Trabajo de grado para optar al título de ingeniero metalúrgico. Universidad Industrial de Santander. <https://cutt.ly/oOnpVHZ>

- Bastidas Ulcuango, M. P. (2018). Caracterización físico-química del crudo Oriente en la refinería estatal Esmeraldas (REE) (Bachelor's thesis, Quito, 2018). <https://cutt.ly/3OngJFS>
- Benavides Calderón, O. F. (2021). Diseño e implementación de un programa de tratamiento químico para el control de corrosión interna en pozos productores de crudo. [Trabajo de grado]. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. <https://bit.ly/33Te9Kt>
- Bhowmik, P. K., Hossain, M. E., & Shamim, J. A. (2012). Corrosion and its control in crude oil refining process. In 6th International Mechanical Engineering & 14th Conference Annual Paper Meet (6IMEC&14APM), Dhaka, Bangladesh. <https://cutt.ly/kAwJ8uH>
- British Petroleum Company PLC. (2020). Statistical Review of World Energy 2020. 69th edition. Recuperado de <https://cutt.ly/xnScib2>
- Brunatti, C., & De Napoli, H. (2006). Métodos potenciométricos. <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Metodos%20Potenciometricos.pdf>
- Cárdenas Bear, C. G. (2015). Análisis del número ácido que presentan crudos de diferente gravedad API y sus fracciones típicas. Trabajo de grado Instituto Politécnico Nacional. Recuperado de <https://bit.ly/3gsLWMT>
- Cárdenas Pinzón, L. K., y López Cárdenas, D. (2020). Análisis del uso de inhibidores para mitigar la corrosión interna en tuberías de aguas de formación petrolera. [Tesis de grado]. Fundación Universidad de América, Colombia. <https://bit.ly/3h1rbDI>
- Carmona Hernández, A. (2021). Inhibición de la corrosión localizada de un acero inoxidable supermartensítico en medio amargo mediante un surfactante gemini derivado del aceite de palma. [Tesis doctoral]. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México. <https://bit.ly/3BQpJTa>

- Castellanos, I., Velandia, J., González, M., Varela, D., & Ramírez, E. (2018). Aplicaciones y generalidades de un espectrofotómetro de absorción atómica AA-700 de Shimadzu. : 1ª edición / Bogotá: Universidad EAN. <https://cutt.ly/9DggzXG>
- Chambi Chambi, M. C. (2019). Evaluación del método gravimétrico y su validación respecto al de absorción atómica en la determinación de molibdeno. <https://cutt.ly/jDvbX5F>
- Comerma Piña, E. (2004). Modelado numérico de la deriva y envejecimiento de los hidrocarburos vertidos al mar: aplicación operacional en la lucha contra las mareas negras. Universitat Politècnica de Catalunya. Capítulo III. Comportamiento de los hidrocarburos derramados en el medio marino. Recuperado de <https://cutt.ly/SnHvynh>
- Coronel García, M. A. (2019). Síntesis y evaluación de catalizadores metálicos en suspensión para el hidrotreamiento de crudos pesados y extrapesados. Recuperado de <https://cutt.ly/Xmd9gSC>
- Cortés Daza, L. P. (2018). Evaluación de la eficiencia de inhibidores de corrosión base agua para aguas de formación en la empresa Chemdrill SAS. [Trabajo de grado]. Fundación
- Díaz A. (2020). OPEP: porcentaje sobre el total de la producción de crudo global 2009-2018. Recuperado de <https://bit.ly/3gjQTZz>
- Dias, H. P., Barros, E. V., Gomes, A. O., Moura, R. R., Pinto, F. E., Gonçalves, A. S., Aquije G. M.F.V., Xu, Z., Romão, W. (2020). Corrosion rate studies of AISI 1020 steel using linear, cyclic, and aromatic naphthenic acid standards. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184, 106474. Recuperado de <https://bit.ly/3iDbNnL>
- Eidi, T., Ali Hosseini, S., & Marandi, G. (2019). The removal of naphthenic acid from crude oil by the stringer method using a zinc oxide catalyst based on aluminum oxide. Recuperado de <https://bit.ly/3cDyg0l>

- Flórez Rico, D. J. (2015). Análisis técnico-económico de las tecnologías de transporte de crudo pesado dilución, calentamiento y upgrading para los crudos castilla y rubiales usando simuladores de procesos. <https://cutt.ly/NPCz8oJ>
- González, R. A. (2002). Procesamiento de crudos de alto TAN: Integridad - Herramientas para control de corrosión. ESSO P.A.S.R.L. Recuperado de <https://bit.ly/3ps3o8m>
- González Ortiz, B. (2015). Modelación de la corrosividad por crudos pesados, en el deterioro de las instalaciones en una planta de refinación. [Tesis doctoral]. Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, México. <https://bit.ly/3JYnbVK>
- Gounder, R. M. (2015). Processing Heavy Crude. Paper presented at the SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference, Mishref, Kuwait. Recuperado de <https://cutt.ly/pnD0jKu>
- Granados Enríquez, E., Santillán Cano, I., Ramos López, E y Briones Jurado, C. (2013). Química Analítica Aplicada. Manual de Laboratorio para Farmacia. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de estudios superiores Cuautitlán. <https://cutt.ly/RDvcdHe>
- Groysman, A. (2017). Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry. Gewerbestrasse, Switzerland: Springer International Publishing. Recuperado de <https://bit.ly/2TthOJ7>
- Hernández López, M. J., y Gómez Sánchez, E.M. (2010). Reducción de la corrosividad de un crudo pesado colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniero Químico. Recuperado de <https://bit.ly/3grR5Vu>
- Hussien, M. A., & Daffaalla, A. A. (2020). Distribution of Acid in True Boiling Point (TBP) Distillation Cuts for High Acid Sudanese Crude Oil. <https://cutt.ly/9ObvEFS>

- Instituto Americano del Petróleo. (2016). Código de tuberías de inspección: inspección en servicio, Clasificación, reparación y alteración de los sistemas de tuberías. API 570. Cuarta edición. <https://cutt.ly/MAwWNXF>
- Jaimes Parra, M. D. (2018). Influencia de la estructura molecular de los ácidos nafténicos extraídos de un crudo ácido venezolano en el proceso de corrosión. <https://cutt.ly/2FqN7KB>
- Jiménez Heinert, M. E., Grijalva Endara, A. D. L. M., & Ponce Solórzano, H. X. (2020). Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES). *Recimundo*, 4(4), 4-12. <https://cutt.ly/sDgM6B5>
- Jimeno T. (2017). Metodología de análisis químico de escorias del proceso de obtención de oro y plata Merrill-Crowe utilizando espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICPOES). Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, 91 pp. <http://132.248.9.195/ptd2017/febrero/0755671/0755671.pdf>
- Kapusta, S. D., Ooms, A., Smith, A., & Fort, W. C. (2004). Safe Processing of High Acid Crudes. In *CORROSION 2004*. OnePetro. Recuperado de <https://bit.ly/3cmToI6>
- Khan, M. K, Insyani, R., Lee, J., Yi, M., Lee, J. W., & Kim, J. (2016). A non-catalytic, supercritical methanol route for effective deacidification of naphthenic acids. *Fuel*, 182, 650-659. Recuperado de <https://bit.ly/3g9j7os>
- Lahiri, A. K. (2017). *Applied Metallurgy and Corrosion Control*. Indian Institute of Metals (ed.) *Applied Metallurgy and Corrosion Control*, 17-38.
- León Fonseca, G. A., y Pinzón Duarte, K. D. (2020). Evaluación del proceso para la obtención de un biolubricante partiendo de residuos de aceites de cocina para una empresa dedicada al

- tratamiento de aceites. [Trabajo de grado]. Fundación Universidad de América, Colombia.  
<https://bit.ly/3IpyHt2>
- Li, X., Zhu, J., Liu, Q., & Wu, B. (2013). The removal of naphthenic acids from dewaxed VGO via esterification catalyzed by Mg–Al hydrotalcite. *Fuel processing technology*, 111, 68-77. Recuperado de <https://bit.ly/3vYqjdG>
- López Velandia, C. (2013). Adsorción de ácidos carboxílicos de cadena corta sobre carbón activado-estudio en una reacción de esterificación. [Trabajo de grado]. Universidad de los Andes, Colombia. <https://bit.ly/3MfxTJJ>
- Mandal, P. C., Sasaki, M., & Goto, M. (2013). Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical metanol. *Fuel processing technology*, 106, 641-644. Recuperado de <https://bit.ly/2T3tv9k>
- Mascuñana Ramírez, H. (2016). Estudio de inspección basada en riesgo de un intercambiador de calor de una unidad de hidrodesulfuración de una refinería. [Trabajo de grado]. Universidad Politécnica de Cartagena. <https://bit.ly/36NpMnr>
- Molinero Merino, L. (2013). Producción de monoglicéridos por esterificación de glicerina con ácidos cinámico y p-metoxicinámico. [Tesis doctoral]. Universidad Complutense de Madrid, España. <https://bit.ly/3HAnfK1>
- Morales-Erazo, L. V., González-Cárdenas, I. A., Abella-Gamba, J. P., & Ahumada-Forigua, D. A. (2019). Técnicas de titulación ácido-base: consideraciones metrológicas. *Revista Colombiana de Química*, 48(1), 26-34. <https://cutt.ly/zDNQ3SV>
- NACE International. (2005). NACE Standard RP 0775. Standard recommended practice: preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations. <https://cutt.ly/YDmZKIw>

- Ojeda Lara, L. M. (2015). Mejorando la precisión para determinación de parámetros químicos a través de Titulación Automática. Hanna Instruments Colombia. <https://cutt.ly/yDDn1oT>
- Organización de Países Exportadores de Petróleo -OPEP. (2021). 14th OPEC and non-OPEC Ministerial Meeting. Recuperado de <https://bit.ly/2ROpipL>
- Pabón, C., Peña, D., Mejía, C., y Quiroga, H. (2009). Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM A-106 grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 28(Suplemento 1), 677-681. Recuperado de <https://bit.ly/2Rr5Gbd>
- Peña Ballesteros, D. Y., Serna Gil, J. A., & González Duran, R. A. (2007). Determinación de la corrosividad de crudos pesados a alta temperatura sobre un acero ferrítico bajo condiciones de agitación. *Scientia et Technica*, 4(36), 707-712. <https://cutt.ly/GFq1hh5>
- Patrick, B. N. (2015). Understanding Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings (Doctoral dissertation, UC Berkeley). Recuperado de <https://cutt.ly/jnD3fOr>
- Peña, D. Y., González, R., Quiroga, H., & Serna, A. (2010). Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el Acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación. *Revista ION*, 23(1). <https://bit.ly/3wk5Xfi>
- Peñuela Muñoz, J. H. (2017). Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia. *Rev. VirtualPRO*, 184, 3. <https://cutt.ly/LnSJVsm>
- Quiroga-Becerra, H., Mejía-Miranda, C., Laverde-Cataño, D., Hernández-López, M., & Gómez-Sánchez, M. (2012). A kinetic study of esterification of naphthenic acids from a Colombian heavy crude oil. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 4(5), 21-31. Recuperado de <https://bit.ly/35lAg9e>

- Quiroz Mercado, C. A., y Agamez Muñoz, A. A. (2021). Propuesta de mejora al sistema de retrolavado del filtro de arena en el proceso de neutralización de sodas gastadas de la refinería de Cartagena. [Trabajo de grado]. <https://bit.ly/3hgTXp1>
- Ramírez-Corredores, M. M. (2017). The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. Academic press. <https://cutt.ly/LPJQggh>
- Rivera Barrera, D. F., y Molina, D. (2015). Reducción de la acidez de un crudo de petróleo con una solución alcohólica de líquido iónico 2-metilimidazol. *El reventón energético*, 13(1), 47-55. <https://bit.ly/3M7yRaS>
- Rodríguez Gómez, F. (2017). Hidroprocesamiento de crudos extrapesados utilizando nanocatalizadores de Ni-Fe-Mo. <https://cutt.ly/2PCcgyx>
- Rojas Zambrano, A. M. (2017). Extracción y caracterización de naftenatos presentes en los crudos. Escuela de Química y Petróleos. <https://cutt.ly/4PIUrsh>
- Saavedra Bolívar, D. X. (2015). Estudio cinético de la hidrólisis de las sales en crudos con alta concentración de ácidos nafténicos. [Tesis de maestría]. Universidad Industrial de Santander. <https://bit.ly/3tdsmKK>
- Sanabria-Cala, J. A., Montañez, N. D., Cataño, D. L., Ballesteros, D. P., & Mejía, C. A. (2017). Evaluation of corrosion products formed by sulfidation as inhibitors of the naphthenic corrosion of AISI-316 steel. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 935, No. 1, p. 012051). IOP Publishing. Recuperado de <https://cutt.ly/6nDNpsd>
- Soliman, E. (2019). Flow of Heavy Oils at Low Temperatures: Potential Challenges and Solutions. In *Processing of Heavy Crude Oils-Challenges and Opportunities*. Recuperado de <https://bit.ly/3voHGTU>

- Tierney, K. B., Farrell, A. P., & Brauner, C. J. (Eds.). (2014). Fish physiology: organic chemical toxicology of fishes. Academic Press. Volume 33. <https://cutt.ly/xPIDGLc>
- Torres Islas, Á., y Serna Barquera, S. (2008). Evaluación electroquímica de la película protectora de una carboxi-amido-imidazolina sobre un acero microaleado bajo condiciones de medio amargo. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 74(2), 125-137. <https://bit.ly/3vkvpmY>
- Torres, J. E., Peña, D. Y., & Laverde, D. (2016). Evaluación de la influencia de las condiciones de fondo de pozo en el deterioro de un acero API P110, en ambientes simulados del proceso de combustión in situ, por gravimetría y EIS. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 21, 780-795. <https://cutt.ly/fPIOCKN>
- Trujillo-Piña, A. L., Sánchez, P. V., & Bermúdez, L. B. (2013). Potenciometría: Usos y Aplicaciones. Universidad Autónoma de Coahuila. <https://cutt.ly/aDDn768>
- Unidad de Planeación Minero Energética - UPME. (2019). Plan Indicativo de Abastecimiento de Combustibles Líquidos. Ministerio de Minas y Energía. Recuperado de <https://cutt.ly/XnSze52>
- U.S. Energy Information Administration - EIA. (2021). Proved Reserves of Crude Oil and Natural Gas in the United States, Year-End 2019. Recuperado de <https://bit.ly/2SvGPrN>
- Vergara Estupiñán, O. C. (2018). Inhibidores de corrosión eficientes a temperaturas por encima del ambiente. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. <https://bit.ly/3JRmwFu>
- Wang, Y., Chu, Z., Qiu, B., Liu, C., & Zhang, Y. (2006). Removal of naphthenic acids from a vacuum fraction oil with an ammonia solution of ethylene glycol. *Fuel*, 85(17-18), 2489-2493. Recuperado de <https://bit.ly/34QpZ51>

- Wang, Y. Z., Li, J. Y., Sun, X. Y., Duan, H. L., Song, C. M., Zhang, M. M., & Liu, Y. P. (2014). Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification. *Fuel*, 116, 723-728. Recuperado de <https://bit.ly/3z5Wz0m>
- Wu, C., De Visscher, A., & Gates, I. D. (2019). On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water. *Fuel*, 253, 1229-1246. <https://cutt.ly/KPSLD0Q>
- Zafar, F., Mandal, P. C., Shaari, K. Z. bt K., & Moniruzzaman, M. (2016). Total Acid Number Reduction of Naphthenic Acid Using Subcritical Methanol and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Octylsulfate. *Procedia Engineering*, 148, 1074–1080. Recuperado de <https://bit.ly/3fYaGxl>
- Zhou, G. F., & Yang, W. (2018). Electrochemical measurements and corrosion characterization of steel in naphthenic acid solution at high temperature. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 49(12), 1449-1454. <https://cutt.ly/6Df4pIe>