

**REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ DEL CRUDO TECANARE CON UNA
SOLUCIÓN ALCOHOLICA DE 2-METILIMIDAZOL Y SU CUANTIFICACIÓN
APLICANDO ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR Y MÉTODOS
QUIMIOMÉTRICOS**

DIEGO FERNANDO RIVERA BARRERA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

**REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ DEL CRUDO TECANARE CON UNA
SOLUCIÓN ALCOHOLICA DE 2-METILIMIDAZOL Y SU CUANTIFICACIÓN
APLICANDO ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR Y MÉTODOS
QUIMIOMÉTRICOS**

DIEGO FERNANDO RIVERA BARRERA

**Trabajo de Grado para optar al título de
QUIMICO**

**DIRECTOR:
DANIEL MOLINA VELASCO**

**COORDIRECTO:
ALEXANDER GUZMAN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

“A mi queridísima Madre por su apoyo incondicional”

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que han contribuido en mi formación personal y profesional especialmente a:

A mi madre, Graciela Barrera Vargas, por sus sacrificios que nunca los podré recompensar, por su amor, su paciencia, su apoyo en todos los momentos difíciles, por ser el pilar y la motivación de mi vida.

A mi padre, Israel Rivera Neira, por su buen ejemplo y consejos.

A mi abuelo, Luis María Barrera Carreño, por ser esa persona que me enseñó a caminar, su sentido del humor, su acompañamiento en cada etapa de mi vida, que en este momento no me puede acompañar pero dedico este logro.

La más sincera gratitud por el doctor Daniel Ricardo Molina Velasco por la oportunidad brindada, por su guía, sus valiosos aportes y la confianza depositada para llevar a término este trabajo.

También quiero agradecer al doctor Enrique Mejía Ospino y al doctor Juan Manuel Urbina quienes con sus aportes, conocimiento y valiosa colaboración contribuyeron a este proyecto.

A mis maestros del pregrado y excelentes científicos, los doctores Alirio Palma, Ángela Montaña, Rodrigo Torres y Vladimir V. Kouznetsov.

A mis amigos, Karla Uribe, Camilo Meléndez, Daniela Paillie, Elkin Sanabria, Mayra Albarracín, Julio Orejarena, Marilyn Álvarez, Sebastián Flórez, Lina Sánchez, por los buenos momentos de estudio y diversión acompañados de una buena cerveza.

Al apoyo suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) mediante los convenios de cooperación tecnológica que sostiene con la Universidad Industrial de Santander.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
1.CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	19
1.1. ANTECEDENTES.....	19
1.2. REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ.....	19
1.2.1. Destrucción dirigida	19
1.2.2. Modificación estructural	20
1.2.3. Extracción mediante solventes o soluciones.....	21
1.3. CUANTIFICACIÓN POR MODELOS QUIMIOMÉTRICOS	24
2.MARCO TEÓRICO	27
2.1. ÁCIDOS NAFTÉNICOS	27
2.1.1. Definición de ácidos nafténicos.....	27
2.1.2. Número total de ácidos TAN	28
2.1.3. Caracterización estructural de los ácidos nafténicos	29
2.1.3.1. Espectrometría de masas	29
2.1.4. Cuantificación de los ácidos nafténicos	30
2.1.5. Usos de los ácidos nafténicos en la industria	30
2.2. CORROSIÓN.....	31
2.2.1. Unidades donde puede ocurrir ataque nafténico	31
2.2.2. Variables del proceso de corrosión	32
2.2.3. Corrosión a altas temperaturas	32
2.2.4. Corrosión por azufre a altas temperaturas	32
2.2.4.1. Fuentes de azufre en la industria petroquímica	32
2.2.4.2. Características de la sulfuración	32
2.2.4.3. $S + H_2S + RSH$ sulfuración a alta temperatura	33
2.2.4.4 $H_2 + H_2S$ sulfuración a alta temperatura	33

2.2.5. Corrosión por ácidos nafténicos a altas temperaturas	34
2.2.5.1. Factores que influncian la corrosión a altas temperaturas por los Ácidos Nafténicos	35
2.2.6. Crudo con un bajo contenido de azufre y un alto TAN	36
2.2.7. Crudo con un alto contenido de azufre y un alto TAN	38
2.2.8. Control de la corrosión	38
2.2.8.1. Principales avances y perspectivas	38
2.2.8.2 Métodos para el control de la corrosión	39
2.3. ESPECTROMETRÍA MIR- ATR	42
2.3.1. Espectroscopía infrarroja	42
2.3.2. Espectroscopía MIR-ATR	43
2.4. QUIMIOMETRÍA	47
2.4.1. Conceptos generales	47
2.4.1.1. Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo directo ..	48
2.4.1.2. Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo inverso ..	49
2.4.2. Técnicas de pretratamiento de los datos	50
2.4.3. Construcción de modelos de calibración multivariante	52
3. PARTE EXPERIMENTAL	54
3.1. CALIBRACIÓN MULTIVARIANTE	54
3.1.1. Muestras	54
3.1.2. Espectroscopia MIR – ATR	56
3.1.2.1. Instrumentación	56
3.1.2.2. Adquisición de los espectros MIR-ATR	57
3.1.3. Procesamiento de datos	57
3.1.4. Cálculo del modelo quimiométrico	58
3.2. REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ	59
3.2.1. Reactivos	59
3.2.2. Variables del diseño de experimento	59
3.2.3. Procedimiento para la reducción de la acidez	61

3.2.4. Procedimiento para la predicción del TAN	63
3.2.5. Análisis de variables	64
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	65
4.1. MODELO PLS	65
4.1.1. Análisis infrarrojo de los espectros obtenidos	65
4.1.2. Desarrollo del modelo PLS	67
4.1.2.1. Selección de las variables y número de factores	70
4.1.2.2. Exclusión de muestras	77
4.1.2.3. Modelo PLS final	81
4.2. REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ	83
4.2.1. Predicción del TAN del crudo tecanare	83
4.2.2. Predicción del TAN del diseño de experimentos	83
4.2.3. Análisis de variables	85
4.2.4. Análisis de los espectros de infrarrojo	88
5. CONCLUSIONES	93
6. RECOMENDACIONES	94
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
BIBLIOGRAFÍA	103

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Valores de TAN obtenidos por la Norma ASTM D664 vs Valores predichos de TAN por el modelo PLS	25
Figura 2. Valores predichos de TAN por el modelo PLS vs Valores de TAN obtenidos por la Norma ASTM D664	26
Figura 3. Representación de series de familias Z de ácidos nafténicos	28
Figura 4. Esquema de planta de procesamiento, 1-revelador, 2-depósito de crudo, 3-valvula, 4-filtro, 5-termocupla, 6-bomba, 7-manómetro, contenedor de gas inerte, 9-calentadores, 10-intercambiadores de calor, 11-equipos de chorro de choque	31
Figura 5. Deterioro de las tuberías por corrosión	34
Figura 6. La unidad estaba construida en acero y 316LSS acero inoxidable. Imagen del piso tres	37
Figura 7. Un hueco de 400 mm de diámetro y 500 mm de profundidad en el piso cuatro	37
Figura 8. La corrosión del depósito de recogida de aceite en el tercer piso	38
Figura 9. Formación de sales de imidazolinias	41
Figura 10. Equipo de reflectancia total atenuada. a) Muestra colocada sobre la placa de reflexión. b) Adaptador de reflexión interna	44
Figura 11. Descomposición de la matriz X en N filas y K columnas, en vectores de (t) scores y (p) loadings y una matriz de error E	50
Figura 12. Diagrama de calibración del modelo PLS	54
Figura 13. Curva teórica de las muestras de calibración (Norma ASTM D664)	55
Figura 14. TENSOR 27 BRUKER	56
Figura 15. Agitación con el ultra turrax	61
Figura 16. Separación de las fases luego de realizar la agitación	62
Figura 17. Diagrama de flujo del procedimiento de reducción de la acidez del crudo tecanare	63
Figura 18. Espectro de infrarrojo de crudos con diferente valor de TAN	66
Figura 19. Grafica de los errores RMSEC (Azul) y RMSECV (Rojo) cálculos en función de los factores	67
Figura 20. Número de onda vs coeficientes de peso	70

Figura 21. Muestras con su respectivo valor real y predicho de TAN	79
Figura 22. Curvas de calibración (Azul) y validación (Rojo) del modelo de predicción de TAN	82
Figura 23. Diagrama de Pareto de los efectos estimados	86
Figura 24. Diagrama de efectos principales	87
Figura 25. Comportamiento de las variables con él % remoción para t=0	88
Figura 26. Espectro de infrarrojo del crudo tecanare	89
Figura 27. Espectro de infrarrojo extracción con etanol 30,84% de remoción ..	89
Figura 28. Espectro de infrarrojo con mayor remoción de acidez (80,91%)	90
Figura 29. Espectro de infrarrojo con menor remoción de acidez (61,45%)	90
Figura 30. Comparación de los espectros infrarrojos respecto a % Remoción ..	91
Figura 31. Espectro de infrarrojo del extracto sin etanol	92

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Correlación grupos funcionales en MIR	45
Tabla 2. TAN de referencia (ASTM D664). Muestras de calibración	55
Tabla 3. Variables y niveles del diseño de experimento	60
Tabla 4. Matriz de diseño de experimentos . $2^3 \times 3$ con punto medio	60
Tabla 5. Utilizando 878 variables, modificando el modo de normalización y con factor de 7	68
Tabla 6. Utilizando 878 variables, modificando el modo de normalización y con factor de 8	69
Tabla 7. Modelos con 527 variables, 7 factores y diferentes modos de normalización	71
Tabla 8. Modelos con 527 variables, 8 factores y diferentes modos de normalización	72
Tabla 9. Modelos con 322 variables, con 7 factores y diferentes modos de normalización	73
Tabla 10. Modelos con 322 variables, con 8 factores y diferentes modos de normalización	74
Tabla 11. Modelos con 20 variables, 7 factores y diferentes modos de normalización	75
Tabla 12. Modelos con 20 variables, 8 factores y diferentes modos de normalización	76
Tabla 13. Mejores modelos utilizando 878,527, 322 y 20 variables con diferentes modos de normalización	77
Tabla 14. Comparación de los valores predichos y de referencia por el modelo	78
Tabla 15. Modelo con 26 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma	79
Tabla 16. Modelo con 24 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma	80
Tabla 17. Modelo con 22 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma	80
Tabla 18. Modelo con 21 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma	80

Tabla 19. Modelo con 17 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma	81
Tabla 20. PLS global de calibración para predicción del TAN	81
Tabla 21. Predicción crudo tecanare	83
Tabla 22. Extracción utilizando solo etanol como agente extractor	84
Tabla 23. Diseño de experimentos con su variable respuesta predicha	84
Tabla 24. Análisis ANOVA de los datos obtenidos de % remoción	85

RESUMEN

TÍTULO

REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ DEL CRUDO TECANARE CON UNA SOLUCIÓN ALCOHÓLICA DE 2-METILIMIDAZOL Y SU CUANTIFICACIÓN APLICANDO ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.*

AUTOR

DIEGO FERNANDO RIVERA BARRERA. **

PALABRAS CLAVES

QUIMIOMETRÍA, PLS, ESPECTROSCOPIA MIR-ART, CRUDO, ÁCIDOS NAFTÉNICOS, TAN

DESCRIPCIÓN

Se desarrolló un modelo de predicción del número total de ácidos (TAN, mg KOH/g crudo) a partir de los espectros de espectroscopía (MIR-ATR) de veinticuatro muestras de crudos colombianos en un rango de TAN desde 0.1 hasta 6,8 y una técnica de calibración multivariante, la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Los valores de TAN fueron determinados según la norma ASTM D664 en el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP).

En el modelo de predicción empleándose un rango espectral de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, una resolución de 4 cm^{-1} , 64 barridos en 64 segundos, en una celda de diamante. Para el modelo se obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) de 0,9770 y una raíz cuadrada media del error de calibración (RMSEC) y validación (RMSECV) de 0,027 y 0,1374 mg KOH/g crudo, respectivamente. El modelo es confiable en el rango de 1 - 6,8 mg KOH/g crudo. Comparado con la metodología de la norma ASTM D664, la propuesta evita el pretratamiento de la muestra y el uso de reactivos tóxicos, los costos son mínimos y un análisis solamente toma 10 minutos.

Además para reducir la acidez del crudo TECANARE, se realizó un diseño de experimentos 2^3 con un punto medio y por triplicado. Las variables independientes fueron: la relación crudo: reactivos, la relación entre reactivos (2-metilimidazol: Etanol) y el tiempo, de esta manera encontrar las condiciones óptimas. Los valores mínimos y máximos de la relación crudo: reactivos (1:0,2) y (1:1) en gramos, relación entre reactivos (10%) y (20%) en %p/v y tiempo de 3 y 9 minutos.

Las mejores condiciones encontradas para la mayor extracción de ácidos fueron: una relación entre crudo: reactivos de (1:0,2), una relación 2-metilimidazol: Etanol al (20%), y un tiempo de agitación de 3 minutos. El máximo porcentaje de remoción de la acidez fue del 83%.

* Trabajo de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Daniel Molina Velasco. Codirector: Alexander Guzmán.

ABSTRACT

LITTLE

REDUCTION OF THE TECANARE CRUDE ACIDITY WITH A 2- METHYLIMIDAZOLE ALCOHOLIC SOLUTION AND ITS CUANTIFICATION BY FTIR-ATR SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRIC METHODS.*

AUTHOR

DIEGO FERNANDO RIVERA BARRERA. **

KEY WORDS

CHEMOMETRISC, PLS, SPECTROSCOPY MIR-ART, CRUDE, NAPHTENIC ACIDS, TAN

DESCRIPTION

Prediction model of total number of acids (TAN, mg KOH/g crude) from spectra of spectroscopy (MIR-ATR) was developed from twenty four samples of crude Colombian petroleum in a rank of TAN from 0,1 to 6,8 and multivariable calibration technique, regression by partial least squares regression (PLS).

Values of TAN were determined according to ASTM D664 and the MIR-ATR spectra were recorded with a spectral rank of 4000 – 400 cm⁻¹, a resolution of 4 cm⁻¹, 64 scanning in 64 seconds, in a diamond cell. Different models were obtained, and the best has correlation coefficient (R^2) of 0,9770 and a root mean square of calibration error (RMSEC) and validation (RMSECV) of 0,027 and 0,1374 mg KOH/g crude, respectively. The model is reliable in the rank of 1 – 6,8 mg KOH/g crude. Compared this with the ASTM D664 methodology, the proposal avoids sample pretreatment and toxic reagents usage, the costs are minimal and the analysis only takes 10 minutes.

To reduce TECANARE crude acidity, a experimental design was made, with a midpoint and by triplicated, and the dependent variables were: crude relation: reagents, relation between reagents (2-methylimidazole: Ethanol) and time. The optimal conditions for the acid extraction were: a relation between crude: reagents of (1:0,2), a relation 2-methylamidazole: Ethanol at (20%), and 3 minutes stirring time. Removal acidity percentage was 83%.

* Undergraduate thesis.

** Sciences Faculty. Chemistry School. advisors: Daniel Molina Velasco. and: Alexander Guzmán

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, de las reservas de petróleo el 70% corresponden a crudos pesados. Este tipo de crudo tiene generalmente una acidez alta que es causante de problemas operacionales en la explotación, refinación, almacenamiento y transporte del petróleo y por consiguiente costos adicionales, por lo tanto se buscan alternativas para minimizar o erradicar dicho daño.

Las plantas de procesamiento de petróleo están diseñadas generalmente de hierro, acero o aleaciones. Los compuestos ácidos presentes en el petróleo actúan sobre estas superficies provocando deterioro, grietas y en el peor de los casos incendios y explosiones. Todo lo anterior se denomina corrosión que puede ser causada por diferentes compuestos y por las mismas condiciones operacionales de trabajo.

El fenómeno de corrosión ha sido estudiado ampliamente detectando varios factores que la causa, entre los cuales se encuentran; la corrosión debida a altas temperaturas, el ataque nafténico, el ataque por azufre y la velocidad de flujo. Para minimizar la corrosión se han utilizados diferentes materiales (aleaciones) que protejan eficientemente la superficie de las unidades, además la eliminación de los compuestos altamente corrosivos como el ácido sulfhídrico y la mezcla compleja de ácidos nafténicos antes de ingresar a las plantas de procesamiento.

En el proceso de corrosión la protección de las unidades no ha sido efectiva y los métodos utilizados para eliminar los compuestos ácidos involucran emulsiones, reactivos costosos, métodos largos, equipos costosos y con alto consumo de energía, y la disminución de la acidez no es completa. Por lo tanto, se buscan métodos no contaminantes, de bajo costo, rápidos y eficientes para disminuir el TAN (*Total Acid Number*) del petróleo.

El uso de bases como el KOH para neutralizar los ácidos es común, pero este hidróxido forma emulsiones y por consiguiente pérdidas de crudo. Compuestos nitrogenados han demostrado ser buenas bases, debido al par de electrones libres del nitrógeno. En esta investigación se utilizó una solución etanólica de 2-metilimidazol para extraer los compuestos ácidos. La ventaja de utilizar esta base y solvente, es que se pueden recuperar después de realizar la extracción de los compuestos ácidos.

Para cuantificar la cantidad de componentes ácidos en el petróleo se recurre a la medida del Número Total de Ácidos (TAN). La medida estándar es realizada mediante una titulación potenciométrica siguiendo las normas de la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM). En este método la preparación de la muestra se realiza con solventes tóxicos para el medio ambiente, además son costosos, los tiempos de análisis son largos, se necesita de una cantidad de crudo considerable y la realización de réplicas es tediosa. Por ello la búsqueda de otro método de cuantificación es necesaria.

En la actualidad la combinación de técnicas espectroscópicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectrometría de Masas, Ultravioleta Visible (UV-Vis), Espectroscopía Infrarroja en las regiones media (MIR) y cercana (NIR), Espectroscopía RAMAN y Espectroscopía de Fluorescencia, con métodos matemáticos de tratamiento de datos y señales dan lugar a una rama de la química llamada QUIMIOMETRÍA. El diseño de modelos quimiométricos capaces de predecir una propiedad fisicoquímica, en poco tiempo, sin procesamiento previo de la muestra, con pequeños costos en comparación con los métodos estándares, es lo deseado en la industria petrolera, ya que se puede obtener información casi en tiempo real.

En este trabajo se utilizó la Espectroscopía Infrarroja en la región media (MIR) acoplada con la reflectancia total atenuada (ATR), que es una técnica instrumental que entrega información sobre los grupos funcionales presentes en el petróleo y por lo tanto, se pueden relacionar con el TAN.

Se generó un modelo de calibración multivariante que predice el Número Total de Ácidos del Crudo Teca-Nare antes y después de realizar la extracción. También se estudiaron las condiciones adecuadas entre crudo, reactivos y tiempo, para alcanzar la mayor disminución del TAN de este tipo crudo.

1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

1.1 ANTECEDENTES

En la industria petrolera se ha evidenciado hace muchos años el problema que causan los ácidos nafténicos presentes en los crudos, debido a ello se han planteado diversas maneras de tratarlos para disminuir dicho inconveniente. Se han realizado una gran cantidad de trabajos para solucionar este problema, y la investigación se ha centrado en tres direcciones: 1) La destrucción dirigida. 2) La modificación estructural. 3) La utilización de solventes o soluciones para la extracción de la mezcla compleja de ácidos nafténicos.

1.2 REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ DE LOS CRUDOS

1.2.1 Destrucción dirigida

DING, L et al., trabajaron con diferentes óxidos de metales alcalinotérreos (CaO, BaO, MgO y ZnO) como catalizadores para realizar reacciones de transformación sobre los ácidos nafténicos para obtener descarboxilaciones catalíticas, neutralizaciones, sobre muestras obtenidas por cracking térmico como HVGO (*Heavy Vacuum Gas Oil*). El rango de temperatura donde se encontró mayor transformación de los ácidos fue entre 300-360°C. Se utilizaron diferentes presiones. El CaO fue catalizador que generó mejores resultados (valores más pequeños de TAN) a presión atmosférica.¹

ZHANG, A et al., trabajaron con MgO, Al₂O₃, SiO₂, y determinaron que el que mejor promueve la conversión de los ácidos es el MgO. Las condiciones de temperatura fueron bajas comparadas con los otros catalizadores y la cantidad necesaria es de un 20% en peso para alcanzar un 92% de conversión de los ácidos. En un tiempo de 9 horas se disminuyó el TAN en un 30%, a 250°C, y

un tiempo de 3 horas, a 300°C, lo disminuyó en un 64%. El porcentaje de conversión es debido a las reacciones ácido-base, descarboxilación oxidativa, cetonización, por lo tanto no es selectiva. Este trabajo se realizó sobre ácidos nafténicos modelo disueltos en dodecano. Los estudios encaminados a muestras de crudo real, señalan problemas de difusión del crudo, problemas de contacto entre las especies ácidas y el catalizador, además del envenenamiento del catalizador debido a la presencia de heteroátomos en el petróleo.²

MANDAL, P et al., utilizaron una mezcla de ácidos nafténicos comerciales como materia prima para la reducción de su TAN. Para lograr este objetivo se trabajó con agua supercrítica, a diferentes presiones parciales, temperaturas y tiempos. Se logró una reducción importante del TAN a 490°C, en un tiempo de 90 minutos y a una presión parcial de 45 Mpa. Se observó la descomposición de los ácidos y la formación de compuestos de alto y bajo peso molecular con indicios de una posible formación de radicales libres.³

1.2.2 Modificación estructural

WANG, Y. et al., realizaron la esterificación de los ácidos nafténicos de un *Diesel Fuel* utilizando metanol, calentamiento y SnO/Al₂O₃ como catalizador. La reacción se realizó en un reactor de lecho fijo en el cual hay un área de precalentamiento de los reactivos (*Diesel Fuel* y metanol) y el área de reacción donde entran en contacto con el catalizador. Las condiciones óptimas de reacción fueron: temperatura de 300°C y relación metanol/diesel de 2% (w/w).⁴

MANDAL, P et al., buscaron reducir el TAN de una mezcla de ácidos nafténicos. Para ello se utilizaron metanol supercrítico sin catalizadores, una presión constante de 10 Mpa, temperaturas de 300 a 350°C y tiempos de 0 hasta 60 minutos. Bajo estas condiciones se buscaron transformar la mezcla de ácidos nafténicos a sus respectivos ésteres. Las curvas obtenidas demostraron una alta reducción de la acidez. El mecanismo por el cual sigue el

curso de la reacción no está muy claro. Cabe resaltar que este método no es utilizado para una muestra de crudo.⁵

XIAOHUI, L et al., investigaron la esterificación catalítica de los ácidos nafténicos de un crudo desparafinado VGO utilizando glicol y además Mg-Al hidrotalcita con una relación molar de 4 Mg/Al como un catalizador de base sólida. Este se sintetizó a través del método de la urea, y se calcinó, se rehidrato utilizando soluciones 1M de KNO₃, KCl, K₂CO₃, KOH y KAc. Los catalizadores se caracterizaron por PXRD, BET, CO₂ - TPD, FTIR, TG/DTA. Los resultados demostraron que el catalizador calcinado mostró rendimiento catalítico definitivamente más pobre en la esterificación, mientras que hidrotalcitas rehidratadas por agua, KOH y K₂CO₃ fueron mejores para catalizar la reacción. Un tiempo de reacción de 20 minutos fue suficiente y una temperatura de 170°C, además el aumento de la agitación no influyó en el porcentaje de reducción de la acidez. Por último el catalizador puede ser reutilizado hasta 5 veces sin cambiar sus propiedades.⁶

1.2.3 Extracción mediante solventes o soluciones

GAIKAR, V.G et al., utilizaron dos tipos de zeolitas y tres tipos de resinas de intercambio iónico para determinar cuál tenía la mayor capacidad de adsorción por los ácidos nafténicos. Las zeolitas utilizadas fueron Na-X zeolita, bentonita, y poli vinil piridina. La que presentó mayor capacidad de adsorción fue la poli vinil piridina 0,60 mol/Kg. Las resinas de intercambio iónico utilizadas basadas en aminas terciarias y cuaternarias fueron: Indion FFIP, Indion 850 y Tulsion A-2X MP, esta última con la mayor capacidad adsorción (0,92 mol/Kg). Por lo tanto los ácidos nafténicos son más afines a las resinas de intercambio iónico que las zeolitas utilizadas. El mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso es una interacción ácido-base. Este estudio se realizó sobre muestras puras de ácidos nafténicos. También se utilizó tolueno como solvente utilizando Tulsion A-2X MP con lo cual se observó una disminución en la capacidad de adsorción de los ácidos nafténicos sobre las resinas (0,89 mol/Kg).⁷

WANG, Y et al., utilizaron una solución de etilenglicol con NH_3 para extraer los ácidos nafténicos en forma de sales amoniacales de SVF (*Second Vacuum Fraction*). Para obtener las mejores condiciones de extracción realizaron un diseño de experimentos: temperatura de 50-60°C, tiempo de 10 minutos, una relación reactivos/crudo 20% (v/v) y relación NH_3 /etilenglicol de 3-5% (w/w). Posteriormente realizaron la purificación de los ácidos nafténicos mediante extracción con éter de petróleo obteniendo un 90% pureza.⁸

HUANG, M et al., utilizaron la radiación de microondas para remover los ácidos nafténicos de la fracción obtenida después de la destilación del primer corte al vacío del petróleo, ya que es la principal fuente de aceites lubricantes. A la muestra le adicionaron una solución de NaOH y agua desionizada. Las condiciones óptimas de extracción fueron relación solvente/aceite (0,23:1, v/v), presión de 0,11 MPa, radiación por 5 minutos bajo presión constante, poder de radiación de 375 W y tiempo de espera para la separación de las fases (acuosa donde se encuentran las sales de los ácidos nafténicos y la orgánica, es decir crudo desacidificado) de 25 minutos.⁹

BORGUES, B et al., separaron los surfactantes y ácidos presentes en el crudo extrapesado de Carabobo. Diseñaron una columna cromatográfica con recirculación de solvente. El soporte sólido utilizado fue silica tratada con KOH. La muestra de crudo fue colocada en la parte superior del soporte sólido. Se realizó un lavado con diclorometano para arrastrar la fracción básica-neutra al balón y en el soporte quedaron las especies capaces de interaccionar con la base para formar sales. A continuación adicionaron ácido fórmico para cambiar el pH y diclorometano como solvente para recuperar los compuestos orgánicos en forma ácida. Posteriormente esta fracción fue lavada con n-heptano para obtener dos fracciones; una insoluble y otra soluble en este solvente no polar. Con n-heptano se precipitaron los asfáltenos del crudo original, además de la fracción básica-neutra. Análisis espectroscópico y estructural indican que la fracción ácida está dividida en ácidos de bajo peso molecular pero muy

alifáticos y ácidos de alto peso molecular moderadamente alifáticos, es decir estos ácidos posiblemente poseen anillos aromáticos en su estructura, además los valores de los parámetros promedio obtenidos mediante RMN de ^1H y ^{13}C , de esta última fracción comparados con los asfáltenos indican gran similitud, lo que lleva a pensar que la fracción ácida obtenida son asfáltenos altamente alifáticos y ácidos.¹⁰

MATSUMOTO, M. et al., realizaron la fermentación extractiva de ácidos orgánicos como ácido láctico, propiónico, acético, pirúvico y butírico, utilizando un medio no convencional como los líquidos iónicos. Probaron tres líquidos iónicos basados en los cationes 1-butil, 1-hexil, 1-octil-3-metil imidazolio y un anión como el fosfato de hexafluoruro. Se utilizó *Lactobacillus Rhamnosus* NBRC 3863 como bacteria productora de ácido láctico y se tomó una muestra de la solución en el punto de máximo crecimiento y se transfirió a un recipiente que contenía el líquido iónico. Se encontraron bajos niveles de solubilidad de los ácidos en el líquido iónico, pero el líquido iónico no afectó a la bacteria en su producción.¹¹

ANDERSON, K. et al., buscaron la reducción de la acidez de un crudo y un keroseno con un TAN cercano a 4 mg KOH/g crudo. Utilizaron diferentes líquidos iónicos como los cationes tributilmetilamonio y el tetrabutilfosfonio combinados con cationes en este caso aminoácidos (cisteína, lisina, prolina, serina, taurina, treonina y valina) y el anión bis(trifluorometanosulfonil)imida. El mecanismo por el cual transcurre la neutralización y posterior extracción es mediante la formación de una especie zwitteriónica, esto se verificó por espectroscopía infrarroja mediante el incremento en la intensidad de la banda del NH_3^+ en 1532 cm^{-1} y la disminución de la banda del NH_2 en 1558 cm^{-1} y la banda del COO^- en 1408 cm^{-1} permaneció constante. Las temperaturas utilizadas fueron de 25 a 90°C , siendo 65°C más que suficiente, además el TAN se estabilizó luego de 2 minutos de interacción. Luego de realizar la extracción recuperaron el líquido iónico y fue reutilizado de manera eficiente. El

líquido iónico con mayor poder de neutralización y extracción de los ácidos nafténicos fue el que contenía como anión el aminoácido lisina, debido a la presencia de dos grupos aminos en su estructura.¹²

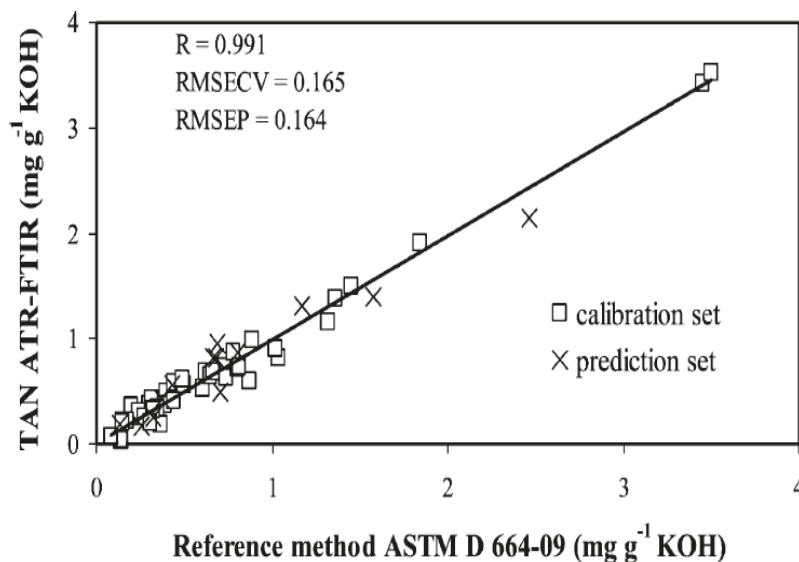
SUN, Y et al., sintetizaron cuatro diferentes líquidos iónicos en los cuales se mantuvo el anión y se modificó el catión. El 1-butil-3-metilimidazolio imidazolide ([BMIm] Im), 1-etil-3-metilimidazolio imidazolide ([EMIm] Im), 1-hexil-3-metilimidazolio imidazolide ([HMIm] Im) y 1-octil-3-metilimidazolio imidazolide [OMIm] Im. Buscaban disminuir la acidez del petróleo con la ayuda de estas sales. Se observó que al aumentar la longitud de la cadena alquil del catión, elevar la temperatura a 50°C, mantener una relación líquido iónico/crudo de 0,008 (w/w) y una agitación durante 60 minutos se obtuvieron las condiciones óptimas de extracción. Además el líquido iónico puede ser reutilizado hasta 7 veces.¹³

1.3 CUANTIFICACIÓN POR MODELOS QUIMIOMÉTRICOS

ORREGO, J et al., demostraron que en la predicción de una propiedad de una muestra no es necesario utilizar todas las variables del espectro, ya que es suficiente un número mucho menor para obtener una excelente predicción. Además querían demostrar que existe una relación entre los grupos funcionales de la muestra con la selección de las variables a utilizar en el modelo quimiométrico. Este trabajo se realizó utilizando como técnica instrumental el infrarrojo medio MIR acoplado con ATR (Reflexión total atenuada), además de 87 muestras de crudos de fondo de vacío y fracciones obtenidas por destilación molecular. La predicción de la cantidad de asfáltenos como propiedad era lo deseado. El modelo quimiométrico se desarrolló utilizando PLS-R (regresión por mínimos cuadrados parciales). Las condiciones para la adquisición de los espectros fueron; La resolución fue de 8 cm^{-1} , en un rango de 4000 - 650 cm^{-1} , 32 scans en un tiempo de 15 segundos, la celda utilizada fue un cristal de diamante con un ángulo de inclinación 45°.¹⁴

PARISSOTTO, G et al., determinaron el TAN de muestras de residuo atmosférico (AR) y residuo de vacío (VR), utilizando infrarrojo medio (MIR) con reflexión total atenuada (ATR), con la ayuda de métodos quimiométricos. Los modelos se obtuvieron utilizando varios modelos, como intervalos de mínimos cuadrados parciales (iPLS), sinergia intervalos de mínimos cuadrados parciales (siPLS), y hacia atrás intervalos de mínimos cuadrados parciales (biPLS). Se obtuvo el error de la raíz del cuadrado medio de predicción RMSEP de 0,164mg KOH/g mediante biPLS, un R^2 de 0,991. Las condiciones para la adquisición de los espectros fueron; una resolución de 4 cm^{-1} , en un rango de $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$, con 8 scans y la celda que se utilizó fue un cristal de ZnSe. La repetibilidad fue de 21,5% para muestras cercanas de 0,5mg de KOH/g, mientras para muestras con TAN de 0.7 y 3 mg KOH/g fue de 13,5%. Para el todos las variables el valor de RMSECV fue de 0,155, mientras el de RMSEP fue de 0,189. La curva calibración se puede observar en la figura 1.¹⁵

Figura 1. Valores de TAN obtenidos por la Norma ASTM D664 vs Valores predichos de TAN por el modelo PLS



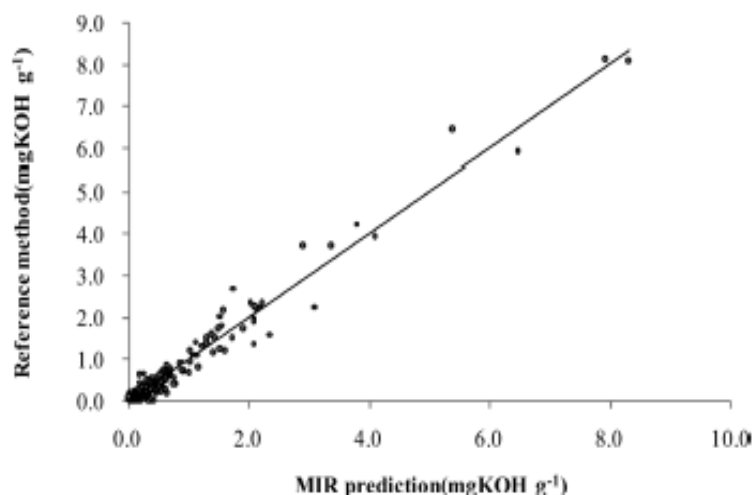
BUREAU, S et al., evaluaron los azúcares individuales, ácidos orgánicos, y calidad como la firmeza, color de la piel, producción de etileno, sólidos solubles y acidez de frutas. La fruta escogida fue el albaricoque y seleccionaron ocho variedades que difieren en sus propiedades fisiológicas, biológicas y

bioquímicas. Las frutas con diferentes etapas de madurez se escogieron para obtener una buena variabilidad entre las muestras y realizar la calibración utilizando como herramienta de tratamiento mínimos cuadrados parciales (PLS) y realizando validación cruzada (CV).

Las condiciones de toma de espectros fueron las siguientes: cristal de ZnSe con 6 reflexiones internas, rango de 4000 - 650 cm^{-1} , resolución de 4 cm^{-1} , 32 scans y el tiempo de adquisición del espectro fue de 30 segundos. Los espectros obtenidos fueron corregidos con SNV (*Standard Normal Variate*) para corregir las interferencias multiplicativas y variaciones en la línea base y curvilinearidad.¹⁶

JINGYAN, L. et al., investigaron la predicción del TAN mediante espectroscopía infrarroja acoplada a reflexión total atenuación (ATR), combinada con métodos multivariantes. Se utilizaron 240 muestras para calibración del modelo y 40 muestras para validarlo. Se escogió la zona de 1516 - 1806 cm^{-1} , se utilizaron 8 factores, obteniendo un modelo con un R^2 de 0,9611 y un RMSECV de 0,22 mg de KOH/ g crudo y un RMSEP de 0,16 mg de KOH/ g crudo.¹⁷

Figura 2. Valores predichos de TAN por el modelo PLS vs Valores de TAN obtenidos por la Norma ASTM D664



2. MARCO TEÓRICO

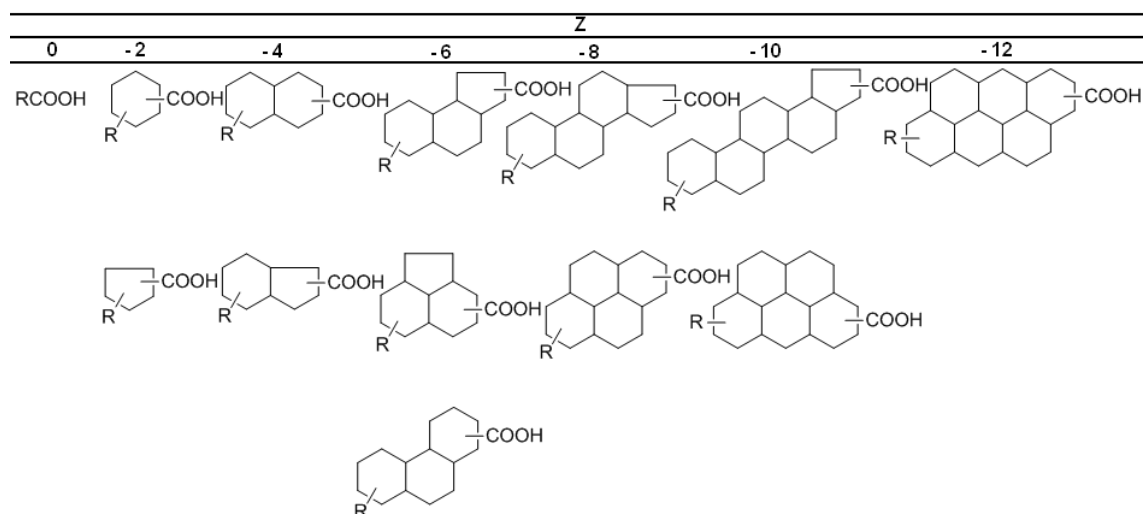
2.1 ÁCIDOS NAFTÉNICOS

2.1.1 Definición de ácidos nafténicos

Son una mezcla de ácidos carboxílicos entre los que se encuentran ácidos alifáticos, cíclicos, policíclicos y ácidos aromáticos, y en su gran mayoría son ácidos monocarboxílicos.¹⁸ El grupo carboxilo está unido a un anillo de ciclopentano o de ciclohexano a través de un grupo $-CH_2-$ o a una cadena que contiene hasta cinco o más grupos $-CH_2-$. Los anillos aromáticos fusionados suelen estar presentes en los ácidos de alto peso molecular.¹⁹ Los pesos moleculares oscilan en 180 a 700 g/mol, pero los más comunes se encuentran entre 300 y 400 g/mol.

Los ácidos nafténicos se pueden representar por la fórmula general $C_nH_{2n+z}O_2$, donde n indica el número de carbonos, z es el número de la serie homóloga, es decir el número de hidrógenos que pierden los anillos por estar unidos a otros anillos y a sus ramificaciones, es por esto que el “ z ” es negativo en todos los casos, el R indica un sustituyente que por lo general es un alifático de cadena corta. En esta mezcla también se pueden encontrar heteroátomos.²⁰ Las estructuras típicas de algunos ácidos nafténicos se dan en la Figura 3.

Figura 3. Representación de series de familias Z de ácidos nafténicos²¹



2.1.2 Número total de ácidos TAN

Los problemas de corrosión en la industria petrolera se deben en parte al número total de ácidos (TAN) presentes en el petróleo. La medida de esta acidez se realiza mediante la medición del TAN. La medida del TAN se utiliza para llevar a cabo el control de calidad de aceites lubricantes. Debido a la presencia de un ácido carboxílico en la estructura de estos compuestos se puede determinar su acidez por medio de una titulación potenciométrica. El TAN es la cantidad de base expresada en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra. La medición del TAN se lleva a cabo según el termino estándar seguido por ASTM (*American Society for Testing and Materials*). Existen varios métodos para determinar el número de ácidos entre las cuales se encuentran las normas D664, D974, D3339 y D4739. La primera de ellas es la más utilizada.²² Esta medida presenta un grado de incertidumbre debido a que no es específica para ácidos carboxílicos como los ácidos nafténicos, por lo tanto compuestos como fenoles y compuestos inorgánicos que pueden sufrir reacción ácida, pueden igualmente ser titulados obteniéndose una medida general de acidez.

2.1.3 Caracterización estructural de los ácidos nafténicos

La caracterización estructural de los ácidos nafténicos es compleja debido a que después de la extracción se obtiene una mezcla de ellos, los cuales son difíciles de separar, seguidamente el inconveniente que se presenta es la realización de los derivados de la mezcla de ácidos obtenida para el análisis por cromatografía de gases (CG) o cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM), además de las técnicas como RMN de ^1H y ^{13}C , espectrometría de masas (con sus diferentes métodos de ionización, analizadores de masa y detectores), infrarrojo, análisis elemental son de gran ayuda, pero con ellas no se logran predecir estructuras definidas para cada compuesto que hace parte de la mezcla de ácidos nafténicos. Sin embargo se puede proponer estructuras de acuerdo a su serie homóloga “z”, un análisis composicional y una caracterización general.²³

2.1.3.1 Espectrometría de masas

La técnica de EM es la más utilizada actualmente porque entrega la mayor información en el análisis de los ácidos nafténicos. Aplicando diferentes modificaciones de EM se puede conseguir gran información sobre la mezcla ácida. Se buscan técnicas de EM que produzcan fragmentación casi nula, para obtener iones moleculares de cada componente de la mezcla. Las técnicas de ionización como Chemical Ionization (CI), fast-atom bombardment (FAB), Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) han sido utilizadas en el análisis de ácidos nafténicos provenientes de crudos, aguas residuales de refinerías, ácidos nafténicos comerciales. Las técnicas de CI, liquid secondary ion mass spectrometry (LSIMS) y (APCI) producen iones casi moleculares para determinar la distribución de los ácidos nafténicos.²⁴

La espectrometría de masas electrospray (ESI) ha sido utilizada porque produce espectros menos complejos para el análisis de crudos de refinerías y ácidos nafténicos modelos de Canadá.³⁶ También es posible utilizar una técnica, Nanospray transformada Fourier ion resonancia ciclotrón (FTICR) en modo de

iones negativos para analizar la naturaleza de ácidos nafténicos. Nanospray es una variación de electrospray, las ventajas es que se necesita menos muestra, menos procesamiento de la muestra y reduce daño de los equipos. Pero el problema consiste en que tiene baja resolución por lo tanto se ha utilizado FTICR-MS porque ayuda a obtener una alta resolución y detección de iones con pesos moleculares grandes. Para iones positivos se obtienen casi tres veces el número de señales. Por lo tanto, esta técnica da resultados más fáciles de analizar.²⁵

2.1.4 Cuantificación de los ácidos nafténicos

El método de CG-EM es una técnica muy importante para la detección, cuantificación y elucidación de la mezcla de ácidos presentes en el petróleo. Si se comparan con otra técnica utilizada como es espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) que se utiliza para determinar la concentración de ácidos nafténicos, se puede constatar que el límite de detección es mucho más bajo en esta última. Por lo tanto, el método de CG-EM es más sensible para la detección de ácidos nafténicos en aguas provenientes de refinerías.²⁶

2.1.5 Usos de los ácidos nafténicos en la industria

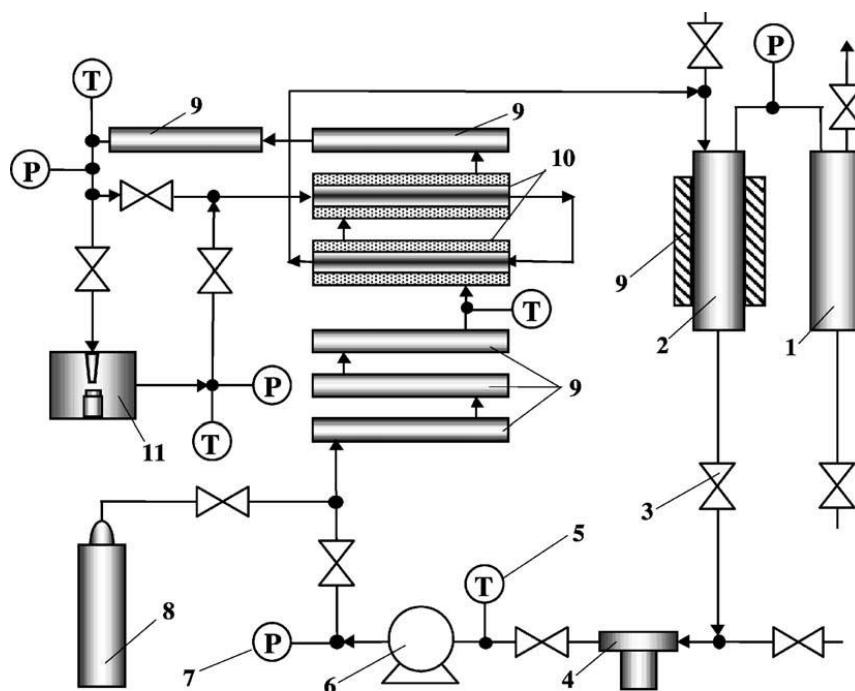
Los ácidos nafténicos y naftenatos metálicos son utilizados en la industria como agentes antisépticos de la madera, secadores de pintura, emulsificantes, surfactantes, y activadores de adhesión en la fabricación de neumáticos.²⁷

2.2 CORROSIÓN

2.2.1 Unidades donde puede ocurrir ataque nafténico

Los sitios más comunes de ataque corrosivo se encuentran en la parte inferior de las torres de los sistemas de destilación atmosférica y de destilación al vacío, las tuberías e intercambiadores, la parte inferior de las principales columnas de fraccionamiento de equipos de craqueo catalítico y el equipo de retardación de coque también son afectados. Esto último ocurre debido a que en cada torre la temperatura aumenta a medida que se desciende. Lo que causa el aumento en los precios de los combustibles comerciales debido a la necesidad de la industria petrolera en recuperar parte del dinero gastado en el mantenimiento de los equipos.^{28 y 29} (Figura 4)

Figura 4. Esquema de planta de procesamiento, 1-revelador, 2-depósito de crudo, 3-valvula, 4-filtro, 5-termocupla, 6-bomba, 7-manómetro, contenedor de gas inerte, 9-calentadores, 10-intercambiadores de calor, 11-equipos de chorro de choque³⁰



2.2.2 Variables del proceso de corrosión

Corrosión por ácidos nafténicos, Número total de ácidos (TAN), Temperatura, Vaporización y condensación de algunas sustancias, Velocidad y estado de flujo, y por último el contenido de azufre.

2.2.3 Corrosión a altas temperaturas

Las altas temperaturas de trabajo en las unidades traen consigo procesos de oxidación, sulfuración, ataque nafténico y carburación, los cuales son los causantes del deterioro de los tubos internos. El diseño de una planta de refinamiento del petróleo debe realizarse de manera cuidadosa unidad por unidad, ya que no se puede utilizar el mismo material en todas las unidades. Para ello se estudian diversos materiales que no sufran los procesos de corrosión y de esta manera disminuir gastos adicionales y principalmente alguna tragedia no deseada.

2.2.4 Corrosión por azufre a altas temperaturas

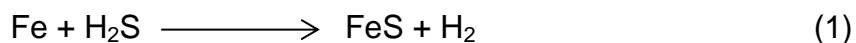
2.2.4.1 Fuentes de azufre en la industria petroquímica

El contenido de azufre en el petróleo está entre 0,05% y 14% dependiendo de la fuente. Se encuentra dentro de compuestos orgánicos (mercaptanos, sulfuros de alquilo, bisulfuro, sulfóxido y tiofeno, etc.), en pequeñas cantidades como azufre elemental y además como H_2S . El tipo de azufre involucrado en los procesos de corrosión son los que reaccionan con metales por ejemplo el azufre elemental, H_2S y el mercaptano a este tipo de azufre se le llama activo.

2.2.4.2 Características de la sulfuración

Solo algunas formas de azufre pueden causar los problemas de corrosión. El ataque por azufre elemental, H_2S y el mercaptano puede ser causado a temperaturas superiores de 240°C. A temperaturas superiores a 260°C los

sulfuros pueden descomponerse a H₂S y azufre elemental causando la sulfuración.³¹ El proceso se comprende en las ecuaciones (1) y (2).



Este mismo proceso lo puede causar el mercaptano a temperaturas de entre 350°C y 400°C. (Ecuación 3)



Los procesos de sulfuración se deben a dos grupos principales (S + H₂S y RSH) y (H₂ y H₂S).

2.2.4.3 S + H₂S + RSH sulfuración a alta temperatura

A altas temperaturas incrementa la interacción del H₂S con los metales. Cuando se alcanzan temperaturas de 350°C a 400°C el H₂S se descompone a azufre elemental (S) el cual ataca mucho más fácil a los metales, cuando se llega a una temperatura 430°C la corrosión es máxima pero por encima de 480°C se mantiene debido a la descomposición de los sulfuros. Cuando se alcanza esta temperatura la corrosión se hace constante debido a la formación en gran cantidad de FeS que actúa como una película protectora, pero si la velocidad de flujo es alta esta capa puede desprenderse y continuar el proceso de corrosión.

2.2.4.4 H₂ + H₂S sulfuración a alta temperatura

Se pueden encontrar en reactores de hidrocrackeo, reactores de hidrosulfuración, reformado catalítico, equipos y reactores de hidrofino de nafta a temperaturas superiores de los 240°C. Los compuestos orgánicos pueden descomponerse formando H₂ y H₂S. Un crudo que contenga una baja

cantidad de azufre y a su vez una baja cantidad de azufre activo ($S + H_2S + RSH$) tiene un bajo poder de corrosión, mientras un crudo con una baja cantidad de azufre pero con una elevada cantidad activa de este, puede generar grandes problemas de sulfuración.

En la Figura 5, se observa el adelgazamiento de la pared lo que causó el incendio del sistema, debido a la sulfuración lo que llevo a parar el procesamiento hasta reparar el daño.

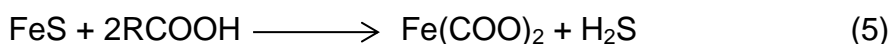
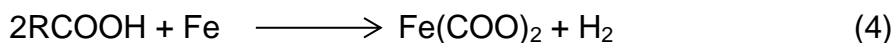
Figura 5. Deterioro de las tuberías por corrosión



2.2.5 Corrosión por ácidos nafténicos a altas temperaturas

En la industria petrolera desde 1920 se empezó a observar un grave problema durante el procesamiento de la destilación del crudo y es la corrosión que se ha pensado que es debida a los constituyentes ácidos presentes en el petróleo.³² La corrosión de equipos de procesamiento se presenta a temperaturas de 220-400 °C, después de la cual los ácidos nafténicos se descomponen.³³

El ataque nafténico puede ser severo en ambientes con ausencia de agua y además con temperaturas por encima de los 240°C. En las ecuaciones (4) y (5) se muestra el ataque nafténico sobre el metal.³⁴



El naftenato de hierro formado es soluble en el crudo por lo tanto la superficie corroída no presenta escamas. A altas temperaturas y velocidad de flujo se forman líneas de ranuras en la dirección del flujo. Incluso el FeS que actúa como una película protectora que reacciona con los ácidos nafténicos formando el naftenato de hierro y de esta manera continúa el ataque corrosivo.

2.2.5.1 Factores que influyen en la corrosión a altas temperaturas por los ácidos nafténicos

Número total de ácidos (TAN). Los ácidos nafténicos en una torre de destilación atmosférica causan daños a temperaturas entre 371 – 426°C y en una torre de destilación al vacío causa daños por encima de los 260°C. El poder corrosivo de cada ácido nafténico es diferente y su acción depende de su cantidad presente en cierta fracción de crudo. El porcentaje de ácidos presentes en el petróleo comprende alrededor del 4%. El valor del TAN depende en gran medida de la cantidad de ácidos nafténicos presentes. Estudios realizados en Indonesia y Nigeria, demuestran que un crudo con un TAN por encima de 0,5 mg KOH/g crudo no necesariamente es altamente corrosivo o con un número bajo es menos corrosivo. La corrosión depende de la estructura específica para cada ácido nafténico, si la cadena alquílica es grande mayor de tres grupos (CH₂) indica un grado considerable de corrosión. Crudos colombianos tienen un TAN superior a 5 mg KOH/g de crudo que es un valor sumamente elevado.³⁵

Temperatura. La acción de los ácidos nafténicos está en el rango de 230°C a 400°C, pero existen dos picos dentro de este rango donde el ataque es máximo, el primer pico está entre 270 - 280°C y el segundo entre 350 - 400°C.

Vaporización y condensación. El valor del TAN y la corrosión cambian en los procesos de vaporización y condensación. Los ácidos nafténicos se vaporizan con el resto de componentes del petróleo y luego se condensan aumentando su TAN. Los líquidos condensados arrastran al naftenato de hierro formado y de esta manera provocan huecos y surcos en la superficie del metal.

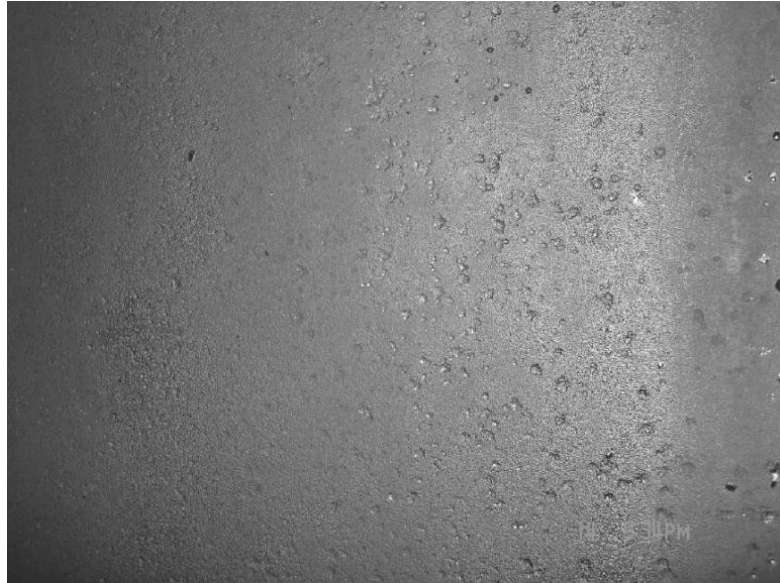
Velocidad y estado de flujo. A una velocidad de flujo baja la corrosión por los ácidos nafténicos es baja, cuando la velocidad media es alta aumenta el problema. Además cuando ocurren cambios drásticos en la velocidad media como ocurre en los codos, barriles de bomba y lugares donde se instalan los casos de protección de los termopares, el ataque nafténico es severo.

Contenido de azufre. El azufre presente en el petróleo a altas temperaturas se encuentra en forma de H_2S y S que reaccionan con el Fe formando el FeS , el cual forma una película protectora pero al reaccionar con los ácidos nafténicos queda expuesto el metal para el continuo ataque. Existen aleaciones con Mo capaces de soportar el ataque por sulfuración, mientras tanto cantidades elevadas de azufre ayudan a detener el ataque nafténico.³⁶

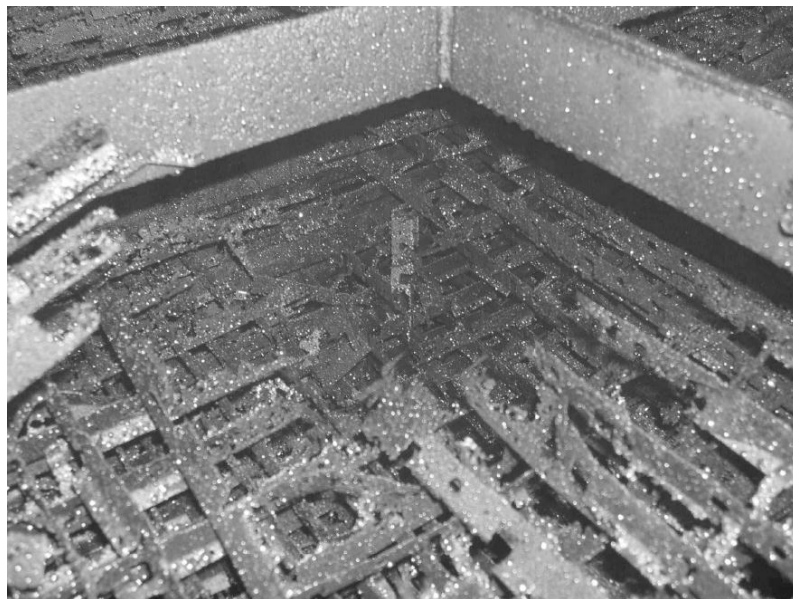
2.2.6 Crudo con un bajo contenido de azufre y un alto TAN

Una torre que procesa un crudo de 3 mg de KOH/g crudo y 0,5% de contenido de azufre fue sujeta a inspección. En las Figuras 6 y 7, se observa el deterioro de algunas unidades.

**Figura 6. La unidad estaba construida en acero y 316LSS acero inoxidable.
Imagen del piso tres**



**Figura 7. Un hueco de 400 mm de diámetro y 500 mm de profundidad en el piso
cuatro**



El control debe realizarse revisando los procesos de desalinización e inyección de alcalinos, que deben ser mejorados para disminuir el contenido del medio corrosivo en los aceites para inhibir el proceso de corrosión.

2.2.7 Crudo con un alto contenido de azufre y un alto TAN

Una torre de destilación al vacío, está hecha de acero 304SS. Esta unidad procesa un crudo de 1 mg de KOH/g crudo y 0,8% de contenido de azufre fue sujeta a inspección y en la Figura 8 se observa el resultado.

Figura 8. La corrosión del depósito de recogida de aceite en el tercer piso



El uso de materiales de baja calidad fue el causante de la alta corrosión en esta unidad. El recomendado es el acero 316LSS para los tanques de recogida de aceite en los pisos 2, 3 y 4. Además la velocidad de flujo es muy alta por lo que la corrosión es mucho más severa.³⁷

2.2.8 Control de la corrosión

2.2.8.1 Principales avances y perspectivas

Las investigaciones orientadas para solucionar este problema se enfocan en los siguientes puntos. 1) Entender la influencia de la temperatura, la velocidad de flujo, la corrosión en la destilación al vacío a altas temperaturas por los ácidos nafténicos y la influencia de la temperatura en la activación del

contenido de azufre para que ocurra el proceso de sulfuración. 2) Desarrollar aparatos que midan directamente en las unidades el cambio de temperatura, la velocidad de flujo y el índice de acidez, ya que los resultados obtenidos en el laboratorio son muy diferentes a los obtenidos en las plantas. 3) Modificar la superficie de los tubos para disminuir los procesos de oxidación por ejemplo la aluminización ayuda a disminuir el proceso de sulfuración a altas temperaturas.

2.2.8.2 Métodos para el control de la corrosión

Hay un número de maneras de mitigar la corrosión incluyendo: ³⁸

Utilizando aleaciones resistentes a la corrosión (CRA). A temperaturas inferiores a 220°C se puede utilizar el acero como material para la fabricación de ciertas unidades. Se pueden construir las torres de destilación ubicando específicamente los lugares donde el fenómeno ocurre y de esta manera protegerlo con materiales resistentes.

Las tuberías superiores, platos y los codos inferiores se pueden construir utilizando 321SS y la paredes interiores con 0Cr13 (410SS) con un espesor de 2 - 2,6 mm, mientras los componentes de las torres deben fabricarse de 410SS, 12AlMoV y los materiales para tuberías de intercambio de calor con aleaciones de Cr-5Mo que son resistentes solo para corrosión por sulfuración pero no para ataque nafténico.³⁹

Al aumentar el contenido de Mo disminuye el efecto corrosivo. Los ácidos nafténicos muestran menos afinidad por los elementos Cr, Ni, Mn y Mo, por lo tanto la actividad en los sitios activos de Fe es menor, por eso se demostró que el acero inoxidable es mucho más resistente que el acero antes el ataque nafténico. El contenido suficiente de Mo oscila entre el 4 - 6% en el acero inoxidable.⁴⁰ Las aleaciones de acero con cromo son utilizadas en los materiales del fondo del pozo debido al alto poder corrosión, estas aleaciones son costosas por lo que son poco utilizadas en otras unidades.

Otra manera de realizar la protección es con la aluminización del acero. En el proceso de aluminización se hace una aleación de hierro y aluminio a una temperatura de 900°C por un tiempo de 4 horas, una relación de Fe 0,5: Al 0,5. El aluminio ayuda a formar el Al_2O_3 que actúa como una barrera contra el ataque nafténico. Además puede ser utilizado en lugares donde el TAN y la velocidad de flujo sea alta.⁴¹ El proceso de corrosión por ácidos nafténicos es severo por encima de 280°C sobre el hierro aluminizado y sobre el acero. Para una mezcla a un TAN de 210 mg KOH/g sumergido por 100 horas 18 mm/año.

Eliminación de agua (por rascado o deshidratación). La deshidratación disminuye la corrosión localizada en los puntos bajo de las unidades donde se acumula el agua.

Protección catódica. Se utilizan dispositivos de corriente impresa y un ánodo de aluminio o de zinc, estos se utilizan para proteger las superficies externas de las líneas de flujo o de estructuras sumergidas tales como las piernas del equipo de perforación. Estos dispositivos solo se pueden utilizar en el exterior debido a que en el interior de las unidades causa erosión.

Inhibidores de corrosión. Se clasifican en pasivación anionica, catiónica, fase vapor o volátiles y formación de película. Algunos de estos inhibidores actúan en ausencia de oxígeno. Los aniónicos se utilizan en sistemas de agua dulce o de agua de condensación.

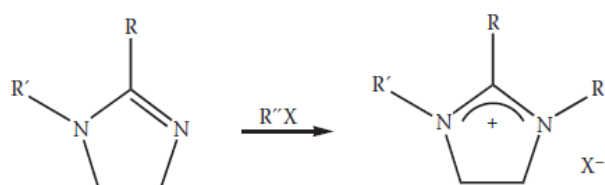
Biocidas para la prevención de la corrosión microbiana. La concentración de H_2S , y otros productos químicos producida por bacterias que pueden causar la corrosión, se puede reducir mediante la adición de biocidas. Los biocidas se utilizan tanto aguas arriba como aguas abajo del separador. El mayor uso de biocidas es minimizar la corrosión microbiana en los sistemas de inyección de agua.⁴²

Estabilización de pH. Este método es utilizado en las tuberías de gas, en donde se utilizan hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos, bicarbonatos y aminas, los cuales pueden elevar el pH de los fluidos acuosos producidos, que promueven a la formación de depósitos sólidos tales como FeCO_3 , que forma una capa protectora dura en la superficie del metal. Esta técnica se combina con el monoetilenglicol como inhibidor del hidrato y el estabilizador de pH puede regenerar el glicol. Estos estabilizadores han dado buenos resultados en presencia de H_2S y CO_2 .

Reducción de la resistencia. La combinación de polímeros de alto peso molecular solubles en agua y de surfactantes forma una película que inhibe la corrosión del hierro y de aleaciones de aceros en contacto con emulsiones agua crudo en salmuera.

Inhibidor de la corrosión mediante la formación de películas. Por ejemplo las imidazolininas en las que la protonación de estos compuestos genera sales las cuales pueden actuar como inhibidores de la corrosión. La estructura de estos compuestos se observan en la Figura 9.

Figura 9. Formación de sales de imidazolininas



Velocidad de flujo. Para controlar la velocidad de flujo se debe tener en cuenta el diámetro de los tubos, además la velocidad de transición baja del crudo no debe superar los 62 m/s, mientras en la velocidad de transición alta del crudo no debe superar los 94 m/s.

Mezcla de crudos. Mezclar crudos de bajo con alto TAN puede disminuir el problema, también se puede inyectar un poco de base para disminuir la acidez pero se puede causar la corrosión salina de los tubos del horno, además desactiva los catalizadores utilizados en los equipos de hidrocrackeo.

Monitoreo e inspección del campo en tiempo real. Para realizar el control de las tuberías y de esta manera prevenir accidentes se utilizan cupones de pérdida de peso, sondas de resistencia eléctrica, mediciones de espesores por ultrasonido, sistemas de imágenes térmicas infrarrojas, etc. La medición del espesor de la pared por ultrasonido es ampliamente utilizado para controlar la erosión y corrosión de los equipos y tuberías en las plantas de procesamiento de crudo.⁴³

Eliminación de los ácidos. La extracción de los ácidos nafténicos puede resolver el problema de corrosión causados por ellos. Se ha utilizado a nivel de laboratorio el ataque con una solución de KOH la cual es efectiva a nivel de laboratorio, pero no se ha reportado una aplicación a nivel industrial.

2.3 ESPECTROSCOPIA MIR-ATR

2.3.1 Espectroscopía infrarroja

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0,78 a 1000 μm . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas cercano, medio y lejano.

Antes de la aparición de estos instrumentos, la región espectral del infrarrojo medio se utilizaba en su mayor parte para el análisis orgánico cualitativo y la determinación estructural, teniendo como base los espectros de absorción. Ahora, como contraste, la espectrometría en el infrarrojo medio se está comenzando a utilizar además en el análisis cuantitativo de muestras

complejas, mediante espectrometría de absorción y emisión. También han empezado a aparecer aplicaciones de esta región espectral en los estudios microscópicos de superficies, análisis de sólidos mediante reflectancia total atenuada y reflectancia difusa, medidas fotoacústicas y otras.

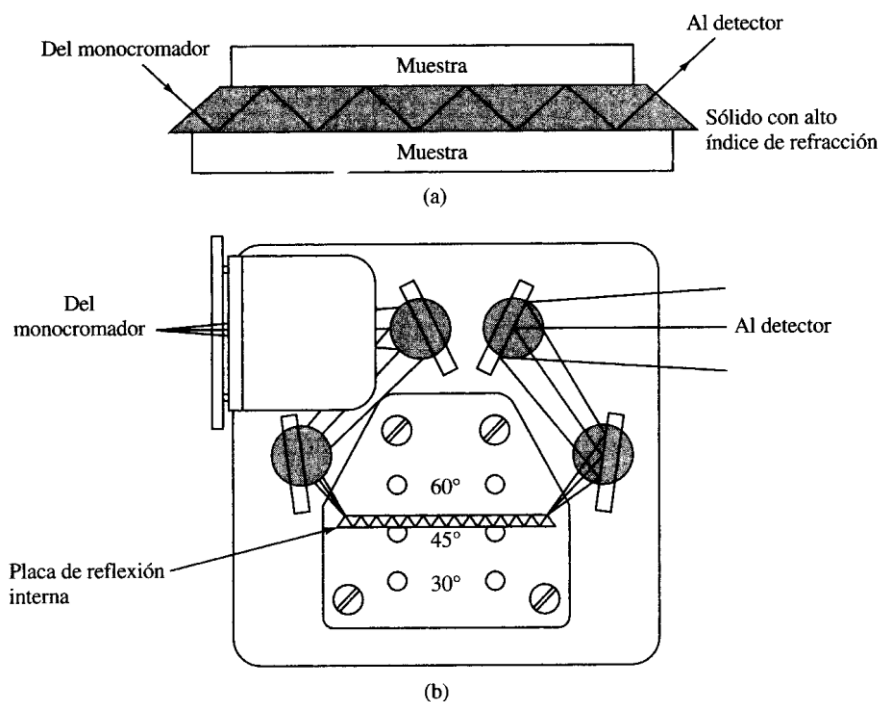
Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

2.3.2 Espectroscopía MIR-ATR

La espectroscopía de reflexión interna es una técnica que permite la obtención de espectros de infrarrojo de muestras que presentan alguna dificultad, como sólidos de limitada solubilidad, películas, fibras, pastas, adhesivos y polvos.

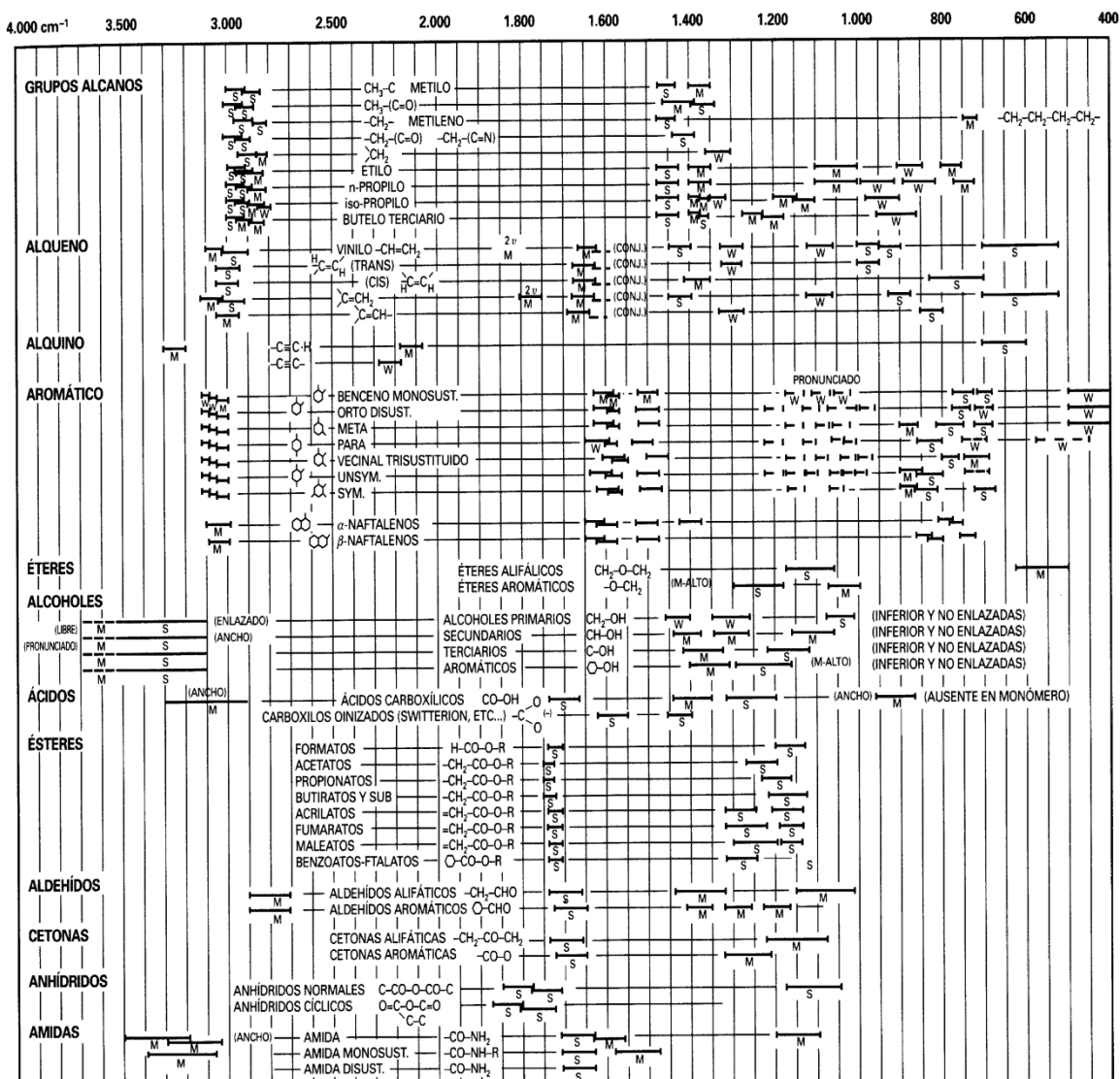
Cuando un haz de radiación pasa de un medio más denso a uno menos denso, se produce una reflexión. La fracción del haz incidente que se refleja es mayor a medida que aumenta el ángulo de incidencia; más allá de un cierto ángulo crítico, la reflexión es completa. (Figura 10) Teóricamente y experimentalmente se ha demostrado que durante el proceso de reflexión el haz se comporta como si penetrase una cierta distancia en el medio menos denso antes de reflejarse. La profundidad de penetración, que puede variar desde una fracción de longitud de onda a varias longitudes de onda, depende de la longitud de onda de la radiación incidente, del índice de refracción de los dos materiales, y del ángulo que forma el haz incidente con la interfase. La radiación que penetra se denomina onda evanescente. Si el medio menos denso absorbe la radiación evanescente, se produce una atenuación del haz en las longitudes de onda de las bandas de absorción. Este fenómeno se conoce como reflectancia total atenuada (ATR).⁴⁴

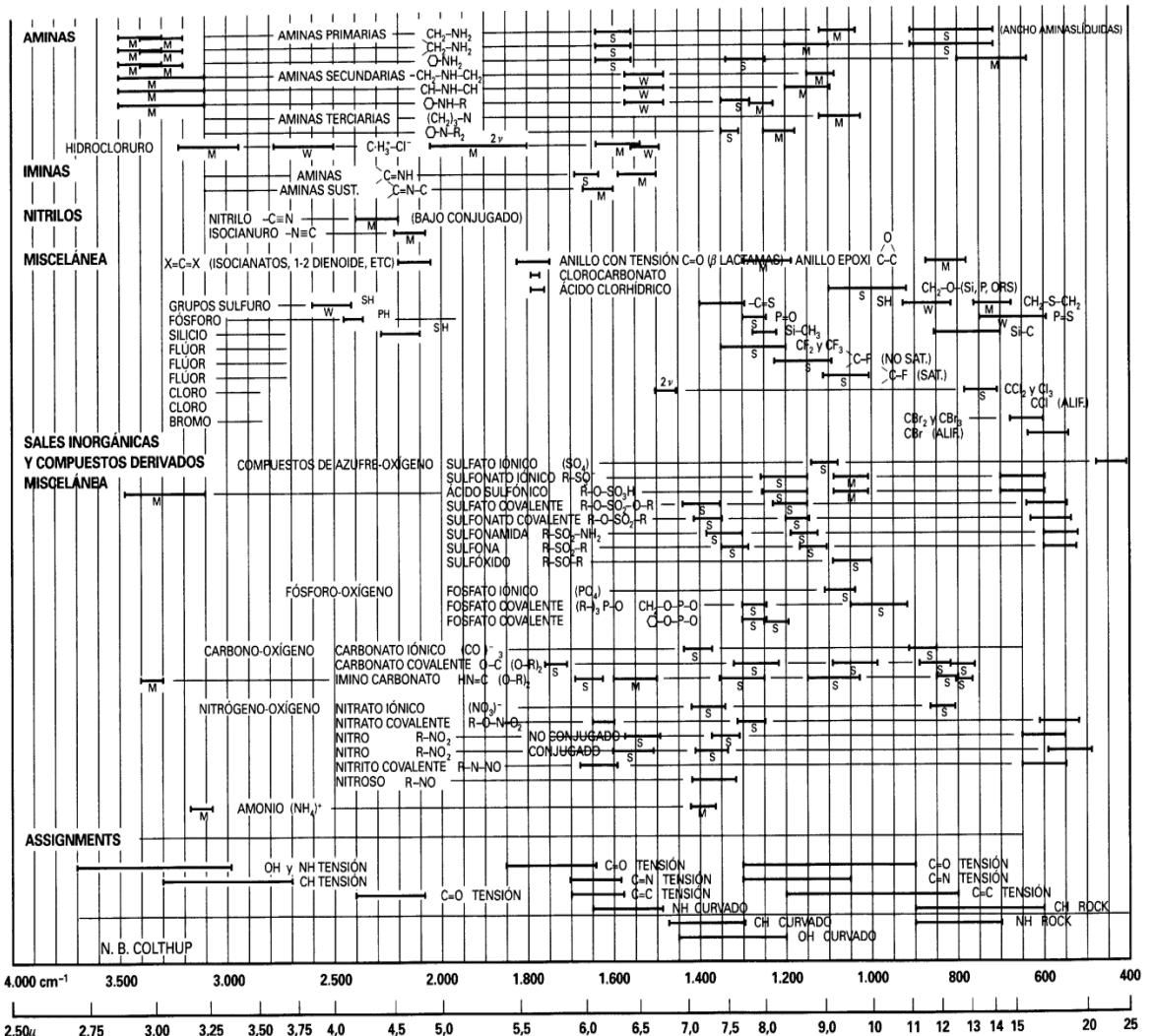
Figura 10. Equipo de reflectancia total atenuada. a) Muestra colocada sobre la placa de reflexión. b) Adaptador de reflexión interna



Los espectros de reflectancia total atenuada son similares, pero no idénticos, a los espectros de absorción ordinarios. En general, se observan los mismos picos pero sus intensidades relativas son distintas. Una de las mayores ventajas es que con una mínima preparación, se pueden obtener fácilmente los espectros de absorción de una gran variedad de tipo de muestras. En la tabla 1 se observan la diversidad de grupos funcionales orgánicos e inorgánicos que adsorben en el infrarrojo medio (MIR).

Tabla 1. Correlación grupos funcionales en MIR





Fuente: SKOOG, D. Principios de análisis instrumental. Quinta edición, Mc Graw Hill, 2001, Cap. 17, p. 442 - 443.

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) acoplado con reflexión total atenuada (ATR), tiene varias ventajas sobre el método estándar ASTM D664-09, por ejemplo el casi nulo pretratamiento de la muestra, es fácilmente aplicable, el bajo costo operacional, disminución de contaminación por reactivos nocivos y la rapidez del análisis. Los datos obtenidos por técnicas espectroscópicas son procesados para obtener la información útil de una manera rápida, para ello se utilizan los métodos quimiométricos, entre ellos uno de los más utilizados por sus ventajas y buenos resultados es la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R). Para la selección de las variables a introducción en esta regresión se han diseñado algoritmos, los cuales realizan

la combinación de las variables iniciales, para obtener un modelo con el menor valor de RMSEP.

En la actualidad el crudo pesado tiene un valor económico y social agregado, por tal motivo el estudio de la composición química, cantidad de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos (SARA), además del contenido elemental (hidrogeno, azufre, oxígeno, carbono y nitrógeno), y sus propiedades fisicoquímicas como la densidad, viscosidad, residuo de carbono, son retos analíticos para los investigadores.

Los experimentos para determinar cualquiera de las propiedades de una muestra es tedioso, gasto de reactivos, consume mucho tiempo, y el valor económico puede ser elevado, por tal motivo surgió la quimiometría como una herramienta útil para procesar los datos instrumentales obtenidos de una manera rápida. La espectroscopía infrarroja MIR es de gran utilidad, debido a que en esta zona aparece la información de grupos funcionales puntuales que se relacionan con las características estructurales de la muestra. Para muestras oscuras y viscosas es necesario acoplar la reflexión total atenuada ATR a la espectroscopia infrarroja y de esta manera obtener espectros con mejor resolución en sus bandas.⁴⁵

2.4 QUIMIOMETRIA

2.4.1 Conceptos generales

La quimiometría trata, específicamente, de todos aquellos procesos que transforman señales analíticas y datos más o menos complejos en información. La quimiometría es la aplicación de métodos matemáticos y estadísticos así como de los principios de la buena ciencia de la medida para extraer de forma eficiente información útil de datos químicos. Por todo ello, la quimiometría se sitúa en un campo interdisciplinar.

En las áreas de química orgánica, farmacología y otras, existe un gran interés en establecer relaciones entre la estructura de los compuestos sintetizados, sus características espectrales y su reactividad química o actividad farmacológica. Este es un campo muy activo que frecuentemente se generaliza con el nombre de QSAR, *Quantitative Structure Activity Relationships*.

2.4.1.1 Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo directo.

Cuando se utiliza una técnica instrumental para el análisis cuantitativo, lo más común es obtener un modelo matemático univariante (calibración univariante), es decir obtener una recta de calibración y de esta manera con solo la medida instrumental (Absorbancia, área de un pico cromatográfico, etc.), se obtiene una propiedad. Por otro lado, en la calibración multivariante a partir de múltiples medidas instrumentales se obtiene la propiedad de interés. Las diferencias que existen entre la calibración univariante y multivariante, es que en esta última se puede cuantificar una propiedad en presencia de interferencias, además detecta muestras que son muy diferentes en la predicción.

La ventaja de la calibración multivariante es una fácil, rápida y/o económica de obtener (por ejemplo, el espectro en el infrarrojo medio) y otra complicada de obtener, cara o que requiere excesivo tiempo (por ejemplo, el número de octano de una gasolina o el contenido de proteína de un pienso). El objetivo es predecir la propiedad difícil a partir de la medida fácil. La principal ventaja de la calibración multivariante frente a la univariante es que no requiere medidas instrumentales selectivas. La muestra puede contener, junto con el analito, otros componentes que contribuyen a la señal de forma no constante.

Ecuación de la calibración por mínimos cuadrados, modelo directo aplica la ley de Lambert-Beer en calibración univariante. (Ecuación 6)

$$r = Sc + e \quad (6)$$

Esta ecuación sencilla se puede visualizar como una ecuación entre matrices en el caso de una calibración multivariante, en este caso, donde r es el espectro de la muestra problema o mezcla en forma de matriz, S es la matriz conformada por los espectros de cada una de las muestras, c es la matriz a obtener donde se arroja toda la información deseada, e es el término de falta de ajuste. Esta ecuación se soluciona por mínimos cuadrados clásicos. Se escogen un número mayor de longitudes de onda de las necesarias para garantizar que no haya interferencias como de ruido entre otras. La selección de las longitudes de onda se realiza donde esta la información útil y las interferencias sean mínimas de esta manera se reduce el número de variables.

2.4.1.2 Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo inverso.

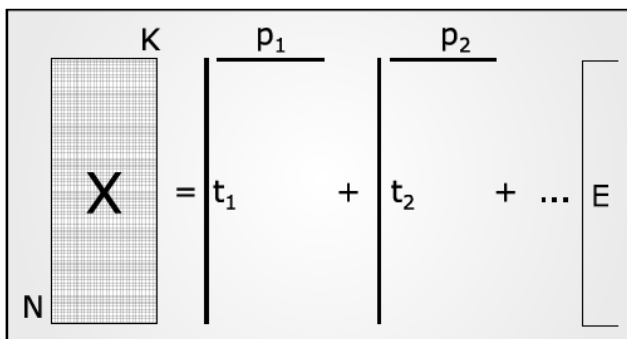
En el modelo inverso que es el más utilizado para la calibración multivariante solo se necesita la concentración del analito de interés para realizar el modelo y predecir la propiedad necesaria a partir del espectro de la muestra, mientras en el modelo directo se requiere toda la información composicional de las muestras para predecir el mismo valor. La ecuación (7) es una forma univariante del modelo inverso.

$$S = b_0 + b_1r_1 \quad (7)$$

La ecuación (8) es la forma multivariante del modelo inverso.

$$S = b_0 + b_1r_1 + b_2r_2 + b_3r_3 \dots b_nr_n \quad (8)$$

Figura 11. Descomposición de la matriz X en N filas y K columnas, en vectores de (t) scores y (p) loadings y una matriz de error E



Para calcular los coeficientes b, se pueden utilizar diferentes métodos como regresión lineal múltiple (MLR), regresión sobre componentes principales (PCR) (Figura 11), y la regresión por mínimos cuadrados parciales PLSR.

En MLR se reemplazan los valores de r y el valor de la propiedad, para cada valor de r por lo tanto se necesita el mismo número de muestras de calibración para hallar todos los coeficientes, por lo tanto se necesitaría un número muy grande de muestras. Por lo tanto la selección previa de las zonas es muy importante.

PCR realiza un combinación lineal entre las variables de todas las muestras para buscar la similitud, mientras PLSR realiza la regresión utilizando la propiedad a predecir y de esta manera ajusta mucho mejor la curva de calibración.⁴⁶

2.4.2 Técnicas de pretratamiento de los datos

Antes de iniciar con el software (Unscrambler 10.2)⁴⁷ que nos ayudara a obtener el modelo final, se deben analizar las condiciones de adquisición de los espectros. Para ello se analiza la resolución, el número de scans entre otras variables programables en el equipo. Además se debe realizar un pretratamiento de los datos obtenidos para que todos los espectros estén

dentro de los mismos límites y parámetros tanto para las muestras de calibración y predicción.

Los métodos de pretratamiento no deben seguir un orden y se pueden utilizar los necesarios hasta obtener el mejor modelo quimiométrico.

Promedio scans: Es el número de espectros promedio que se realizan en cierta unidad de tiempo para disminuir el ruido.

Suavizado espectral: Cuando en el espectro se observa una cantidad de ruido no deseado se aplica este método. Utiliza el Savitzky-golay, Adjacent-Averaging, Percentile Filter, FFT Filter entre otros filtros.

Corrección de la línea base: Es poner una línea cero en el mínimo (Modo Absorbancia) o máximo (Modo Transmitancia) y de esta manera corregir todo el espectro. Este método es casi una obligación realizarlo a menos que se utilice el método de las derivadas.

Derivación: Este método elimina las regiones constantes, acentúa las curvaturas de cada pico haciéndolo negativo o positivo según su pendiente. Ayuda a visualizar las bandas pero aumenta el ruido. Los métodos más utilizados son moving averaged segment convolution y el Savitzky-golay.

Normalización: Se utiliza para que todos los datos de un espectro se encuentren en la misma escala. Existen múltiples modos de normalización entre los cuales se encuentran:

Normalización (0,1), Transferencia $N(0,1)$, dividida por el máximo, dividido por el mínimo, dividida por la media, dividida por la mediana, dividida por la desviación estándar, dividida por la norma y dividida por el modo.⁴⁸

Las técnicas de pretratamiento descritas anteriormente se escogen según la utilidad dependiendo de los resultados del modelo y deben utilizarse las mismas técnicas, en el mismo orden en todos espectros que se adquieran.

2.4.3 Construcción de modelos de calibración multivariante

El objetivo de un modelo de este tipo es la predicción de una propiedad (TAN para este trabajo) de una manera fácil, confiable y en poco tiempo en comparación de la técnica estándar utilizada para predecir tal propiedad.

La norma ASTM E1655-05 (Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis) indica la manera de cómo realizar un modelo de este tipo. Los factores a tener en cuenta son:

Selección de las muestras de calibración. Se deben tener muestras que abarquen todo el rango de la propiedad física o química a predecir, es decir con valores pequeños, medios, grandes e intermedios. Con ello se obtiene un modelo capaz de predecir cualquier tipo de muestra por interpolación.

Adquisición de los espectros de infrarrojo. Inicialmente se analizan las condiciones del equipo para obtener espectros de infrarrojo con una relación señal/ruido alta y con una excelente resolución de los picos. Las condiciones deben ser las mismas para las muestras de calibración, validación y predicción.

Pretratamiento de los datos. Se realiza con diferentes programas en el mercado y es necesario para que todos los espectros queden sin fluctuaciones en la línea base y todos sus picos tengan el mismo peso en el instante de escoger cierta región del espectro.

Calculo del modelo quimiométrico. Se realizan cálculos matriciales por parte del programa para llegar a un modelo que mejor ajuste los datos de referencia y los predichos. Esto se concluye con estadística utilizando el R cuadrado y el RMSEP como parámetros de selección.

Validación del modelo quimiométrico. Las muestras utilizadas en este proceso deben conservar las mismas características de las muestras de calibración, es decir estar en el rango utilizado para desarrollar el modelo, de lo contrario el valor predicho no es confiable. Se comparan los valores reales a los predichos y se establece si el modelo es bueno en todo el rango de trabajo.

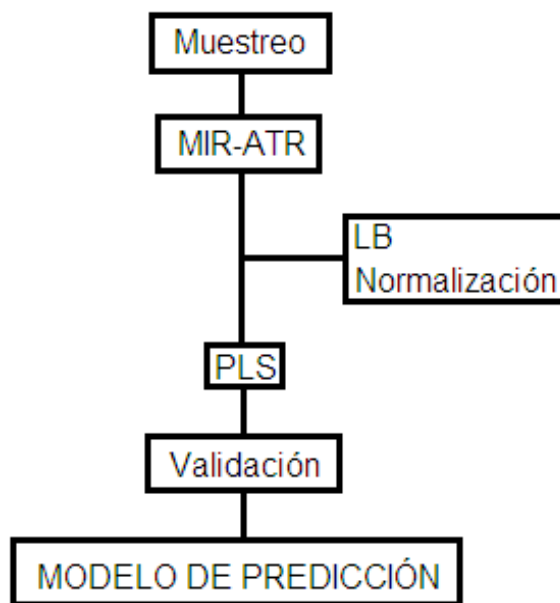
Predicción de muestras desconocidas. En este paso ya se ha comprobado que el modelo es confiable para medir la propiedad de interés, por lo tanto se insertan muestras desconocidas al modelo con el fin de obtener un valor rápido y confiable.⁴⁹

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 CALIBRACIÓN MULTIVARIANTE

En la figura 12, se puede observar el procedimiento general que se realizó para la calibración del modelo multivariable PLS para la predicción del Número Total de ácidos (TAN).

Figura 12. Diagrama de calibración del modelo PLS



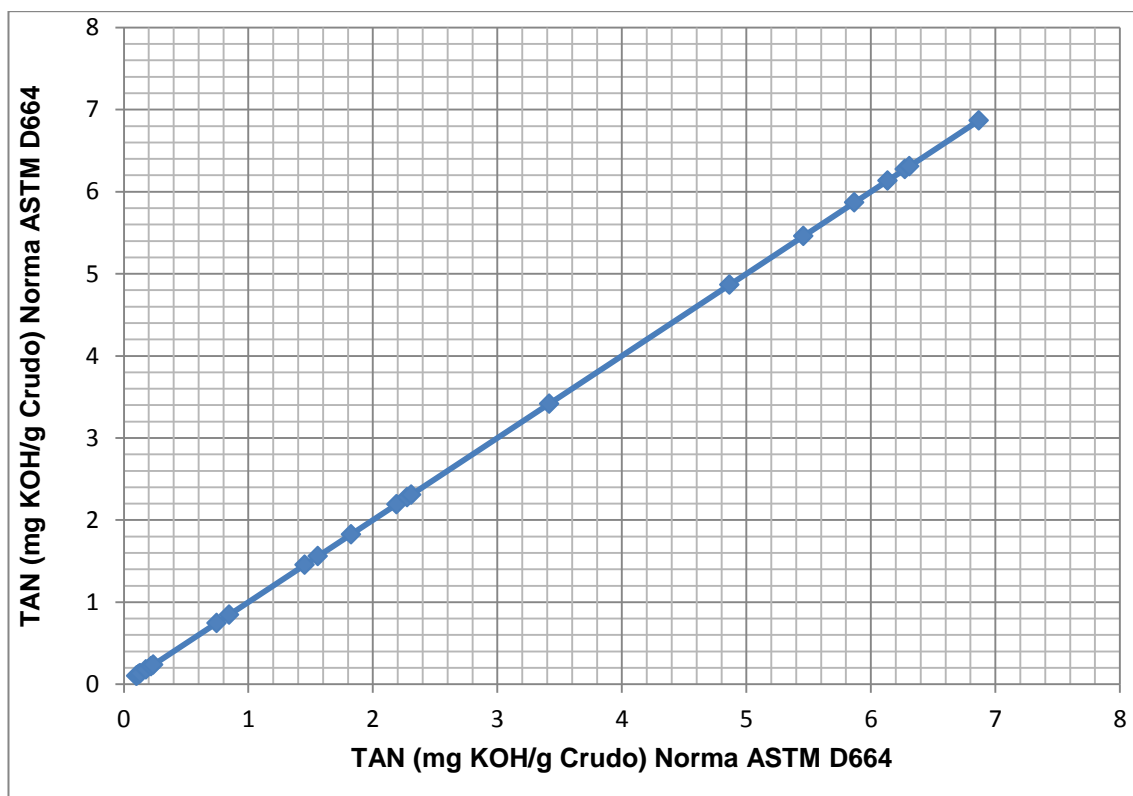
3.1.1 Muestras

Las muestras utilizadas para realizar el modelo de calibración multivariante fueron suministradas por el instituto colombiano del petróleo (ICP). El valor entregado de cada muestra fue obtenido mediante una titulación potenciométrica siguiendo la norma de la ASTM D664. (Tabla 2)

Tabla 2. TAN de referencia (ASTM D664). Muestras de calibración

Muestra	TAN (mg KOH/ g crudo)	Muestra	TAN (mg KOH/g crudo)
1.	0,100	13.	1,826
2.	0,105	14.	2,191
3.	0,119	15.	2,275
4.	0,124	16.	2,308
5.	0,132	17.	3,416
6.	0,177	18.	4,865
7.	0,219	19.	5,458
8.	0,237	20.	5,868
9.	0,745	21.	6,134
10.	0,846	22.	6,272
11.	1,452	23.	6,310
12.	1,558	24.	6,866

Figura 13. Curva teórica de las muestras de calibración (Norma ASTM D664)



En la figura 13, se puede observar la distribución de valores de TAN que va desde 0,1 a 6,866 mg KOH/g crudo. Se trabajó con 24 muestras, con un amplio rango de valores de TAN, desde crudos poco ácidos (0,1 mg KOH/ g crudo) hasta uno de los crudos más ácidos en Colombia, el crudo Jazmín (6,866 mg KOH / g Crudo). En el intermedio de la curva se observa una buena distribución de las muestras.

3.1.2 Espectroscopía MIR-ATR

3.1.2.1 Instrumentación

El modelo quimiométrico se elaboró utilizando como técnica instrumental el FT - IR acoplado a ATR. El equipo es un TENSOR 27 BRUKER, la celda de ATR de platino marca BRUKER. La señal se propaga a través de diamante, la cantidad de muestra para la toma del espectro es mínima a diferencia de la celda de SeZn. (Figura 14)

Figura 14. TENSOR 27 BRUKER



3.1.2.2 Adquisición de los espectros MIR-ATR

Los espectros fueron tomados en el laboratorio de instrumental de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Cada espectro fue el resultado de las siguientes condiciones: Aperture setting de 12 mm, Scanner velocity de 10 KHZ, resolución de 4 cm^{-1} , 64 barridos en un tiempo 64 segundos, rango de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ y modo Transmitancia y single channel, se utilizaron estas condiciones debido que fueron las que mostraron las más alta relación señal/ruido.

3.1.3 Procesamiento de datos

Los datos espectroscópicos fueron analizados por el software Origin Pro 8 y Unscrambler 10.2. Los datos fueron sujetos a un pretratamiento el cual se describe a continuación.

Para cada muestra se realizó el promedio de tres espectros, y se obtuvo un espectro promedio en modo transmitancia. Luego cada espectro se convirtió a absorbancia. Se inició con 1866 variables, es decir cada espectro contaba con 1866 valores de absorbancia y sus respectivos números de onda.

Se escogieron las zonas del espectro donde existían señales de grupos funcionales, las demás zonas se descartaron, ya que no aportaron nada al modelo y son constantes para todos los espectros. Los intervalos con señales fueron: $3176 - 2551\text{ cm}^{-1}$ y $1828 - 680\text{ cm}^{-1}$. En este punto se contaba con 921 variables.

Se realizó la línea base para todos los espectros, para ello se utilizó el programa Origin Pro 8. Los pasos fueron los siguientes: Se ingresó a análisis, espectroscopia, línea base. Se utilizó el método de los rectángulos, con dos rectas de conexión tipo línea. Los rectángulos se ubicaron en $3120-2502\text{ cm}^{-1}$ y $1995-680\text{ cm}^{-1}$.

Luego de trazar la línea base, en ciertas zonas de los espectros se observaron señales con valores negativos. Estas variables se eliminaron, que ya pueden afectar en el momento de realizarse la normalización. Las zonas obtenidas finalmente son las siguientes: 3120 – 2567 cm⁻¹ y 1816 – 680 cm⁻¹. Se obtuvieron 878 variables.

Posteriormente, los datos obtenidos fueron sometidos a normalización de varios tipos con el fin de obtener las mejores condiciones para el cálculo del modelo predictivo, los modos de normalización utilizados fueron los siguientes: A) Con solo línea base, B) Normalización de (0,1), C) Traslado de N(0,1), D) Dividido por el máximo, E) Dividido por la media, F) Dividido por la mediana, G) Dividido por la desviación estándar y H) Dividido por la norma.

3.1.4 Calculo del modelo quimiométrico

Para todos los tipos de normalización se mantuvieron constantes las siguientes condiciones en el momento de realizar los diferentes PLS: Centrar los datos a la media, identificar outliers, algoritmo niplas y validación cruzada (full). Además se varió el número de factores para determinar en qué punto se hacía menor y constante el valor de la raíz cuadrada media del error de calibración RMSEC y la raíz cuadrada media del error de predicción o de validación cruzada RMSEP o RMSECV. A continuación se observan las ecuaciones (9) y (10);

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i, real} - y_{i, predicho})^2}{n - 1}}$$

(9)

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_{i, real} - y_{i, predicho})^2}{m - 1}}$$

(10)

Donde n y m representan el número de muestras utilizadas para realizar la predicción y validación del modelo. El y_i predicho y real es la propiedad (TAN).

Se graficó la regresión de los coeficientes de peso vs número de onda. Con esta gráfica se buscó obtener las señales de mayor aporte para el modelo, es decir las zonas del espectro que están más correlacionadas con la variable respuesta (TAN) y así reducir el número de variables (878).

Finalmente se realizaron múltiples modelos con diferentes tipos de normalización, de factores, de número de variables (878, 527, 322 y 20) y al final se escogió el que presentó menor valor de RMSECV.

3.2 REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ

3.2.1 Reactivos

Etanol absoluto (MERCK), 2-Metilimidazol (ALDRICH) y Crudo Teca-Nare, fecha de muestreo 04/03/2008 y suministrado por el instituto colombiano del petróleo (ICP).

Para lograr la reducción de la acidez se utilizó una solución etanólica de 2-metilimidazol, la cual interacciona con el crudo mediante agitación mecánica y finalmente se separan en dos fases y obtener el crudo desacidificado. Se realizó un diseño de experimentos para determinar las mejores condiciones que llevarán a la máxima reducción de la acidez del crudo tecanare.

3.2.2 Variables del diseño de experimento

Se estudiaron tres factores que posiblemente influyen sobre la remoción ácida. La relación entre crudo y reactivos en gramos, la relación entre reactivos (2-metilimidazol y Etanol) en %(p/v) y el tiempo de agitación en minutos.

Se escogieron valores mínimos, intermedios y máximos en la ejecución del diseño de experimentos. Con el fin de abarcar todo el espacio de análisis. Se utilizó 2³ réplicas al centro. Para obtener un total de 27 experimentos incluyendo los triplicados de cada ensayo. (Tabla 3)

Tabla 3. Variables y niveles del diseño de experimento

Variables	-1	0	1
Relación. Crudo : Reactivos (g)	1 :0,2	1:0,6	1:1
Relación. Reactivos 2-metilimidazol : Etanol %(p/v)	10	15	20
Tiempo (min)	3	6	9

En la tabla 4 se resume cada combinación de variables que se realizó. El diseño fue obtenido utilizando el programa Statgraphisc centurión XV con las condiciones 2³ con replicas al centro.

Tabla 4. Matriz de diseño de experimentos. 2³ x 3 con punto medio

Experimento	Crudo : Reactivos	2-metilimidazol : Etanol	Tiempo
1.	-1	-1	-1
2.	-1	-1	1
3.	-1	1	-1
4.	-1	1	1
5.	0	0	0
6.	1	-1	-1
7.	1	-1	1
8.	1	1	-1
9.	1	1	1

3.2.3 Procedimiento para la reducción de la acidez

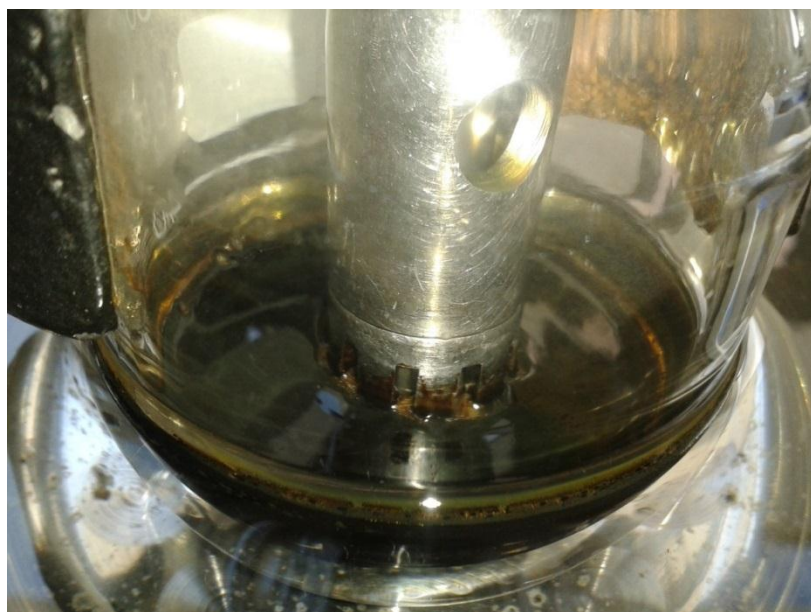
Equipos: Agitador mecánico Ultra turrax T25 marca JANKE & KUNKEL, centrifuga HERAEUS LABOFUGE 200, horno BINDER con una temperatura máxima de 200°C, Balanza pionner marca OHAUS masa máxima de 210g y 0.001g de incertidumbre.

Preparación de la muestra. Se preparó la solución en un balón aforado y luego se agregó esta solución a la masa de crudo previamente pesado en un frasco.

Calentamiento. El calentamiento se realizó a 60°C durante 30 minutos para homogenizar la muestra a una misma temperatura, además para que la viscosidad del crudo disminuya, y lograr un mejor contacto entre el crudo y la solución.

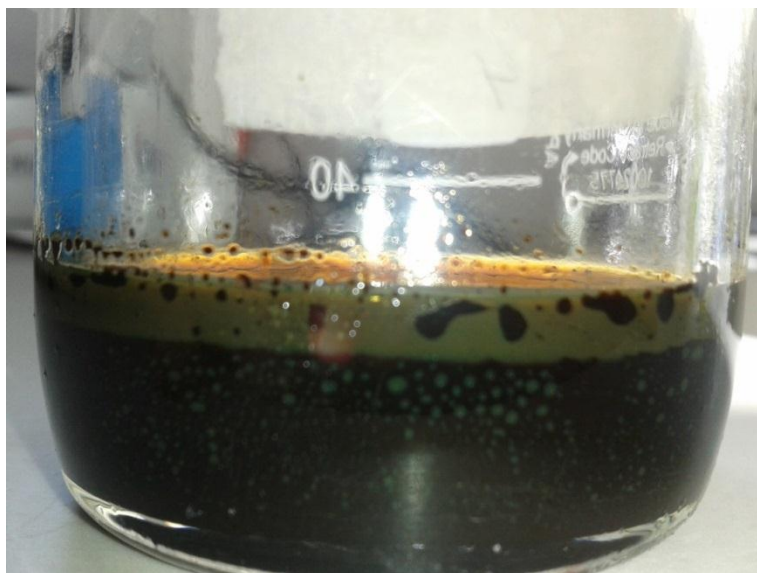
Agitación. Como se observa en la figura 15, se realizó con el Ultra turrax a 9500 rpm, de esta manera el contacto entre los componentes es elevado y en pocos minutos, en comparación con otras técnicas de agitación como la agitación utilizando agitador magnético.

Figura 15. Agitación con el ultra turrax



Separación de fases (Centrífuga). En la figura 16 se observa la separación de las fases del crudo desacidificado y la solución que contiene los ácidos nafténicos. Una parte de la solución se puede separar después de realizar la agitación, pero una cantidad de solución es difícil de separar por decantación porque tomaría un largo periodo de tiempo y quizás no se separaría completamente, por tal motivo se recurre a la utilización de una centrifuga que acelera este proceso. Las condiciones fueron a 5300 rpm por 30 minutos de agitación.

Figura 16. Separación de las fases luego de realizar la agitación

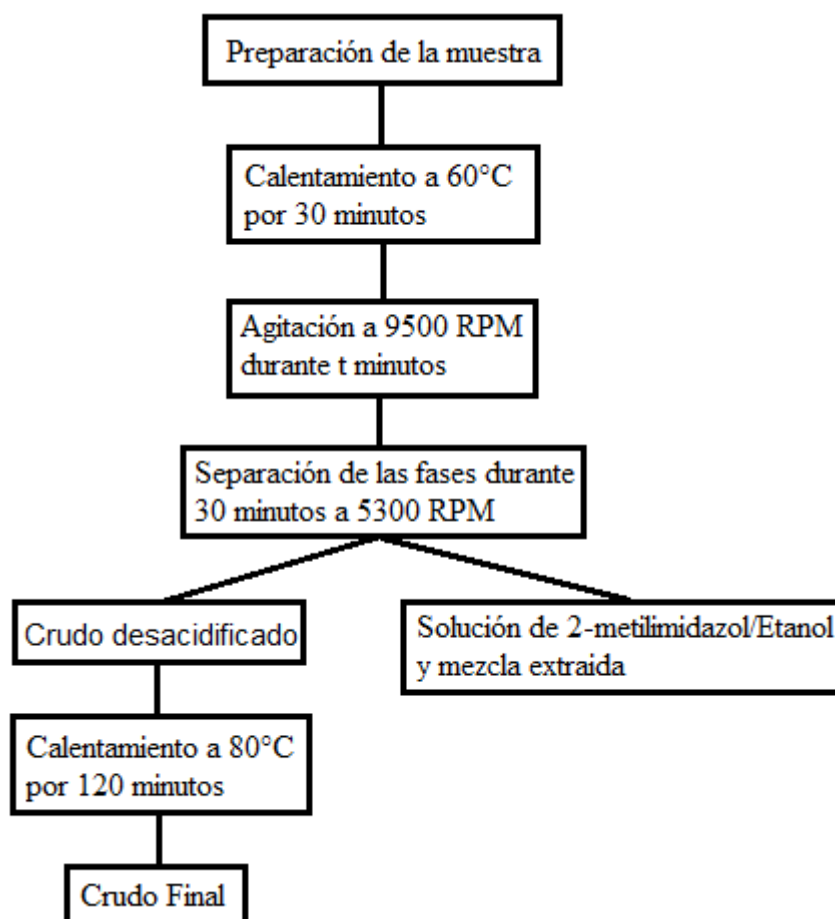


Calentamiento. El calentamiento del crudo desacidificado se realizó para eliminar restos de etanol que se observaron en el espectro de infrarrojo, los cuales afectan en la predicción del TAN por el modelo quimiométrico. El crudo se calentó a 80°C debido a que el etanol alcanza su punto de ebullición a 78°C, este calentamiento se realizó por 120 minutos.

Muestra final de crudo desacidificado y libre de solución. El crudo desacidificado se almacena en un frasco, para la posterior adquisición y

análisis de los espectros de infrarrojo. En la figura 17. Se observa el procedimiento general de remoción de la acidez.

Figura 17. Diagrama de flujo del procedimiento de reducción de la acidez del crudo tecanare



3.2.4 Procedimiento para la predicción del TAN

Luego de obtener el crudo tecanare desacidificado y libre de solución, el siguiente paso fue medir su acidez, para ello se recurrió al modelo quimiométrico antes elaborado. Los pasos fueron los siguientes. 1) La muestra de crudo final fue pasada por el equipo FT – IR acoplado a ATR en repetidas ocasiones, se hizo de esta manera para determinar la repetibilidad de las

medidas. Las condiciones del equipo fueron las mismas utilizadas para la calibración del modelo. 2) A cada espectro obtenido se le realizó el mismo pretratamiento, utilizado para las muestras de calibración del modelo (línea base, tipo de normalización, número de factores y variables). 3) Los datos obtenidos de cada espectro se introdujeron en el PLS previamente elaborado y se obtuvo la predicción de la medida TAN. Se calculó el porcentaje de reducción del número total de ácidos (TAN).

3.2.5 Análisis de variables

Con los resultados obtenidos de % remoción se analizó el comportamiento de las variables; crudo: reactivos, 2-metilimidazol: etanol y el tiempo para ello se utilizara el software statgraphics centurión.⁵⁰

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 MODELO PLS

Con el algoritmo de regresión PLS, y con la ayuda del programa de análisis multivariado THE UNSCRAMBLER versión 10.2 (CAMO), se buscó diseñar un modelo de predicción del valor del TAN de las muestras obtenidas después de realizar la extracción. Para que el modelo fuera útil se buscó obtener valores de RMSECV pequeños, debido a que el valor del error se encuentra en las mismas unidades de la medida a predecir. Otro punto a tener en cuenta es la comparación del valor real con el predicho por el modelo.

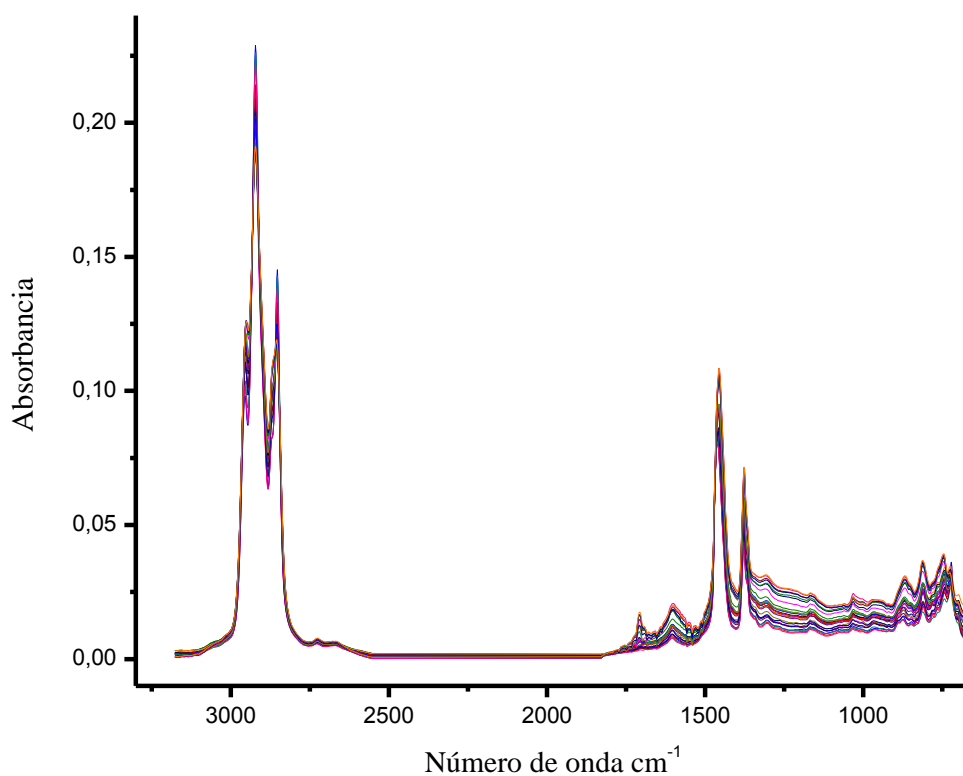
El valor de RMSECV puede variar por diferentes motivos, por ejemplo en el pretratamiento de los datos, el tipo de variables que se escogen, el número de factores y el modo de normalización. Además este tipo de modelos tienen un error incluido antes de iniciar todo el proceso, debido que los datos utilizados en la calibración del modelo fueron obtenidos mediante otra técnica instrumental. En este caso una titulación potenciométrica.

4.1.1 Análisis infrarrojo de los espectros obtenidos

En la figura 18 se muestran los 24 espectros de infrarrojo que se utilizaron para la calibración del modelo quimiométrico sin ningún pretratamiento. En 2922 y 2853 cm^{-1} se presentan las tensiones simétricas y asimétricas de los grupos CH_2 y CH_3 son las bandas de mayor intensidad del espectro infrarrojo. La banda de 1706 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del $\text{C} = \text{O}$ del ácido carboxílico. La banda en 1602 cm^{-1} indica la presencia de anillos aromáticos. Las bandas en 1456 y 1376 cm^{-1} corresponden a torsiones de tijera (simétrica y asimétrica) de grupo CH_2 son las segundas más intensas del espectro.

Las bandas poco intensas en la región de 1300 a 700 cm^{-1} difícilmente se pueden asignar de manera específica, pero en general se deben a bandas de deformación de C-H aromático, además de grupos CH_3 , CH_2 y CH , por lo que se concluye que la naturaleza de esta muestra es a base de C, H, O. En 722 cm^{-1} aparece una señal, por tal motivo se piensa que la cadena alquil está constituida por más de 4 grupos metilénicos.

Figura 18. Espectro de infrarrojo de crudos con diferente valor de TAN



4.1.2 Desarrollo del modelo PLS

Se inició realizando un modelo con 878 variables, modificando el modo de normalización y el número de factores. Se utilizaron 26 muestras y las variables utilizadas están en los intervalos $3120 - 2567 \text{ cm}^{-1}$ y $1816 - 680 \text{ cm}^{-1}$. En las tablas 5 y 6 se observa el cambio en el valor de los errores debido a la modificación del factor. En la figura 19 se observan los cambios de los errores de calibración y validación a medida que aumenta el factor.

Figura 19. Gráfica de los errores RMSEC (Azul) y RMSECV (Rojo) cálculos en función de los factores

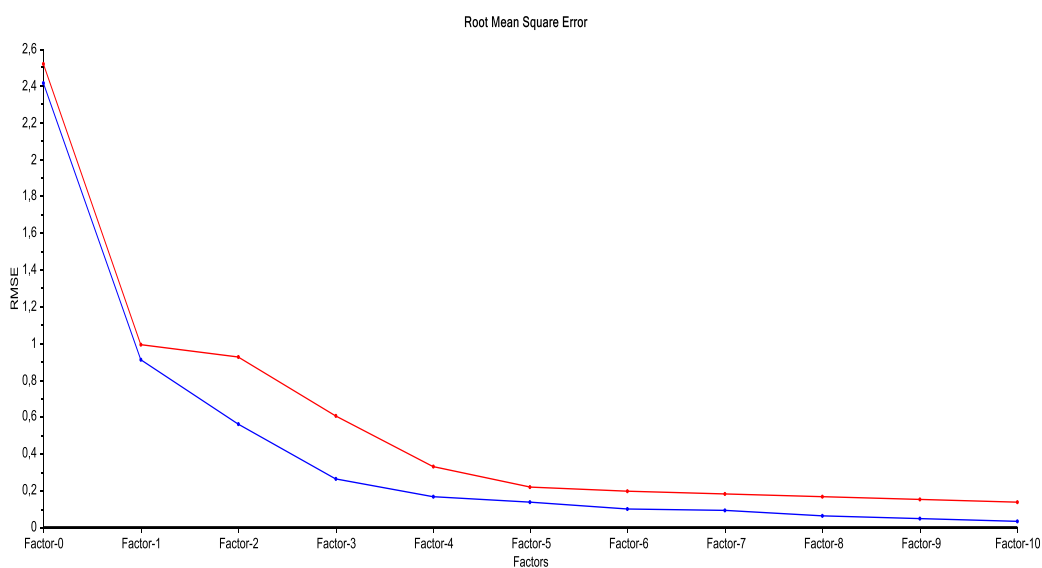


Tabla 5. Utilizando 878 variables, modificando el modo de normalización y con factor de 7

Tipo de normalización	Error (mg KOH/g crudo)	Valor	R²	Correlación
A	RMSEC	0,134	0,997	0,998
	RMSECV	0,318	0,983	0,991
B	RMSEC	0,150	0,996	0,998
	RMSECV	0,456	0,966	0,981
C	RMSEC	0,123	0,997	0,998
	RMSECV	0,312	0,984	0,991
D	RMSEC	0,121	0,997	0,998
	RMSECV	0,283	0,987	0,993
E	RMSEC	0,150	0,996	0,998
	RMSECV	0,325	0,982	0,990
F	RMSEC	0,241	0,989	0,995
	RMSECV	0,567	0,947	0,971
G	RMSEC	0,121	0,997	0,998
	RMSECV	0,286	0,987	0,993
H	RMSEC	0,118	0,997	0,999
	RMSECV	0,269	0,988	0,994

Tabla 6. Utilizando 878 variables, modificando el modo de normalización y con factor de 8

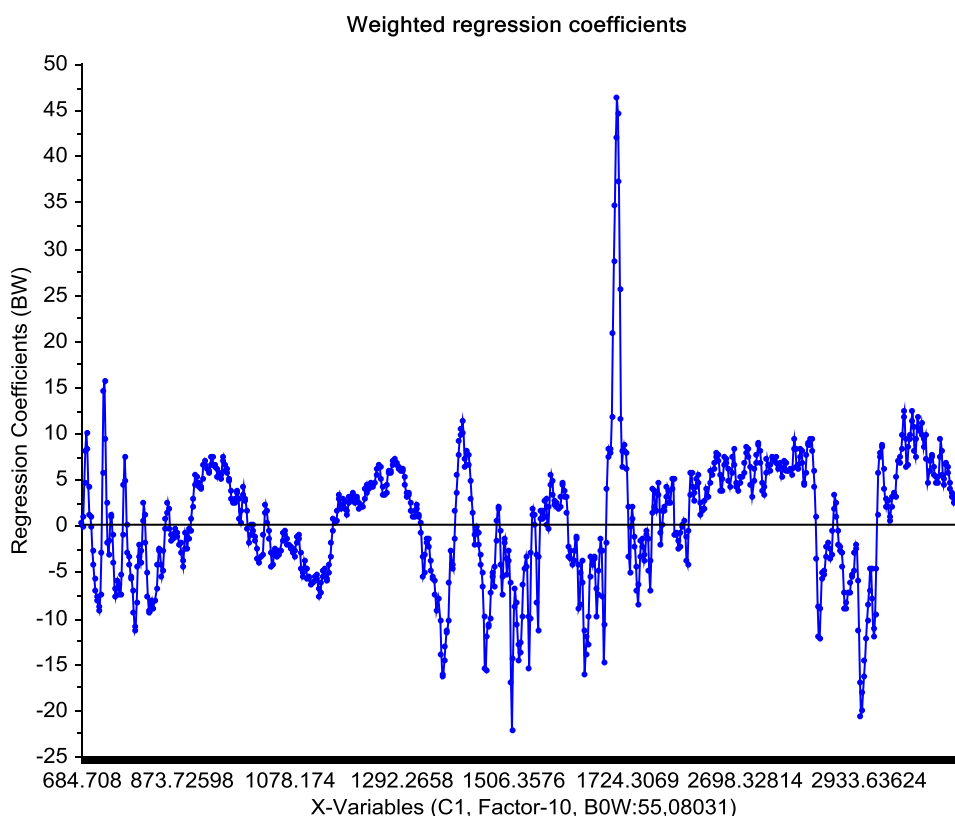
Tipo de normalización	Error (mg KOH/g crudo)	Valor	R ²	Correlación
A	RMSEC	0,099	0,998	0,999
	RMSECV	0,278	0,987	0,993
B	RMSEC	0,100	0,998	0,999
	RMSECV	0,367	0,978	0,988
C	RMSEC	0,090	0,998	0,999
	RMSECV	0,239	0,990	0,995
D	RMSEC	0,089	0,998	0,999
	RMSECV	0,245	0,990	0,995
E	RMSEC	0,110	0,998	0,999
	RMSECV	0,342	0,980	0,989
F	RMSEC	0,169	0,995	0,997
	RMSECV	0,555	0,949	0,973
G	RMSEC	0,087	0,998	0,999
	RMSECV	0,244	0,990	0,995
H	RMSEC	0,087	0,998	0,999
	RMSECV	0,231	0,991	0,995

Al analizar las tablas 5 y 6 se pueden concluir dos cosas; que al aumentar el número de factores y utilizando el tipo de normalización dividido por la norma se reduce el valor del RMSECV, es decir el error en el valor de la predicción.

4.1.2.1 Selección de las variables y número de factores

Se obtuvo una gráfica de número de onda vs coeficientes de peso. La figura 20 fue obtenida de uno de los modelos anteriormente realizados y que guardan el mismo comportamiento al variar el modo de normalización y el número de factores. En esta gráfica se puede analizar las zonas del espectro donde existe mayor correlación de cada variable con el valor del TAN.

Figura 20. Número de onda vs coeficientes de peso



Luego de observar detenidamente la figura 20 se logró concluir que existen tres zonas del espectro donde existe mayor correlación de la señal con la propiedad a predecir. Estas zonas se escogen de acuerdo a un cambio importante en la intensidad de la señal obtenida. El pico cercano a 1700 cm^{-1} presenta la mayor relación con el TAN y efectivamente se trata del pico del ácido carboxílico pero no es la única señal que presenta una variabilidad notable.

Se escogieron tres zonas del espectro donde se detectó mayor variabilidad y de esta manera reducir el número de variables.

Modelo con 527 variables, modificando su modo de normalización y a la vez la influencia del número de factores. Utilizando 26 muestras. Intervalo (2997-2831; 1814-1298; 1020-692 cm^{-1}). Tres zonas del intervalo inicial. En las tablas 7 y 8 se observan los resultados.

Tabla 7. Modelos con 527 variables, 7 factores y diferentes modos de normalización

Tipo de normalización	Error (mg KOH/g crudo)	Valor	R ²	Correlación
A	RMSEC	0,145	0,996	0,998
	RMSECV	0,324	0,983	0,990
B	RMSEC	0,125	0,997	0,998
	RMSECV	0,330	0,982	0,990
C	RMSEC	0,118	0,997	0,999
	RMSECV	0,284	0,987	0,993
D	RMSEC	0,131	0,997	0,998
	RMSECV	0,267	0,988	0,994
E	RMSEC	0,153	0,996	0,998
	RMSECV	0,326	0,982	0,990
F	RMSEC	0,170	0,995	0,997
	RMSECV	0,373	0,977	0,988
G	RMSEC	0,129	0,997	0,998
	RMSECV	0,277	0,987	0,993
H	RMSEC	0,129	0,997	0,998
	RMSECV	0,281	0,987	0,993

Tabla 8. Modelos con 527 variables, 8 factores y diferentes modos de normalización

Tipo de normalización	Error (mg KOH/g crudo)	Valor	R ²	Correlación
A	RMSEC	0,117	0,997	0,999
	RMSECV	0,266	0,988	0,994
B	RMSEC	0,098	0,998	0,999
	RMSECV	0,253	0,989	0,994
C	RMSEC	0,103	0,998	0,999
	RMSECV	0,234	0,991	0,995
D	RMSEC	0,107	0,998	0,999
	RMSECV	0,233	0,991	0,995
E	RMSEC	0,126	0,997	0,998
	RMSECV	0,299	0,985	0,992
F	RMSEC	0,145	0,996	0,998
	RMSECV	0,363	0,978	0,988
G	RMSEC	0,107	0,998	0,999
	RMSECV	0,236	0,991	0,995
H	RMSEC	0,107	0,998	0,999
	RMSECV	0,234	0,991	0,995

Modelo con 322 variables, modificando su modo de normalización y a la vez la influencia del número de factores. Utilizando 26 muestras. Intervalo (2997-2831; 1733-1697; 1618-1396; 1020-871; 806-767 cm⁻¹). Cinco pequeñas zonas del intervalo inicial de 878 variables. En las tablas 9 y 10 se observan los resultados.

Tabla 9. Modelos con 322 variables, con 7 factores y diferentes modos de normalización

Tipo de normalización	Error (mg KOH/g crudo)	Valor	R²	Correlación
A	RMSEC	0,152	0,996	0,998
	RMSECV	0,325	0,983	0,991
B	RMSEC	0,155	0,996	0,998
	RMSECV	0,402	0,973	0,986
C	RMSEC	0,136	0,997	0,998
	RMSECV	0,308	0,984	0,992
D	RMSEC	0,143	0,996	0,998
	RMSECV	0,293	0,986	0,992
E	RMSEC	0,156	0,996	0,998
	RMSECV	0,325	0,983	0,991
F	RMSEC	0,137	0,997	0,998
	RMSECV	0,320	0,983	0,991
G	RMSEC	0,137	0,997	0,998
	RMSECV	0,274	0,988	0,993
H	RMSEC	0,134	0,997	0,998
	RMSECV	0,251	0,989	0,994

Tabla 10. Modelos con 322 variables, con 8 factores y diferentes modos de normalización

Tipo de normalización	Error (mg KOH/g crudo)	Valor	R ²	Correlación
A	RMSEC	0,121	0,997	0,999
	RMSECV	0,279	0,987	0,993
B	RMSEC	0,116	0,998	0,999
	RMSECV	0,403	0,973	0,986
C	RMSEC	0,114	0,998	0,999
	RMSECV	0,269	0,988	0,994
D	RMSEC	0,111	0,998	0,999
	RMSECV	0,249	0,990	0,994
E	RMSEC	0,120	0,997	0,999
	RMSECV	0,276	0,988	0,993
F	RMSEC	0,102	0,998	0,999
	RMSECV	0,313	0,984	0,991
G	RMSEC	0,113	0,998	0,999
	RMSECV	0,248	0,990	0,995
H	RMSEC	0,111	0,998	0,999
	RMSECV	0,245	0,990	0,995

Modelo con 20 variables, modificando su modo de normalización y a la vez la influencia del número de factores. Utilizando 26 muestras. Intervalo (1733-1697cm⁻¹). Esta región es la zona del pico del ácido carboxílico. Los resultados se muestran en las tablas 11 y 12.

Tabla 11. Modelos con 20 variables, 7 factores y diferentes modos de normalización

Tipo de normalización	Error (mg KOH/g crudo)	Valor	R²	Correlación
A	RMSEC	0,247	0,989	0,995
	RMSECV	0,420	0,971	0,984
B	RMSEC	0,651	0,925	0,962
	RMSECV	1,705	0,525	0,809
C	RMSEC	0,705	0,912	0,955
	RMSECV	1,974	0,363	0,769
D	RMSEC	0,585	0,939	0,969
	RMSECV	1,191	0,768	0,889
E	RMSEC	0,520	0,952	0,976
	RMSECV	1,032	0,826	0,912
F	RMSEC	0,529	0,950	0,975
	RMSECV	0,977	0,844	0,920
G	RMSEC	0,727	0,907	0,952
	RMSECV	1,884	0,420	0,776
H	RMSEC	0,503	0,955	0,977
	RMSECV	1,123	0,794	0,899

Tabla 12. Modelos con 20 variables, 8 factores y diferentes modos de normalización

Tipo de normalización	Error (mg KOH/g crudo)	Valor	R²	Correlación
A	RMSEC	0,206	0,992	0,996
	RMSECV	0,404	0,973	0,985
B	RMSEC	0,640	0,927	0,963
	RMSECV	2,082	0,291	0,749
C	RMSEC	0,692	0,915	0,957
	RMSECV	2,322	0,119	0,707
D	RMSEC	0,564	0,944	0,971
	RMSECV	1,504	0,630	0,848
E	RMSEC	0,507	0,954	0,977
	RMSECV	1,165	0,778	0,899
F	RMSEC	0,517	0,953	0,976
	RMSECV	1,154	0,782	0,895
G	RMSEC	0,689	0,916	0,957
	RMSECV	2,217	0,197	0,739
H	RMSEC	0,491	0,957	0,978
	RMSECV	1,163	0,779	0,894

En la tabla 13, se muestran los mejores resultados obtenidos utilizando diferentes intervalos y métodos de normalización.

Con base en la tabla 13, se observa que al disminuir el número de variables el valor de RMSECV aumenta, por lo tanto se escogió el modelo con 878 variables y 26 muestras para la calibración.

Tabla 13. Mejores modelos utilizando 878,527, 322 y 20 variables con diferentes modos de normalización

Número Variables y Tipo Normalización	Error (mg KOH/g crudo)	Valor	R²	Correlación
878 variables (Norma)	RMSEC	0,087	0,999	0,999
	RMSECV	0,231	0,991	0,995
527 variables (Máximo)	RMSEC	0,107	0,998	0,999
	RMSECV	0,233	0,991	0,995
322 variables (Norma)	RMSEC	0,111	0,998	0,999
	RMSECV	0,245	0,990	0,995
20 variables (Línea base)	RMSEC	0,247	0,989	0,995
	RMSECV	0,420	0,971	0,984

En el modelo realizado con 20 variables solo se escogió la banda del COOH ubicada alrededor de 1706 cm⁻¹. Al observar los errores de validación y predicción, se observa que son muy altos lo que refleja que la medida del TAN no solo está influenciada por el grupo carboxilo, además fenoles y compuestos inorgánicos también pueden sufrir reacción ácida. Por tal motivo, en las investigaciones de este tipo se prueban con diferentes zonas del espectro y se escogen las que arrojen un modelo con un alto poder predictivo.

4.1.2. 2 Exclusión de muestras

En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar la validación cruzada, que es un método para la validación del modelo, se observa que las muestras 9 y 19 son las que presentan una alta diferencia entre su valor de referencia y predicho, por lo tanto son muestras que se omiten junto a otras y se empieza a diseñar modelos con diferente número de muestras hasta obtener el modelo con menor valor de RMSECV. En la figura 21 se observa el comportamiento en la predicción.

Tabla 14. Comparación de los valores predichos y de referencia por el modelo

Muestra	Valor referencia mg KOH/g crudo	Valor predicho mg KOH/g crudo	Diferencia	Error del 10%
1.	0,100	0,3081	-0,2081	0,0100
2.	0,105	0,2302	-0,1252	0,0105
3.	0,119	0,4471	-0,3281	0,0119
4.	0,124	0,0060	0,1180	0,0124
5.	0,132	0,4369	-0,3049	0,0132
6.	0,177	0,0771	0,0999	0,0177
7.	0,219	0,1674	0,0516	0,0219
8.	0,237	0,1660	0,0410	0,0237
9.	0,241	-0.1723	0,4133	0,0241
10.	0,745	0,8219	-0,0769	0,0745
11.	0,846	0,8560	-0,0100	0,0846
12.	1,452	1,5402	-0,0882	0,1452
13.	1,558	1,7963	-0,2383	0,1558
14.	1,826	1,9705	-0,1445	0,1826
15.	2,191	2,0453	0,1457	0,2191
16.	2,275	2,488	0,0262	0,2750
17.	2,308	2,2352	0,0728	0,2308
18.	3,416	3,7961	-0,3801	0,3416
19.	3,896	3,3220	0,5740	0,3896
20.	4,865	4.5002	0,3648	0,4865
21.	5,458	5,5068	-0,0488	0,5458
22.	5,868	6,1966	-0,3286	0,5868
23.	6,134	6,2196	-0,0856	0,6134
24.	6,272	6,0313	0,2407	0,6272
25.	6,310	6,2492	0,0608	0,6310
26.	6,866	6,6974	01686	0,6866

De la tabla anterior se puede concluir que existen diferentes muestras que el valor predicho está por encima del 10% de error, por lo cual se decidió omitir algunas muestras y realizar modelos con diferentes números de muestras y factores. Manteniendo el mismo número de variables 878 y normalización dividido por la norma.

Figura 21. Muestras con su respectivo valor real y predicho de TAN

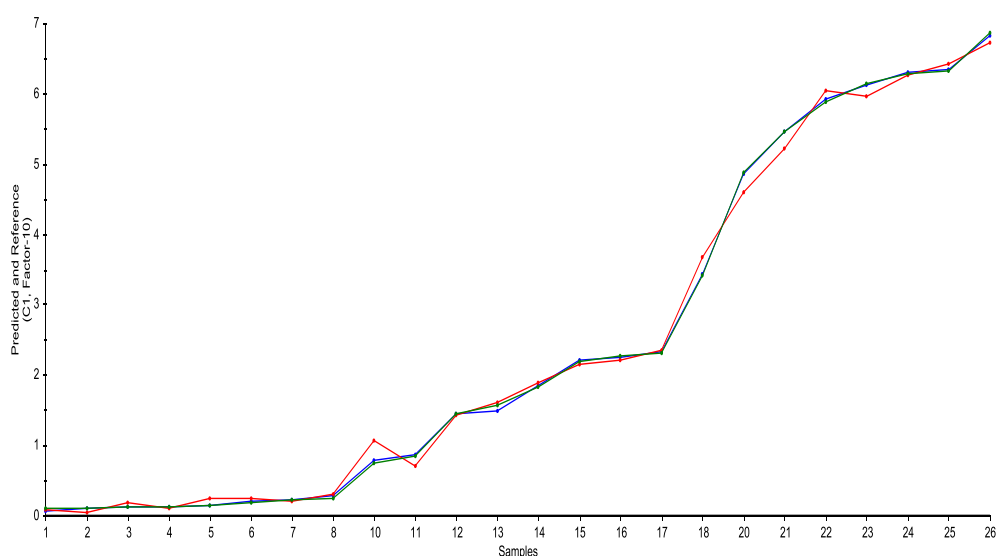


Tabla 15. Modelo con 26 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma

Factor 8	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,087	0,999	0,999
	RMSECV	0,231	0,991	0,995
Factor 10	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,046	0,999	0,999
	RMSECV	0,233	0,991	0,995

Tabla 16. Modelo con 24 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma

Factor 8	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,058	0,999	0,999
	RMSECV	0,162	0,996	0,998
Factor 10	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,027	0,999	0,999
	RMSECV	0,137	0,997	0,998

Tabla 17. Modelo con 22 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma

Factor 8	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,053	0,999	0,999
	RMSECV	0,166	0,996	0,998
Factor 10	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,034	0,999	0,999
	RMSECV	0,151	0,997	0,998

Tabla 18. Modelo con 21 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma

Factor 8	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,065	0,999	0,999
	RMSECV	0,292	0,986	0,992
Factor 10	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,033	0,999	0,999
	RMSECV	0,278	0,987	0,993

Tabla 19. Modelo con 17 muestras, 878 variables y modo de normalización dividido por la norma

Factor 8	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,032	0,999	0,999
	RMSECV	0,418	0,965	0,980
Factor 10	Error mg KOH/g crudo	Valor	R²	Correlación
	RMSEC	0,026	0,999	0,999
	RMSECV	0,442	0,960	0,978

4.1.2.3 Modelo PLS final

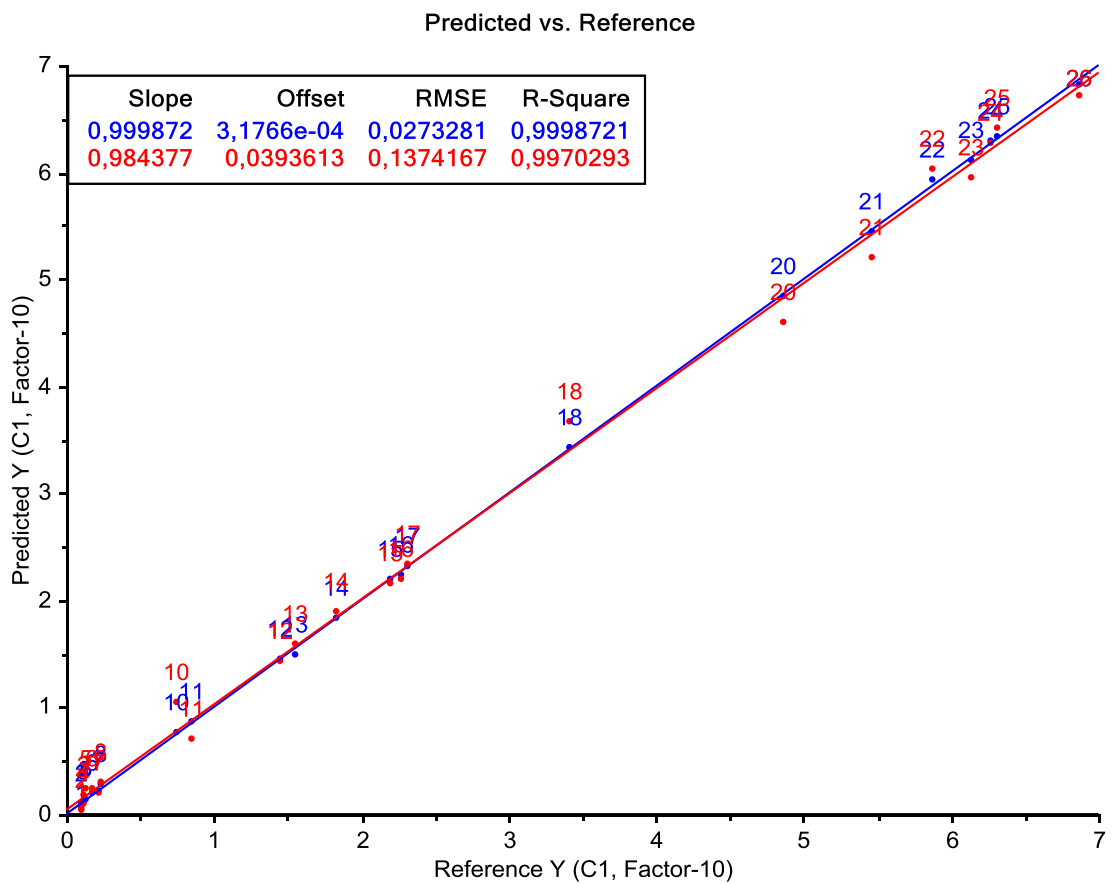
De las tablas 15, 16, 17, 18 y 19, se puede concluir que el mejor modelo fue el que se realizó con en la tabla 16 con 10 factores. Los resultados se pueden observar en la tabla 20. Estos resultados son comparables con los obtenidos por JINGYAN en un trabajo similar, la diferencia radica en que se utilizaron 240 muestras para calibración, un R² de 0.9611, un RMSECV de 0.22 mg de KOH/ g crudo utilizando 8 factores.

Tabla 20. PLS global de calibración para predicción del TAN

Calibración y Validación Cruzada	
Tipo de muestra	Crudo
Número de muestras	24
Pretratamiento de datos	Línea base
	Normalización (Dividido por la Norma)
Número de Variables	878
Número de factores	10
R²	0,977
RMSEC (mg de KOH/ g crudo)	0,027
RMSECV (mg de KOH/ g crudo)	0,137

En la Figura 22, se observa la curva de calibración para el modelo final obtenido, que muestra una excelente linealidad tanto para valores de referencia como para los de predicción.

Figura 22. Curvas de calibración (Azul) y validación (Rojo) del modelo de predicción de TAN



4.2 REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ

4.2.1 Predicción del TAN del crudo tecanare

La tabla 21 muestra los resultados obtenidos del número total de ácidos TAN para el crudo tecanare, el cual fue predicho en repetidas ocasiones y se trabajó con su promedio.

Tabla 21. Predicción crudo TECANARE

Repeticiones	TAN (mg KOH/g crudo)
1	4,899
2	4,902
3	4,944
4	4,997
5	5,091
X	4,967

4.2.2 Predicción del TAN del diseño de experimentos

La tabla 23 muestra el porcentaje de remoción acida promedio para cada uno los experimentos realizados.

El porcentaje de remoción fue calculado de la siguiente manera: (Ecuación 11)

$$\% \text{ Remoción} = \left(\frac{TAN - TAN_d}{TAN} \right) * 100$$

(11)

Donde TAN_d es el valor obtenido luego de realizar la extracción, es decir el dato predicho mediante el modelo quimiométrico, mientras TAN es el valor del crudo tecanare sin realizarle ninguna clase de tratamiento (4,967 mg KOH/ g crudo).

Antes de realizar el diseño de experimentos se quería observar la diferencia de realizar la extracción utilizando solo etanol para reducir la acidez y la extracción utilizando una solución 2-metilimidazol/etanol. Se tomó el punto medio de acuerdo al diseño de experimentos. Las condiciones y el valor predicho de porcentaje de remoción se observa en la tabla 22.

Tabla 22. Extracción utilizando solo etanol como agente extractor

Experimento	crudo: reactivos	Etanol	Tiempo (min)	% Remoción
1.	1:0,6	100%	6	30,84

Al comparar los porcentajes de remoción de la tabla 22 y 23, se observa una gran diferencia en la disminución del número total de ácidos cuando se utiliza la solución 2-metilimidazol/etanol.

Tabla 23. Diseño de experimentos con su variable respuesta predicha

Experimento	Rel. crudo: reactivos (g)	2-metilimidazol :etanol %(p/v)	Tiempo (min)	% Remoción
1.	1:0,2	10	3	73,63
2.	1:0,2	10	10	78,05
3.	1:0,2	20	3	83,00
4.	1:0,2	20	10	78,72
5.	1:0,6	15	6	80,91
6.	1:1	10	3	74,09
7.	1:1	10	10	77,15
8.	1:1	20	3	72,77
9.	1:1	20	10	61,45

4.2.3 Análisis de variables

Luego de obtener los valores de remoción para todos los experimentos se buscó relacionar las variables involucradas en el diseño de experimentos, para ello se prosiguió a realizar un análisis ANOVA (Análisis de la varianza). (Tabla 24)

Tabla 24. Análisis ANOVA de los datos obtenidos de % remoción

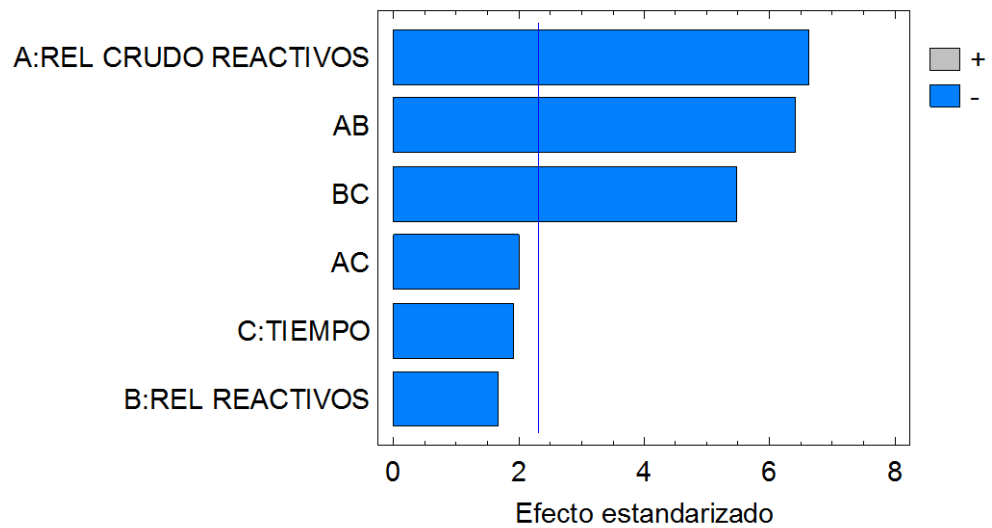
Variables	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F-Razón	P-Valor
A:Crudo/Reactivos	194,95	1	194,95	43,90	0,0002
B:2-Metilimidazol/Etanol	12,20	1	12,20	2,75	0,1361
C: Tiempo	16,42	1	16,42	3,70	0,0907
AB	182,99	1	182,99	41,20	0,0002
AC	17,70	1	17,70	3,99	0,0810
BC	133,11	1	133,11	29,97	0,0006
Error total	35,53	8	4,44		
Total	592,94	15			

En el análisis ANOVA se puede observar la relación y el peso de cada una de las variables involucradas tienen sobre la propiedad de interés. El valor p indica el grado de peso de cada variable. Valores entre 0,01 y 0,05 indican que existe una estrecha relación. En la tabla 24 se observa que para las variables relación crudo: reactivos (A), interacción crudo: reactivos con la relación 2-metilimidazol: Etanol (AB) e interacción 2-metilimidazol: Etanol con el tiempo (BC) están relacionadas con el valor del TAN.

El diagrama de Pareto (figura 23) nos permite observar las variables que están relacionadas directamente con la variable respuesta en nuestro caso el TAN. Las barras que sobre pasan la línea azul (vertical) indican que son los factores

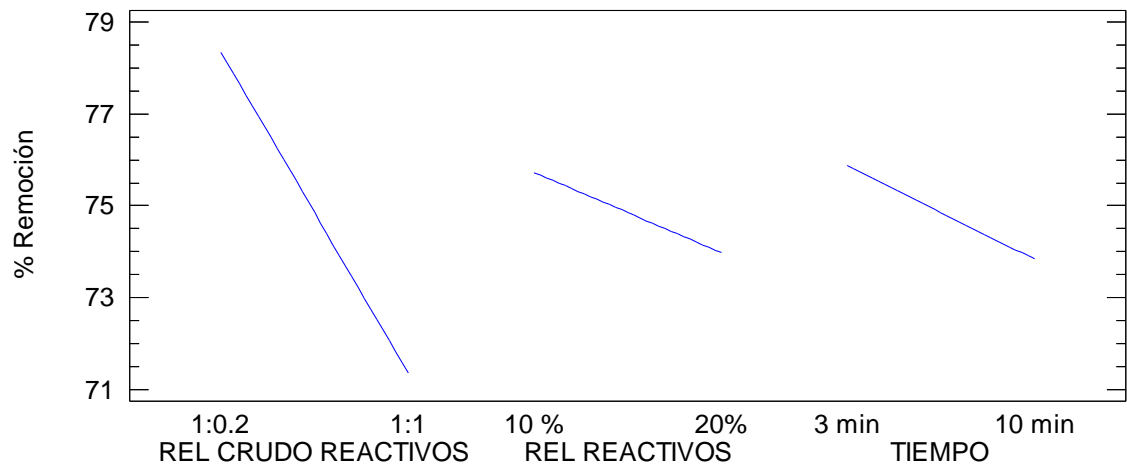
más relevantes. Este diagrama confirma los resultados obtenidos por el análisis ANOVA donde las variables A, AB y BC son las primordiales.

Figura 23. Diagrama de Pareto de los efectos estimados



En el diagrama de efectos principales (figura 24) se muestran las tres variables independientes en los valores máximos y mínimos establecidos en el diseño de experimentos, es decir la relación en crudo: reactivos (1:0,2 y 1:1), relación entre el 2-metilimidazol: Etanol (10% y 20%) y el tiempo (3 min y 10 min). De este diagrama se observa que la variable principal es la relación entre crudo y reactivos. Las tres variables son de signo negativo.

Figura 24. Diagrama de efectos principales



Ecuación del modelo:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoción } \acute{\text{a}}\text{cida} = & 74,8531 - 3,49062 * A - 0,873125 * B - 1,01312 * C - \\ & 3,38187 * AB - 1,05188 * AC - 2,88438 * BC \end{aligned}$$

(12)

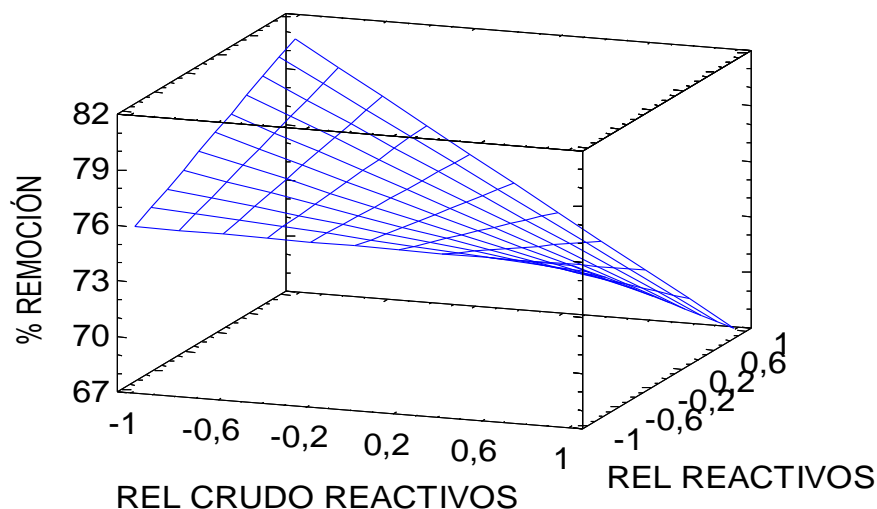
R-cuadrado = 94,0079%

R-cuadrado (ajustado por grados de libertad) = 90,0132%

El R cuadrado explica que el 94,0079% de la variabilidad en % remoción, el R cuadrado ajustado es más adecuado para comparar modelos con diferentes números de variables.

En la figura 25 se observa el comportamiento entre el % remoción y los valores máximos y mínimos del diseño de experimentos.

Figura 25. Comportamiento de las variables con él % remoción para t=0



Al analizar las figuras 23, 24 y 25, se observa que los valores inferiores del diseño de experimento para cada variable, fueron más que suficientes para alcanzar un porcentaje de remoción cercano al 80%, esto indica que se podrían realizar experimentos posteriores con valores de las variables inferiores a las utilizadas y de esta manera minimizar costos en reactivos, tiempo y aumentar o mantener igual el porcentaje de remoción ácida.

4.2.4 Análisis de los espectros de infrarrojo

En la figura 26, se observa el espectro de infrarrojo para el crudo tecanare sin realizarle ninguna clase de tratamiento con un TAN de 4,967 mg de KOH/ g crudo. En la figura 27 se observa el espectro de infrarrojo de la muestra tratada con solo etanol como agente extractor se observó una disminución en la acidez de un 30% con un TAN de 3,435 mg KOH/ g crudo. En la figura 28, se observa el espectro infrarrojo del ensayo que arrojó el mejor porcentaje de remoción con un 80,91% y por último en la figura 29, se observa el espectro infrarrojo del ensayo en el cual la extracción fue la mínima del diseño del experimentos con un 61,45% de remoción ácida.

Figura 26. Espectro de infrarrojo del crudo tecanare

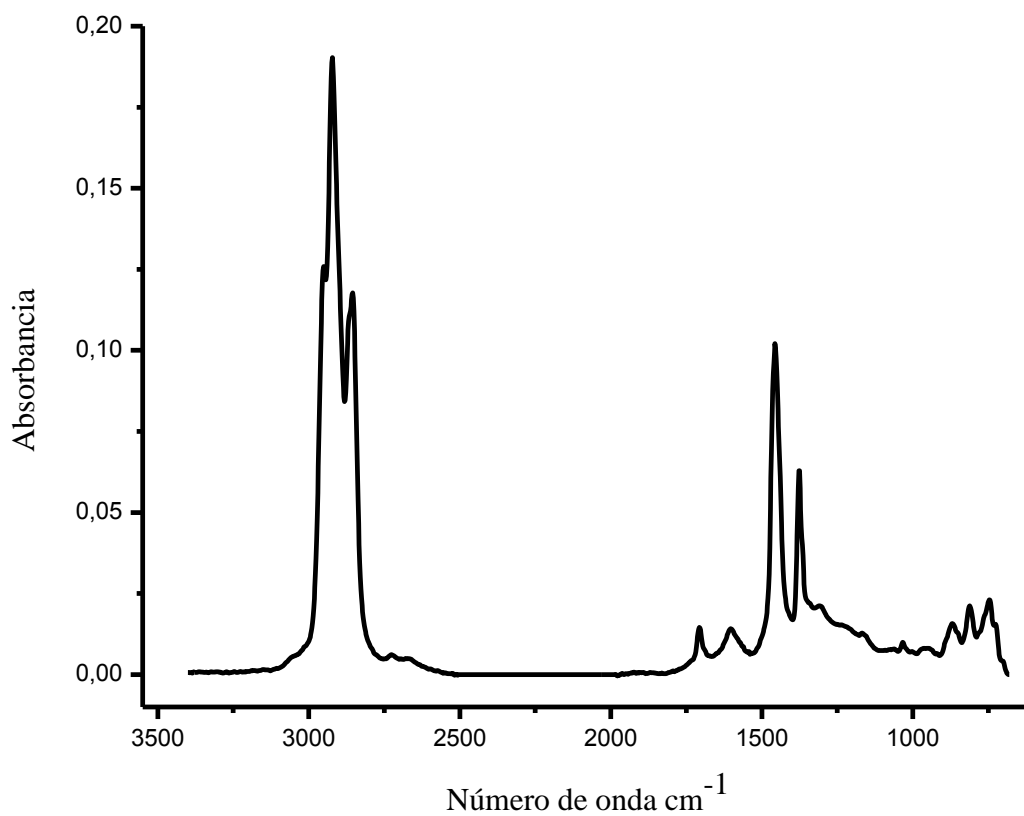


Figura 27. Espectro de infrarrojo extracción con etanol 30,84% de remoción

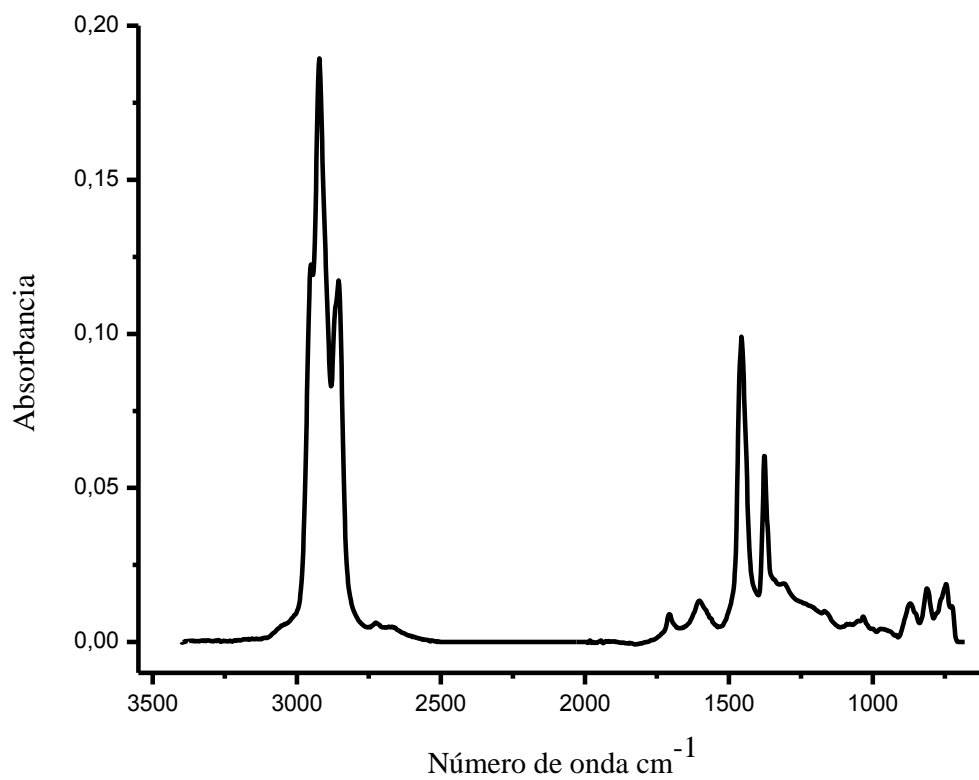


Figura 28. Espectro de infrarrojo con mayor remoción de acidez (80,91%)

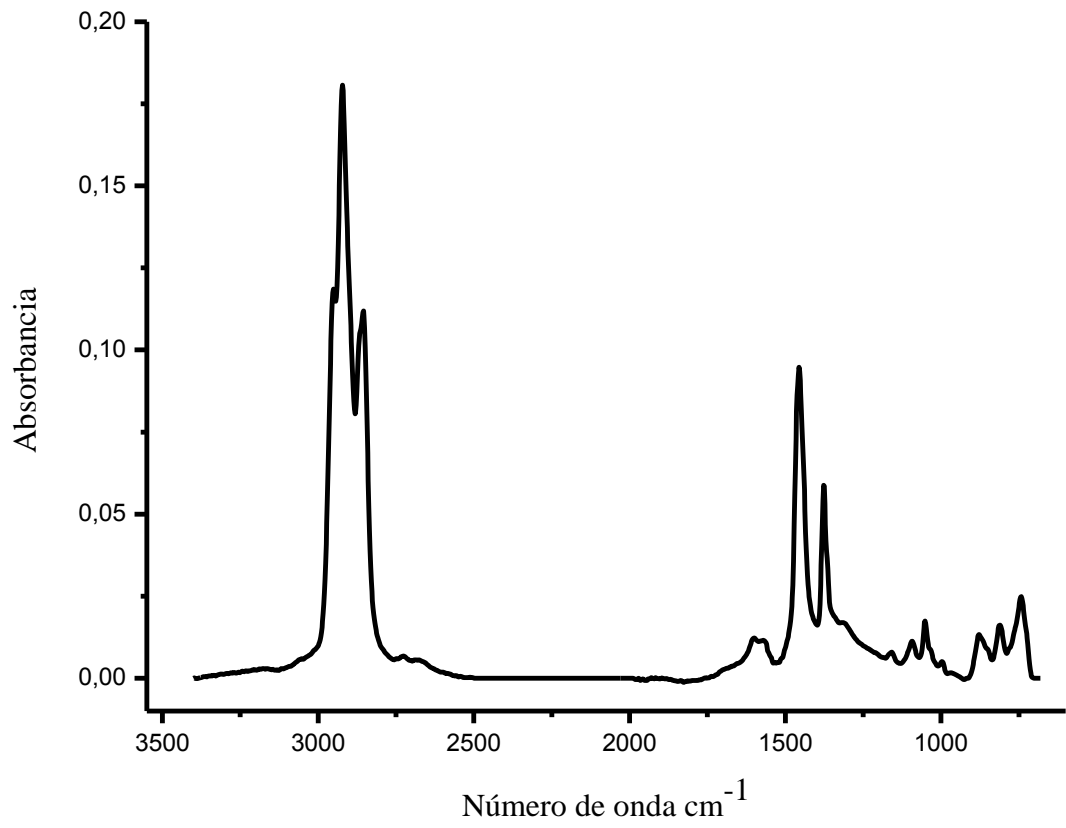
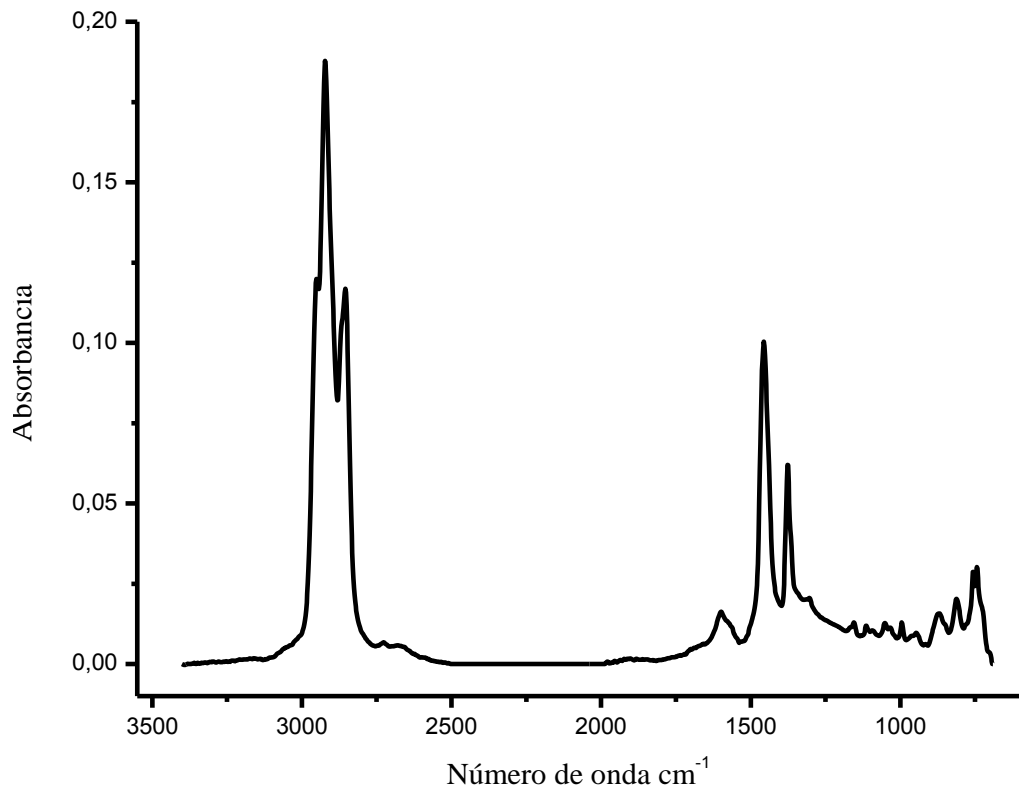
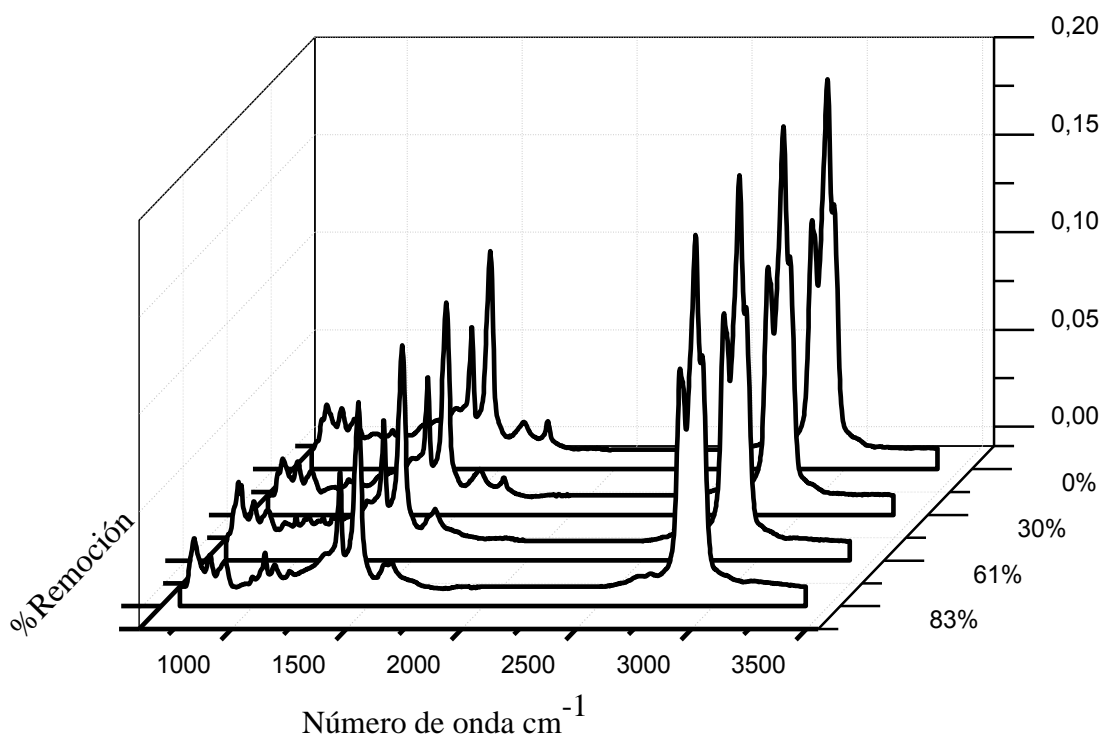


Figura 29. Espectro de infrarrojo con menor remoción de acidez (61,45%)



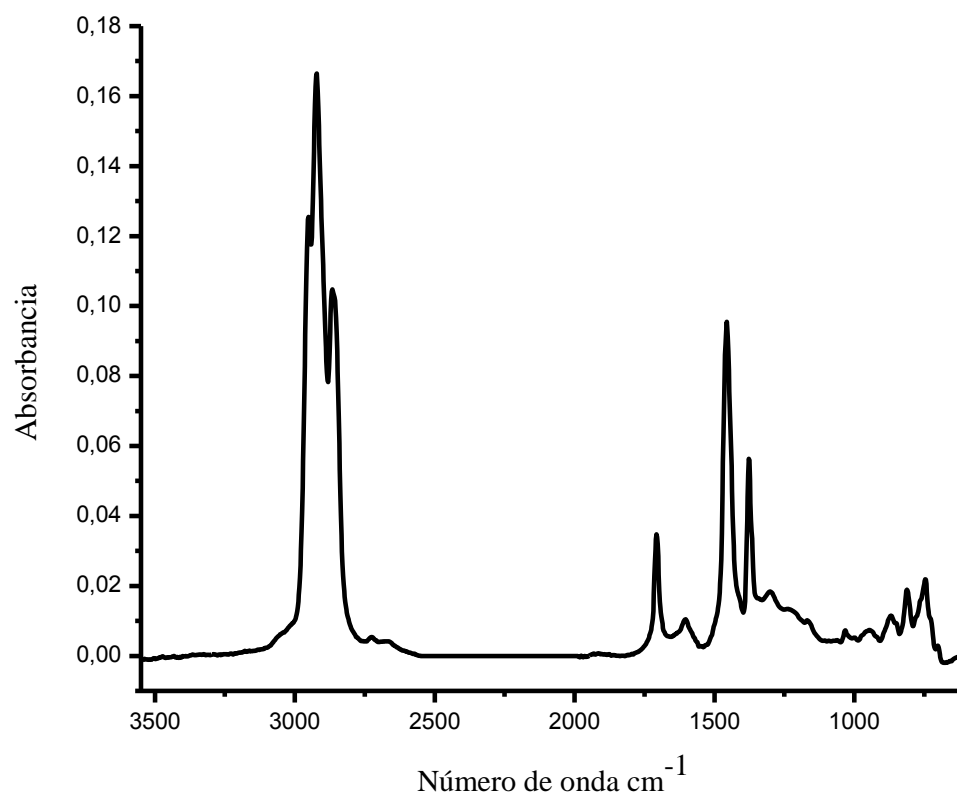
A continuación se muestran los espectros de infrarrojo mostrados anteriormente en una sola gráfica. En la figura 30, se gráfica de menor a mayor el número de onda con el objetivo de observar de una manera más clara la banda ubicada en 1700 cm^{-1} . Esta banda va disminuyendo su intensidad a medida que se aumenta el porcentaje de remoción ácida, mientras el resto de bandas del espectro cambian de intensidad de una manera insignificante a la vista.

Figura 30. Comparación de los espectros infrarrojos respecto a % Remoción



En la figura 31, se observa el pico ubicado en 1706 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de estiramiento del $\text{C} = \text{O}$ del ácido carboxílico, tiene una intensidad relativa mayor comparada con la observada en el espectro del crudo teca nare (Figura 23). Esto confirma la reducción de la acidez del crudo, y por la tanto la acumulación de la fracción ácida en el extracto.

Figura 31. Espectro de infrarrojo del extracto sin etanol



5. CONCLUSIONES

La espectroscopia MIR en combinación con técnicas de calibración multivariante como PLS demostró ser una técnica alternativa, a la titulación potenciométrica seguida por la norma de la ASTM, para la predicción del Número Total de Ácidos (TAN); con las ventajas de evitar el pretratamiento de la muestra, tiempos de análisis cortos, eliminación de reactivos tóxicos y costos mínimos.

El modelo desarrollado es confiable para muestras en el rango de 1 mg KOH/g crudo hasta 6,8 mg KOH/g crudo, que es el límite superior. Para muestras inferiores a 1 mg KOH/g crudo se tiene una incertidumbre, debido al valor de la raíz cuadrada media del error de validación cruzada RMSECV.

Se demostró que un modelo de calibración multivariante aceptable, se puede diseñar utilizando poca cantidad de muestras, en este caso 24, modelos con mayor cantidad de muestras mal distribuidas han entregado resultados similares.

Una base orgánica como el 2-metilimidazol junto a un solvente polar prático como el etanol, demostraron ser una excelente combinación para la disminución de la acidez del crudo teca-nare. El comportamiento del diseño de experimentos demuestra que una baja relación entre Crudo: Reactivos (1:0,2), además con una solución 2-metilimidazol: Etanol al 10% y un tiempo de agitación de solo 3 minutos, son más que suficientes para alcanzar un porcentaje de remoción de la acidez cercano al 80%.

6. RECOMENDACIONES

La aplicación del modelo de predicción del TAN, en la industria necesitaría la ampliación del rango de la propiedad, además incluir una mayor cantidad de muestras para su calibración y posterior validación. Las muestras escogidas deben estar distribuidas de la mejor manera a lo largo de la curva de calibración.

Realizar varios modelos quimiométricos que relacionen el TAN con la naturaleza de la mezcla ácida (Clase de familias Z, número de carbonos predominantes, peso molecular, entre otras) y determinar la influencia de cada variable sobre el poder de corrosión. De esta manera atacar específicamente a cierto tipo de compuestos, sea por modificación estructural, extracción o destrucción.

Diseñar un método para la purificación del 2-metilimidazol y etanol, reutilizarlos en extracciones posteriores, y determinar el número de veces que se pueden utilizar sin que disminuya significativamente el porcentaje de remoción ácida.

Plantear nuevas condiciones de extracción teniendo como variables, el tiempo de agitación inferior a 3 minutos, la relación entre crudo: reactivos inferior a 0,2, una solución de 2-metilimidazol y etanol inferior al 10%, además de la velocidad de agitación superior a 9500 rpm, la temperatura, la velocidad de centrifugación y el tiempo.

Realizar la extracción ácida utilizando diferentes crudos o fracciones ácidas y determinar la interacción con los reactivos, para ello el conocimiento detallado

de las propiedades físicas y químicas de las muestras, por ejemplo los compuestos ácidos presentes, las estructuras, la cantidad, el TAN, entre otros.

Determinar las propiedades de la mezcla de ácidos nafténicos extraídos, como el número de carbonos predominante, si son ácidos de alto o bajo peso molecular, cantidad de anillos nafténicos, si son aromáticos, etc. Realizar la extracción utilizando diferentes muestras, y los resultados obtenidos comprarlos con el porcentaje de reducción del TAN, y establecer la influencia de cierto tipo ácidos sobre el valor del número total de ácidos.

Utilizar bases orgánicas con un K_b alto, es decir bases fuertes, económicas, determinar el porcentaje de remoción ácida, buscar la manera de recuperarlas y reutilizarlas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DING, L., PAHIMI, P., HAWKINS, R., BHATT, S., SHI, Y. (2009). Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 371, 121-130.
2. ZHANG, A., MA, Q., WANG, K., LIU, X., SHULER, P., TANG, Y. (2006). Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. *Applied Catalysis A: General*, 303, 103-109.
3. MANDAL, P., WAHYUDIONO., SASAKI, M., GOTO, M. (2012). Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries. *Fuel*, 94, 620–623.
4. YAN, W., JIM, L., XUE, S., HONG, D., CHUN, S., MIAO, Z., YAN, L. (2014). Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic Esterification. *Fuel*, 116, 723–728.
5. MANDAL, P., WAHYUDIONO., SASAKI, M., GOTO, M. (2013). Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol. *Fuel Processing Technology*, 106, 641–644.
6. LI, X., ZHU, J., LIU, O., WU, B. (2013). The removal of naphthenic acids from dewaxed VGO via esterification catalyzed by Mg–Al hydrotalcite. *Fuel Processing Technology*, 111, 68–77.

7. GAIKAR, V.G., MAITI, D. (1996). Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. *Reactive & functional polymers*, 31, 155-164.
8. 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, 2489-2493.
9. HUANG, M., ZHAO, S., LI, P., HUISINGH, D. (2006). Removal of naphthenic acid by microwave. *Journal of Cleaner Production*, 14, 736-739.
10. BORGUES, B., ACEVEDO, S. (2007). Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 27, 83-94.
11. MATSUMOTO, M., MOCHIDUKI, K., FUKUNISHI, K., KONDO, K. (2004). Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus*. *Separation and Purification Technology*, 40, 97–101.
12. ANDERSON, K., GOODRICH, P., HARDACRE, C., HUSSAIN, A., ROONEY, D., WASSELL, D. (2013). Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. *Fuel*, 108, 715–722.
13. SUN, Y., SHI, L. (2012). Basic ionic liquids with imidazole anion: New reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number. *Fuel*, 99, 83–87.

14. ORREGO, J., GUZMAN, A., MOLINA, D., MEJIA, E. Mid-infrared Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) Predictive Models for Asphaltene Contents in Vacuum Residua: Asphaltene Structure_Functionality Correlations Based on Partial Least-Squares Regression (PLS-R). *Energy & Fuels*.
15. PARISSOTTO, G., FERRAO, M., MULLER, A., SANTOS, M., GUIMARAES, R., DIAS, J., FLORES, E. (2010). Total Acid Number Determination in Residues of Crude Oil Distillation Using ATR-FTIR and Variable Selection by Chemometric Methods. *Energy&fuels*, 24, 5474-5478.
16. BUREAU, S., RUIZ, D., REICH, M., GOUBLE, B., BERTRAND, D., AUDERGON, J., RENARD, C. (2009). Application of ATR-FTIR for a rapid and simultaneous determination of sugars and organic acids in apricot fruit. *Food Chemistry*, 115, 1133-1140.
17. JINGYAN, L., XIAOLI, C., SONGBAI, T. (2012). Research on Determination of Total Acid Number of Petroleum Using Mid-infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Energy Fuels*, 26, 5633–5637.
18. BATAINEH, M., SCOTT, A. C., FEDORAK, P. M., MARTIN, J. (2006). Capillary HPLC/QTOF-MS for Characterizing Complex Naphthenic Acid Mixtures and Their Microbial Transformation. *Anal. Chem.*, 78, 8354-836.
19. 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, 2489–2493.

20. ROGERS, V. V., LIBER, K.; MACKINNON, M. D. (2002). Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water. *Chemosphere*, 48, 519–527.
21. FAN, T. (1991). Characterization of Naphthenic Acids in Petroleum by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 5, 371-375.
22. KISHORE, R. A. (2007). Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants. 2 Edition, 17-19.
23. SCOTT, A. C., MACKINNON, M. D., FEDORAK, P. M. (2005). Naphthenic Acids in Athabasca Oil Sands Tailings Waters Are Less Biodegradable than Commercial, Naphthenic Acids. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8388-8394.
24. HSU, C. S., DECHERT, G. J., ROBBINS, W. K., FUKUDA, E. K. (2000). Naphthenic Acids in Crude Oils Characterized by Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 14, 217-223.
25. BARROW, M. P., MCDONNELL, L. A., FENG, X., WALKER, J., DERRICK, P. J. (2003). Determination of the Nature of Naphthenic Acids Present in Crude Oils Using Nanospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: The Continued Battle Against Corrosion. *Anal. Chem.*, 75, 860-866.
26. SCOTT, A. C., YOUNG, R. F., FEDORAK, P. M. (2008). Comparison of GC–MS and FTIR methods for quantifying naphthenic acids in water samples. *Chemosphere*, 73, 1258-1264.

27. CLEMENTE, J., MACKINNON, M., FEDORAK, P. M. (2004). Aerobic Biodegradation of Two Commercial Naphthenic Acids Preparations. *Environ. Sci. Technol*, 38, 1009-1016.
28. HEADLEY, J. V., PERU, K. M. (2009). Characterization of Naphthenic Acids from Athabasca Oil Sands Using Electrospray Ionization: The Significant Influence of Solvents. *Anal. Chem*, 79, 6222-6229.
29. HUANG, M., ZHAO, S., LI, P., HUISINGH, D. (2006). Removal of naphthenic acid by microwave. *Journal of Cleaner Production*, 14, 736-739.
30. WU, X., JING, H., ZHENG, Y., YAO, Z., KE, W. (2004). Erosion–corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. *Wear*, 256, 133–144.
31. LAREDO, G. C., LÓPEZ, C. R., ÁLVAREZ, R. E., CASTILLO, J. J., CANO, J. L. (2004). Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity-Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery. *Energy & Fuels*, 18, 1687-1694.
32. SMITH, D. F., SCHAUB, T. M., KIM, S., RODGERS, R. P., RAHIMI, P., TECLEMARIAM, A., MARSHALL, A. G. (2008). Characterization of Acidic Species in Athabasca Bitumen and Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil by Negative-Ion ESI FT-ICR MS with and without Acid-Ion Exchange Resin Prefractionation. *Energy & Fuels*, 22, 2372–2378.
33. TRASATTI, S. P., GABETTA, G. (2006). Study of naphthenic acid corrosion by neutral network. *Corrosion Engineering, Science, and Technology, ProQuest Science Journals*, 41(3), 200-211.

34. LAREDO, G. C., LÓPEZ, C. R., ÁLVAREZ, R. E., CANO, J. L. (2004). Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude Oils. *Fuel*, 83, 1689–1695.
35. QIAN, K., ROBBINS, W. K., HUGHEY, C. A., COOPER, H. J., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G. (2001). Resolution and Identification of Elemental Compositions for More than 3000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High-Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 15, 1505-1511.
36. TURNBULL, A., SLAVCHEVA., E, SHONE, B. (1998). Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion. *Corrosion*, 54, 922-930.
37. Y H E and Z N I N G. (2008). High temperature corrosion problems in the petrochemical industry. 17, 495-520.
38. TAYLOR ANG FRANCIS. (2009). Production chemicals for the oil and gas industry, corrosión control during production. 8, 195-223.
39. HAU, J. (2009). Predicting Sulfidic and Naphthenic Acid Corrosion. *Corrosion*, 65, 831-844.
40. WU, X., JING, H., ZHENG, Y., YAO, Z., KE, W. (2004). Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion. *Corrosion Science*, 46, 1013–1032.
41. WU, X., JING, H., ZHENG, Y., YAO, Z., KE, W. (2004). Study on high-temperature naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion of aluminized carbon Steel. *Journal of Materials Science*, 39, 975– 985.

42. SAMEDOV, A., ALIEVA, L., ABBASOV, V. (2008). Inhibitive and Bactericidal Effects of Natural Naphthenates on Steel Corrosion in Sea Water. *Protection of metals*, 44, 397- 401.
43. PARTHIBAN, T., RAVI, R; PARTHIBAN, G. (2006). Potential monitoring system for corrosion of steel in concrete. *Advances in Engineering Software*, 37, 375–381.
44. SKOOG, D. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición, Mc Graw Hill, (16,17), 409 - 453.
45. HONGFU, Y., XIAOLI, CHU., HAORAN, L., YUPENG, X. (2006). Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel*, 85, 1720-1728.
46. GRUPO DE QUIMIOMETRIA Y CUALIMETRIA DE TARRAGONA. *Quimiometria: Una disciplina útil para el análisis químico*. (En línea). <http://www.quimica.urv.es/quimio>.
47. THE UNSCRAMBLER 10.2. METHODS. Software para diseño de experimentos y análisis multivariado. <http://www.camo.com/>.
48. OTTO, M. (1999). *Chemometrics: Statistics and computer application in analytical chemistry*. Primera edición. Weinheim: Wiley-VCH, ISBN 3-527-29628-X.
49. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*. ASTM E1655 – 05.
50. STATGRAPHICS CENTURION XV. Software para el análisis de la varianza ANOVA.

BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. ASTM E1655 – 05.

ANDERSON, K., GOODRICH, P., HARDACRE, C., HUSSAIN, A., ROONEY, D., WASSELL, D. (2013). Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. *Fuel*, 108, 715–722.

BARROW, M. P., MCDONNELL, L. A., FENG, X., WALKER, J., DERRICK, P. J. (2003). Determination of the Nature of Naphthenic Acids Present in Crude Oils Using Nanospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: The Continued Battle Against Corrosion. *Anal. Chem.*, 75, 860-866.

BATAINEH, M., SCOTT, A. C., FEDORAK, P. M., MARTIN, J. (2006). Capillary HPLC/QTOF-MS for Characterizing Complex Naphthenic Acid Mixtures and Their Microbial Transformation. *Anal. Chem.*, 78, 8354-836.

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

BUREAU, S., RUIZ, D., REICH, M., GOUBLE, B., BERTRAND, D., AUDERGON, J., RENARD, C. (2009). Application of ATR-FTIR for a rapid and simultaneous determination of sugars and organic acids in apricot fruit. *Food Chemistry*, 115, 1133-1140.

CLEMENTE, J., MACKINNON, M., FEDORAK, P. M. (2004). Aerobic Biodegradation of Two Commercial Naphthenic Acids Preparations. *Environ. Sci. Technol*, 38, 1009-1016.

DING, L., PAHIMI, P., HAWKINS, R., BHATT, S., SHI, Y. (2009). Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 371, 121-130.

FAN, T. (1991). Characterization of Naphthenic Acids in Petroleum by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 5, 371-375.

GAIKAR, V.G., MAITI, D. (1996). Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. *Reactive & functional polymers*, 31, 155-164.

HAU, J. (2009). Predicting Sulfidic and Naphthenic Acid Corrosion. *Corrosion*, 65, 831-844.

GRUPO DE QUIMIOMETRIA Y CUALIMETRIA DE TARRAGONA. Quimiometria: Una disciplina útil para el análisis químico. (En línea). <http://www.quimica.urv.es/quimio>.

HEADLEY, J. V., PERU, K. M. (2009). Characterization of Naphthenic Acids from Athabasca Oil Sands Using Electrospray Ionization: The Significant Influence of Solvents. *Anal. Chem*, 79, 6222-6229.

HONGFU, Y., XIAOLI, CHU., HAORAN, L., YUPENG, X. (2006). Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel*, 85, 1720-1728.

HSU, C. S., DECHERT, G. J., ROBBINS, W. K., FUKUDA, E. K. (2000). Naphthenic Acids in Crude Oils Characterized by Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 14, 217-223.

HUANG, M., ZHAO, S., LI, P., HUISINGH, D. (2006). Removal of naphthenic acid by microwave. *Journal of Cleaner Production*, 14, 736-739.

JINGYAN, L., XIAOLI, C., SONGBAI, T. (2012). Research on Determination of Total Acid Number of Petroleum Using Mid-infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Energy Fuels*, 26, 5633–5637.

KISHORE, R. A. (2007). *Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants*. 2 Edition, 17-19.

LAREDO, G. C., LÓPEZ, C. R., ÁLVAREZ, R. E., CASTILLO, J. J., CANO, J. L. (2004). Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity-Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery. *Energy & Fuels*, 18, 1687-1694.

LAREDO, G. C., LÓPEZ, C. R., ÁLVAREZ, R. E., CANO, J. L. (2004). Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude Oils. *Fuel*, 83, 1689–1695.

LI, X., ZHU, J., LIU, O., WU, B. (2013). The removal of naphthenic acids from dewaxed VGO via esterification catalyzed by Mg–Al hydrotalcite. *Fuel Processing Technology*, 111, 68–77.

MANDAL, P., WAHYUDIONO., SASAKI, M., GOTO, M. (2012). Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries. *Fuel*, 94, 620–623.

MANDAL, P., WAHYUDIONO., SASAKI, M., GOTO, M. (2013). Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol. *Fuel Processing Technology*, 106, 641–644.

MATSUMOTO, M., MOCHIDUKI, K., FUKUNISHI, K., KONDO, K. (2004). Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus*. *Separation and Purification Technology*, 40, 97–101.

ORREGO, J., GUZMAN, A., MOLINA, D., MEJIA, E. Mid-infrared Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) Predictive Models for Asphaltene Contents in Vacuum Residua: Asphaltene Structure_Functionality Correlations Based on Partial Least-Squares Regression (PLS-R). *Energy & Fuels*.

OTTO, M. (1999). *Chemometrics: Statistics and computer application in analytical chemistry*. Primera edición. Weinheim: Wiley-VCH, ISBN 3-527-29628-X.

PARISSOTTO, G., FERRAO, M., MULLER, A., SANTOS, M., GUIMARAES, R., DIAS, J., FLORES, E. (2010). Total Acid Number Determination in Residues of Crude Oil Distillation Using ATR-FTIR and Variable Selection by Chemometric Methods. *Energy&fuels*, 24, 5474-5478.

PARTHIBAN, T., RAVI, R; PARTHIBAN, G. (2006). Potential monitoring system for corrosion of steel in concrete. *Advances in Engineering Software*, 37, 375–381.

QIAN, K., ROBBINS, W. K., HUGHEY, C. A., COOPER, H. J., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G. (2001). Resolution and Identification of Elemental

Compositions for More than 3000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High-Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 15, 1505-1511.

ROGERS, V. V., LIBER, K.; MACKINNON, M. D. (2002). Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water. *Chemosphere*, 48, 519–527.

SAMEDOV, A., ALIEVA, L., ABBASOV, V. (2008). Inhibitive and Bactericidal Effects of Natural Naphthenates on Steel Corrosion in Sea Water. *Protection of metals*, 44, 397- 401.

SCOTT, A. C., MACKINNON, M. D., FEDORAK, P. M. (2005). Naphthenic Acids in Athabasca Oil Sands Tailings Waters Are Less Biodegradable than Commercial, Naphthenic Acids. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8388-8394.

SCOTT, A. C., YOUNG, R. F., FEDORAK, P. M. (2008). Comparison of GC–MS and FTIR methods for quantifying naphthenic acids in water samples. *Chemosphere*, 73, 1258-1264.

SKOOG, D. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición, Mc Graw Hill, (16,17), 409 - 453.

SMITH, D. F., SCHAUB, T. M., KIM, S., RODGERS, R. P., RAHIMI, P., TECLEMARIAM, A., MARSHALL, A. G. (2008). Characterization of Acidic Species in Athabasca Bitumen and Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil by Negative-Ion ESI FT-ICR MS with and without Acid-Ion Exchange Resin Prefractionation. *Energy & Fuels*, 22, 2372–2378.

STATGRAPHICS CENTURION XV. Software para el análisis de la varianza ANOVA.

SUN, Y., SHI, L. (2012). Basic ionic liquids with imidazole anion: New reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number. *Fuel*, 99, 83–87.

TAYLOR ANG FRANCIS. (2009). Production chemicals for the oil and gas industry, corrosión control during production. 8, 195-223.

THE UNSCRAMBLER 10.2. METHODS. Software para diseño de experimentos y análisis multivariado. <http://www.camo.com/>.

TRASATTI, S. P., GABETTA, G. (2006). Study of naphthenic acid corrosion by neutral network. *Corrosion Engineering, Science, and Technology*, ProQuest Science Journals, 41(3), 200-211.

TURNBULL, A., SLAVCHEVA., E, SHONE, B. (1998). Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion. *Corrosion*, 54, 922-930.

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, 2489-2493.

WU, X., JING, H., ZHENG, Y., YAO, Z., KE, W. (2004). Erosion–corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. *Wear*, 256, 133–144.

WU, X., JING, H., ZHENG, Y., YAO, Z., KE, W. (2004). Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion. *Corrosion Science*, 46, 1013–1032.

WU, X., JING, H., ZHENG, Y., YAO, Z., KE, W. (2004). Study on high-temperature naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion of aluminized carbon Steel. *Journal of Materials Science*, 39, 975– 985.

YAN, W., JIM, L., XUE, S., HONG, D., CHUN, S., MIAO, Z., YAN, L. (2014). Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic Esterification. *Fuel*, 116, 723–728.

Y H E and Z N I N G. (2008). High temperature corrosion problems in the petrochemical industry. 17, 495-520.

ZHANG, A., MA, Q., WANG, K., LIU, X., SHULER, P., TANG, Y. (2006). Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. *Applied Catalysis A: General*, 303, 103-109.