

**ANÁLISIS DE LA ESTERIFICACIÓN COMO ALTERNATIVA PARA LA  
MITIGACIÓN DE LA CORROSIÓN NAFTÉNICA EN LA INDUSTRIA DEL  
PETRÓLEO: UN ESTUDIO BASADO EN LA LITERATURA**

**JERSON JAVIER CHAPARRO PLATA  
JUAN DIEGO HERNÁNDEZ QUIÑÓNEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2020**

**ANÁLISIS DE LA ESTERIFICACIÓN COMO ALTERNATIVA PARA LA  
MITIGACIÓN DE LA CORROSIÓN NAFTÉNICA EN LA INDUSTRIA DEL  
PETRÓLEO: UN ESTUDIO BASADO EN LA LITERATURA**

**JERSON JAVIER CHAPARRO PLATA  
JUAN DIEGO HERNÁNDEZ QUIÑÓNEZ**

Trabajo de grado para optar el título de:  
**INGENIERO METALÚRGICO**

Director

**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

Doctor en Corrosión

Codirector

**GERSON RAFAEL CONDE RODRÍGUEZ**

Magister en Ingeniería Química

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

**2020**

## DEDICATORIA

A Dios, por la vida y brindarme la oportunidad de haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional. A mi familia por haber sido mi apoyo a lo largo de toda mi carrera universitaria y en especial a mi madre Marina Plata, por ser mi apoyo incondicional. A todas las personas especiales como mi mejor amiga Mayra Rey que me acompañó en los últimos años aportando a mi formación profesional y personal. Agradezco por la ayuda a mis docentes y a la universidad en general por el conocimiento otorgado.

*“Acepta la responsabilidad de tu vida.  
Date cuenta que tú eres quien va a llegar  
a donde quiere ir, nadie más.” L.B.*

*Jerson Javier Chaparro Plata*

## DEDICATORIA

*A Dios y a mi familia por permitirme estudiar y culminar mis estudios en la Universidad Industrial de Santander, por formarme como la persona que soy ahora y como un profesional en Ingeniería Metalúrgica. A mi madre BLANCA QUIÑÓNEZ quien, por su apoyo, su paciencia y su dedicación me ha empujado a llegar hasta donde estoy y ha sido mi mayor ejemplo de superación y de amor al prójimo. A mi padre HUGO HERNÁNDEZ que con su infinito esfuerzo durante toda su vida logró llevarme a poner los pies en esta institución y fue el que me impulsó a formarme profesional y académicamente. A mi hermano ANDRÉS HERNÁNDEZ por ser mi amigo, por ser mi cómplice, por siempre acompañarme y ser mi ejemplo de fuerza y perseverancia. A mi tía FLOR y mi tío LIBARDO, esto es para ustedes.*

*A mis amigos que estuvieron durante toda la carrera a mi lado e hicieron de estos años una experiencia increíble y quienes me han formado también como persona les agradezco a HECTOR RUEDA, PAULA GALÁN, DIEGO FLÓREZ Y MELISSA HERNÁNDEZ*

*Gracias a ellos mi recorrido por la universidad fue más feliz y ameno.*

*Y finalmente, al profesor DARIO YESID PEÑA por permitirnos esta oportunidad de desarrollar este proyecto a su lado y aprender de sus conocimientos.*

***Juan Diego Hernández Quiñónez***

## **AGRADECIMIENTOS**

Al profesor Darío Yesid Peña por su paciencia, su espíritu y por ayudarnos a culminar una de las etapas más gratificantes de nuestra vida.

A Rafael Conde por ser nuestro codirector y brindarnos la ayuda necesaria para sacar adelante nuestro proyecto.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por todas sus enseñanzas y por todo el amor que le tienen a su profesión y por permitirnos culminar esta importante etapa.

Al grupo de investigaciones en corrosión (GIC) por el prestado de sus instalaciones y de sus equipos para el desarrollo de este proyecto.

Finalmente, a todas aquellas personas que con sus conocimientos y acciones contribuyeron a la realización de este proyecto de grado.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	12
1. OBJETIVOS.....	14
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	15
2.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS .....	15
2.2 EFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN.....	17
2.3 ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	19
2.4 CORROSIÓN NAFTÉNICA .....	20
2.5 VARIABLES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN NAFTÉNICA.....	21
2.5.1 Composición del ácido.....	21
2.5.2 Grado de vaporización.....	21
2.5.3 Contenido de azufre.....	22
2.5.4 Acidez del crudo. ....	24
2.5.5 Temperatura. ....	25
2.5.6 Velocidad de flujo.....	26
2.5.7 Metalurgia del material.....	27
2.6 PROCESOS PARA LA MITIGACIÓN DE LA CORROSIÓN NAFTÉNICA .....	29
2.6.1 Neutralización. ....	30
2.6.2 Extracción por solventes.....	31

2.6.3 Mezclado de crudos.....	31
2.6.4 Inhibidores de corrosión.....	32
2.6.5 Hidrogenación.....	33
2.6.6 Aplicación de recubrimientos.....	34
2.6.7 Aleaciones resistentes a la corrosión.....	35
2.6.8 Limitación de la velocidad de flujo.....	36
2.6.9 Esterificación.....	36
2.7 ESTERIFICACIÓN .....	37
2.7.1 Catalizadores.....	37
2.7.2 Temperatura de reacción.....	40
2.7.3 Cantidad de alcohol.....	40
2.7.4 Tiempo de reacción.....	42
2.7.5 Tipos de aceros.....	42
3. DISCUSIÓN.....	44
4. CONCLUSIONES .....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	58

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos.....	16
Figura 2. Áreas susceptibles a la corrosión por ácidos nafténicos en las unidades de refinación. ....	18
Figura 3. Efecto de la estructura ácida y el peso molecular sobre la velocidad de corrosión. ....	22
Figura 4. Velocidad de corrosión en función del TAN para diferentes materiales..	24
Figura 5. Velocidad de corrosión en función de la temperatura para diferentes materiales. ....	26
Figura 6. Velocidad de corrosión en función del contenido de cromo del acero. ...	28
Figura 7. Formación de películas generadas por inhibidores de corrosión en la superficie del metal. ....	34
Figura 8. Influencia de la cantidad de metanol en la esterificación. ....	41



## LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A. Gráficas correspondientes a la velocidad de corrosión en función del contenido de azufre en diferentes materiales. ....	58
ANEXO B. Gráficas correspondientes a velocidad de corrosión en función del TAN y presión en diferentes materiales. ....	59
ANEXO C. Gráficas correspondientes a la velocidad de corrosión en función de la temperatura en diferentes materiales. ....	62
ANEXO D. Registro fotográfico de la morfología de algunos daños presentes en la industria del petróleo por corrosión nafténica. ....	63
ANEXO E. Tipos de catalizadores usados en la industria del biodiesel.....	64
ANEXO F. Influencia del tiempo de reacción en la esterificación. (a) Tiempo de reacción vs TAN en presencia de un catalizador. (b) Tiempo de reacción vs el % de ácido removido en presencia de un catalizador.....	65
ANEXO G. Efectividad del proceso de esterificación en el acero ASTM A106Gr.B. ....	66

## RESUMEN

**TÍTULO:** ANÁLISIS DE LA ESTERIFICACIÓN COMO ALTERNATIVA PARA LA MITIGACIÓN DE LA CORROSIÓN NAFTÉNICA EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO: UN ESTUDIO BASADO EN LA LITERATURA \*.

**AUTORES:** JERSON JAVIER CHAPARRO PLATA; JUAN DIEGO HERNÁNDEZ QUIÑÓNEZ \*\*.

**PALABRAS CLAVES:** ACEROS, ÁCIDOS NAFTÉNICOS, CORROSIÓN, ESTERIFICACIÓN, TEMPERATURA.

### DESCRIPCIÓN:

Durante la última década la explotación de crudos pesados que contienen gran cantidad de ácidos nafténicos (NA) ha generado graves problemas en la industria de los hidrocarburos. En consecuencia, se hace necesario el uso de la esterificación como una alternativa para mitigar la corrosión que causan los crudos con alto TAN. A partir de una revisión conceptual de textos científicos, en este trabajo se identificaron los efectos de diferentes factores sobre el fenómeno de corrosión nafténica como la composición química, temperaturas de trabajo, velocidad de flujo y el nivel de acidez, que afectan a los diferentes materiales en las unidades de destilación del crudo. De igual manera, describieron los procesos que se utilizan en la industria para mitigar la corrosión causada por ácidos nafténicos como el mezclado de crudos, la neutralización y la esterificación. Por lo tanto, el proyecto se enfocó en el proceso de esterificación como una alternativa viable para reducir los ataques corrosivos en las industrias petroleras donde se analizan diferentes factores que influyen en ella como el uso de catalizador, la temperatura de reacción y la cantidad de alcohol. Finalmente, se llevó a cabo un análisis y una síntesis de la información donde posteriormente se pudo concluir cuáles son los factores de mayor influencia en la corrosión causada por los ácidos y que procesos como la esterificación catalítica heterogénea mostraron ser un proceso viable para reducir la acidez del crudo disminuyendo los problemas de corrosión.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros, Codirector: Gerson Rafael Conde Rodríguez.

## ABSTRACT

**TITLE:** ANALYSIS OF ESTERIFICACION AS AN ALTERNATIVE FOR THE MITIGATION OF NAFTENIC CORROSION IN THE OIL INDUSTRY: A STUDY BASED ON LITERATURE \*.

**AUTHORS:** JERSON JAVIER CHAPARRO PLATA; JUAN DIEGO HERNÁNDEZ QUIÑÓNEZ \*\*.

**KEYWORDS:** CORROSION, ESTERIFICACION, NAPHTHENIC ACID, STEEL, TEMPERATURE.

### DESCRIPTION:

During the last decade, the exploitation of heavy crudes wich contain a large amount of naphthenic acids (NA) has generated serious problems in the hydrocarbon industry. Consequently, the use of esterification is necessary as an alternative to mitigate the corrosion caused by high TAN crudes. From a conceptual review of scientific texts, in this work the effects of different factors on the phenomenon of naphthenic corrosion such as the chemical composition, working temperatures, flow velocity and the acidity level, which affect different materials, were identified in the crude distillation units. In the same way, it described the processes used in the industry to mitigate the corrosion caused by naphthenic acids such as mixing of crude oils, neutralization, and esterification. Therefore, the project focused on the esterification process as a viable alternative to reduce the corrosive attack in the oil industries where different influencing factors are analyzed, such as the use of the catalyst, the reaction temperature and the amount of alcohol. Finally, an analysis and a synthesis of the information was carried out, where it could subsequently be concluded that those are the factors of greatest influence on the corrosion caused by acids, and also processes such as heterogeneous catalytic esterification, is being a viable process to reduce the acidity of crude oil decreasing corrosion problems.

---

\* Degree project

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and material science. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros, Codirectress: Gerson Rafael Conde Rodríguez.

## INTRODUCCIÓN

En Colombia, en el año 2003 Ecopetrol tomó la decisión trascendental para la industria del país de explotar crudos pesados más ácidos y corrosivos ante el declive natural de la producción en los campos de petróleo liviano, los escasos hallazgos de yacimientos convencionales y la gran demanda mundial de los hidrocarburos <sup>1 2</sup>.

El crudo pesado es altamente corrosivo porque contiene gran cantidad de ácidos nafténicos (NA) y se refieren químicamente a un grupo de moléculas orgánicas compuestas de anillos ciclo alifáticos con un grupo de ácido carboxílico unido <sup>3</sup>, que causan graves problemas de corrosión en la industria de hidrocarburos y amenazan la integridad de los equipos en las instalaciones de las refinerías. Por lo tanto, la eliminación de los ácidos nafténicos se convierte en una gran preocupación y desafío para las refinerías de petróleo.

Para reducir la corrosividad del petróleo crudo de alto TAN (Número de Acidez Total), las refinerías utilizan diferentes estrategias para mitigar la corrosión como: las mejoras en el proceso de refinación; la mezcla de aceites crudos de bajo y alto TAN; inhibidores de corrosión; neutralizadores; control de la velocidad de flujo; inspección en servicio; control de calidad y mejoras en la selección de materiales

---

<sup>1</sup> Revista Semana, “Colombia se adaptó al mercado de los crudos pesados,” Bogotá, p. 1, 2018.

<sup>2</sup> J. H. Peñuela-Muñoz, “Crudos pesados Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia,” VirtualPro, no. 184, p. 3, 2017.

<sup>3</sup> U. A.M. Shams El Din (Material Teating Laboratory, Water and Electicity Dept. Abu Dhabi, “Corrosion of Condensers in Multistage flash Evaporation Distillers,” pp. 49–66, 1996.

para los equipos, basados en materiales con altos contenidos de cromo y molibdeno que son reconocidos como materiales resistentes a la corrosión <sup>4 5</sup>.

Por otra parte, la reducción de TAN en los crudos pesados mediante la eliminación de los ácidos nafténicos se considera uno de los procesos más importantes y actualmente se han propuesto varios procesos que implica la extracción con solventes, adsorción física, descomposición térmica, descarboxilación catalítica y esterificación <sup>6 7 8 9</sup>. Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente proyecto se realiza una revisión bibliográfica del proceso de esterificación como alternativa para la mitigación de la corrosión nafténica generada en unidades de destilación en la industria del petróleo, presentando así la esterificación como una técnica competente para la disminución de la acidez en crudos pesados.

---

<sup>4</sup> E. Slavcheva, B. Shone, and A. Turnbull, "Review of naphthenic acid corrosion in oil refining," *Br. Corros. J.*, vol. 34, no. 2, pp. 125–131, 1999.

<sup>5</sup> P. Jin, W. Robbins, and G. Bota, "Kinetic reaction modeling of naphthenic acid corrosion and sulfidation in refineries - A mechanistic model," *Corrosion*, vol. 74, no. 12, pp. 1351–1362, 2018

<sup>6</sup> S. Nasir Shah, L. Kallidanthiyil Chellappan, G. Gonfa, M. I. A. Mutalib, R. B.M. Pilus, and M. A. Bustam, "Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using phenolate based ionic liquids," *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 487–493, 2016.

<sup>7</sup> Y. Wang, Z. Chu, B. Qiu, C. Liu, and Y. Zhang, "Removal of naphthenic acids from a vacuum fraction oil with an ammonia solution of ethylene glycol," *Fuel*, vol. 85, no. 17–18, pp. 2489–2493, 2006.

<sup>8</sup> V. G. Gaikar and D. Maiti, "Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion- exchange resins," *React. Funct. Polym.*, vol. 31, no. 2, pp. 155–164, 1996.

<sup>9</sup> A. Zhang, Q. Ma, K. Wang, X. Liu, P. Shuler, and Y. Tang, "Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 303, no. 1, pp. 103–109, 2006.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

- Realizar una revisión bibliográfica del proceso de esterificación como metodología alternativa para la mitigación de la corrosión nafténica en la industria del petróleo.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Identificar los factores de mayor influencia sobre el fenómeno de corrosión nafténica en aceros al carbono, de baja aleación e inoxidables presentes en unidades de destilación.
- Describir los procesos empleados en la industria del petróleo para la mitigación de la corrosión nafténica en las unidades de destilación.
- Analizar los factores que influyen sobre el proceso de esterificación de los ácidos nafténicos en la industria del petróleo.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS

El crudo es una mezcla compleja de compuestos químicos orgánicos llamados hidrocarburos. La diversidad de las mezclas determina la apariencia, consistencia y tipo de crudo. El tipo de mezcla esta principalmente determinada por la naturaleza geológica de la formación, la cual determina el origen de la materia orgánica y las condiciones de presión, temperatura y tiempo de formación <sup>10 11</sup>. En el petróleo, por la naturaleza misma de su formación, desde el yacimiento se encuentran presentes impurezas que se consideran indeseables, las cuales se clasifican en: solubles tales como azufre y sus compuestos, ácidos y cloruros orgánicos, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, metales pesados, asfáltenos, resinas y parafinas; e insolubles como la salmuera, sedimentos, y sólidos filtrables. Estas impurezas en su mayoría son agentes corrosivos que ocasionan problemas en los equipos de refinación del crudo <sup>12</sup>.

La industria del petróleo utiliza una escala normalizada por el Instituto Americano del Petróleo (*American Petroleum Institute, API*) para la clasificación de los crudos. Esta medida es inversamente proporcional a la densidad del petróleo, a más grados API el petróleo es más liviano y fluye mejor; según API, los crudos se clasifican de acuerdo con su gravedad API, que se evalúa mediante la Ecuación 1, bajo la norma ASTM D-287 <sup>13</sup>:

---

<sup>10</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO. Tecnología de Materiales. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Corrosión por ácidos nafténicos. Volumen III. ICP, 1997.

<sup>11</sup> MARROQUÍN, Gustavo. Formación de sedimentos durante el hidrotamiento catalítico de crudos pesados. México, 2007, 129p. Trabajo de investigación (doctor en tecnología avanzada). Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada.

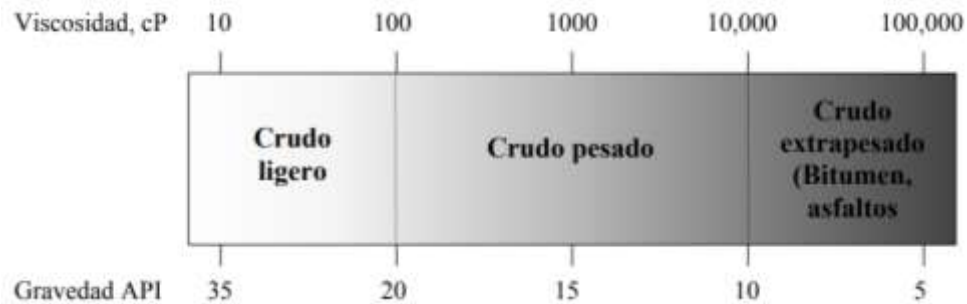
<sup>12</sup> RAMÍREZ, José. Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo, volumen I ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, diciembre de 1997.

<sup>13</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D287. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method). West Conshohocken. ASTM, 2019.

$$API = \frac{141,5}{SG} - 131,5 \quad (1)$$

Donde *SG* se refiere a la gravedad específica de la muestra a 60 °F dividida entre la gravedad específica del agua también a 60 °F. Con base en la gravedad API, el petróleo crudo se clasifica en tres grandes grupos, en el cual, los crudos pesados se encuentran clasificados en el rango de gravedad específica de 10-20. Las principales características que presenta el crudo pesado y extrapesado son su alta viscosidad y acidez, generando problemas de transporte y corrosión en unidades de procesamiento. En la Figura 1, se presenta la clasificación de los crudos según la gravedad API <sup>11</sup>.

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



Fuente: J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Third edition, Marcel Dekker, inc.1999.

Por otra parte, el proceso de refinación consta de dos etapas, en la primera etapa correspondiente a la destilación atmosférica son extraídas las fracciones que dan origen a la gasolina, diésel, naftas, solventes y querosenos, además, parte de gas licuado de petróleo (GLP).

<sup>11</sup> MARROQUÍN, Gustavo. Formación de sedimentos durante el hidrotreatment catalítico de crudos pesados. México, 2007, 129p. Trabajo de investigación (doctor en tecnología avanzada). Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada.



En la segunda etapa de destilación al vacío es procesado el residuo de la etapa anterior y se extrae más diésel y fracciones de gasóleo <sup>14</sup>. Los materiales de construcción normalmente utilizados en las unidades de destilación de crudo se clasifican según la resistencia a la corrosión por ácido nafténico de menor a mayor como: acero al carbono, aceros de baja aleación 5Cr1/2Mo y 9Cr1Mo, y aceros inoxidables 410, 304, 316 y 317. Según la experiencia operativa, los aceros 5Cr1/2Mo y 9Cr1Mo son más resistentes a la corrosión nafténica que el acero al carbono, especialmente en condiciones de flujo <sup>15</sup>. Por último, debido a la composición del crudo pesado se presentan problemas de corrosión en los fondos de la torre de destilación atmosférica, en la torre de destilación al vacío, en los hornos y en las líneas de transferencia de las unidades de destilación <sup>16</sup>.

## **2.2 EFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN**

Los principales procesos que involucran los mecanismos de daño por corrosión en la destilación de crudos son: corrosión por HCl, ácidos nafténicos y sulfidación. Estos procesos pueden ocurrir simultáneamente, dependiendo del tipo de aleación, condiciones de temperatura, pH, concentración, y es posible que uno de ellos sea más crítico que los otros <sup>17</sup>. En la Figura 2, se ilustran las zonas susceptibles a la corrosión nafténica en unidades de refinación.

---

<sup>14</sup> CRUZ, Miguel y COLMENARES, Juan. Evaluación de la corrosividad de fracciones pesadas de ácidos nafténicos. Bucaramanga, 2014, 49p. Trabajo de grado (ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química.

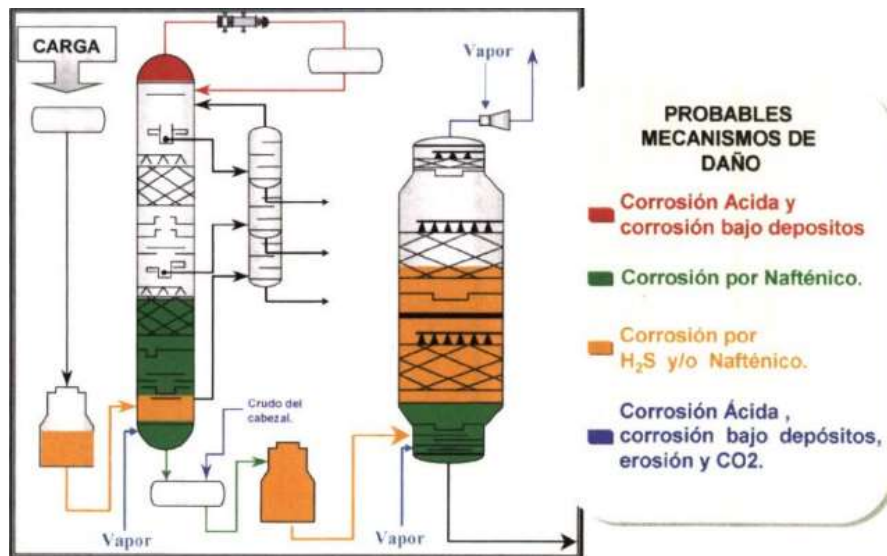
<sup>15</sup> D.R. Qu; Y.G. Zheng; H.M. Jing; Z.M. Yao y W. Ke. "High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media". [En línea]. (agosto de 2006). Disponible en: (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X05002702>).

<sup>16</sup> BAZÁN, José; CORTÉS, Sergio; HERNÁNDEZ, Luisa; MOLINA, Aarón y OLVERA, Eduardo. Corrosión en refinerías. [En línea]. Instituto Politécnico Nacional. (04 diciembre 2018). Disponible en: ([https://www.academia.edu/40165894/Corrosion\\_en\\_Refinerias](https://www.academia.edu/40165894/Corrosion_en_Refinerias)).

<sup>17</sup> GONZÁLEZ, Raúl; PEÑA, Darío y SERNA, José. "Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5cr-1/2mo utilizado en las unidades de destilación". [En línea]. (junio de 2008). Disponible en: (<https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/245/447>).

Los componentes de los equipos más susceptibles a este tipo de corrosión son los codos de los serpentines de los hornos, la tubería de las líneas de transferencia, las zonas de flasheo o vaporización instantánea de las torres atmosférica y de vacío, los codos de retorno, los impulsores de las bombas, las rejillas de relleno, los termopozos y aquellas conexiones donde la configuración mecánica del equipo introduce cambios bruscos en la dirección o restricciones en el fluido como codos, tees, reducciones, boquillas, etc. <sup>18</sup>. La velocidad de corrosión varía en cada una de las secciones, dependiendo de las variables de operación. De esta forma, los ácidos nafténicos pueden ser corrosivos en algunas zonas e inofensivos en otras.

**Figura 2.** Áreas susceptibles a la corrosión por ácidos nafténicos en las unidades de refinación.



Fuente: Quiroga, H. Corrosión en Unidades de Crudo-GCB, ICP, Piedecuesta, abril del 2002.

<sup>18</sup> MEJIA, Carlos. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Bucaramanga, 2009, 91p. Trabajo de investigación (magister en ingeniería de materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

### 2.3 ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Los ácidos nafténicos son ácidos orgánicos de tipo carboxílico con anillos cíclicos saturados que se encuentran presentes en los crudos. Tienen fórmula molecular  $CH_{2n+z}O_2$ , donde n indica el número de átomos de carbono y z es cero o un entero negativo que representa la deficiencia de hidrógeno por la formación de los anillos; dividiendo el valor de z en 2, se obtiene el número de anillos en el compuesto <sup>19</sup>.

El nivel de acidez de un crudo se determina por titulación con hidróxido de potasio (KOH), denominada en la industria del petróleo como *Total Acid Number* o TAN. El TAN indica los miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos presentes en un gramo de muestra de hidrocarburo <sup>20</sup>. Existen dos pruebas estándares para determinar la acidez de un crudo: ASTM D974 que consiste en una titulación colorimétrica <sup>21</sup> y ASTM D664 que es una titulación potenciométrica <sup>22</sup>. La norma ASTM D664 es la más usada, ya que proporciona un error experimental más pequeño que el estándar ASTM D974. Sin embargo, no se puede pasar por alto el hecho de que ambos métodos también consideran gases ácidos como H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, y sales hidrolizables como cloruros de magnesio y calcio <sup>23</sup>.

---

<sup>19</sup> BARRERA, Gerson y SALAS, María. Evaluación de la corrosión por ácidos nafténicos de recubrimientos de Níquel- Alúmina- Molibdeno expuestos a altas temperaturas mediante técnica gravimétrica. Bucaramanga, 2010, 130p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

<sup>20</sup> TRONCOSO, Enrique, Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo; Artículo de ingeniería. Lujan de cuyo, 2009.

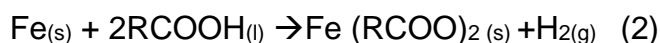
<sup>21</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-974. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. West Conshohocken. ASTM, 2014.

<sup>22</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-664. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. West Conshohocken. ASTM, 2018.

<sup>23</sup> BAPTISTA, I. P. Comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9% Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos. Rio de Janeiro, 2004, 96p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

## 2.4 CORROSIÓN NAFTÉNICA

La corrosión por ácidos nafténicos es un fenómeno que ocurre en su mayor parte en fase líquida y se da a temperaturas entre 200°C y 400°C <sup>24</sup>, es decir, en este rango de temperatura los materiales son más susceptibles al daño. La corrosión por ácidos nafténicos produce una reacción química entre el ácido y el metal. El producto de esta reacción es un naftenato metálico e hidrógeno. Los mecanismos de esta reacción no están definidos claramente, lo que dificulta el estudio de la corrosión por ácidos nafténicos. Mientras unos autores plantean la posibilidad que el mecanismo sea electroquímico, otros se inclinan por un mecanismo de tipo químico, siendo este último el de mayor acogida entre los investigadores. A pesar de no conocer el mecanismo de reacción química, sí se conoce con certeza que el naftenato es de la forma  $Fe (RCOO)_2$ , como se muestra en la Ecuación 2:



Una de las particularidades de la corrosión por ácidos nafténicos en la industria del petróleo, es la solubilidad de los naftenatos que se producen en este proceso, los cuales se disuelven y pasan a ser parte del fluido, perdiéndose así cada vez más metal sin la formación de alguna capa de productos de corrosión. Este factor hace que la corrosión por ácidos nafténicos sea muy peligrosa y que la velocidad de dicha corrosión sea muy grande, ya que, si no se forman dichas capas sobre la superficie del metal, esta queda totalmente desprotegida ante el efecto corrosivo de los distintos componentes del crudo <sup>25</sup>.

---

<sup>24</sup> BERNARDES, Renato. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica. Rio de Janeiro, 2005, 138p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>25</sup> PABON, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Bucaramanga, 2008, 63p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

## 2.5 VARIABLES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN NAFTÉNICA

El fenómeno de corrosión nafténica se ve influenciado por diferentes parámetros: composición del ácido, grado de vaporización, contenido de azufre, acidez del crudo, temperatura, velocidad de flujo y metalurgia del material. A continuación, se detalla cada uno de ellos.

**2.5.1 Composición del ácido.** Los ácidos nafténicos son ácidos carboxílicos cicloalifáticos que se consideran derivados de los naftenos y pueden ser mono, bi-, tri- o policíclicos. Existen infinidad de ácidos nafténicos, con diferentes composiciones, y por lo tanto diferentes propiedades, tales como el peso molecular y el punto de ebullición <sup>25</sup>. La influencia del peso molecular sobre la corrosividad, de acuerdo con Szyprowski y Hendrik, obedece al siguiente concepto: cuanto menor es el peso molecular del ácido nafténico, mayor es su acción corrosiva. Por el contrario, Lewis afirmó que el peso molecular no es el único factor que influye en la corrosividad de un ácido, ya que también depende de su estructura atómica; cuanto más compleja es la estructura, menor es su corrosividad, es decir, mayor es la dificultad para que el ácido reaccione con el hierro, como se muestra en la Figura 3 <sup>23</sup>.

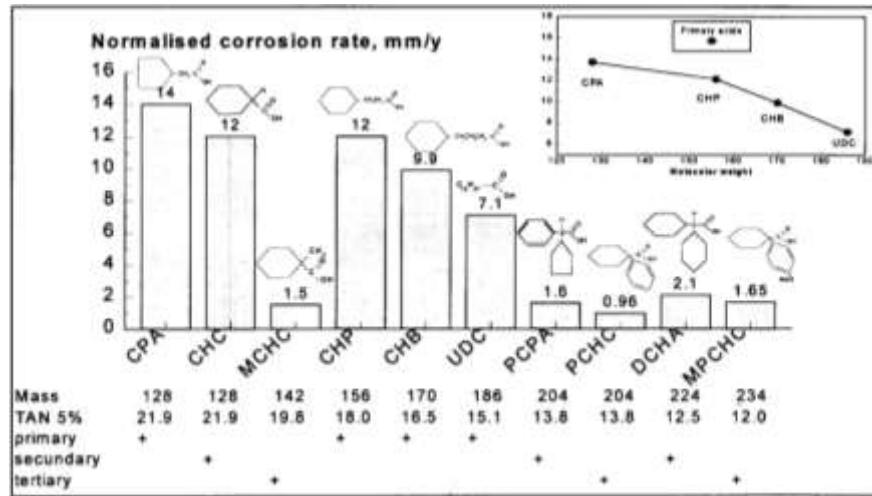
**2.5.2 Grado de vaporización.** El punto de ebullición de los ácidos nafténicos es otro parámetro que afecta la velocidad de corrosión, el cual depende de la composición del ácido; por esta razón es importante determinar el rango de evaporación de los ácidos, ya que entre más bajo sea el punto de ebullición, más baja será la temperatura a la cual se inicia la corrosión.

---

<sup>25</sup> PABON, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Bucaramanga, 2008, 63p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

<sup>23</sup> BAPTISTA, I. P. Comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9% Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos. Rio de Janeiro, 2004, 96p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**Figura 3.** Efecto de la estructura ácida y el peso molecular sobre la velocidad de corrosión.



Fuente: LEWIS, K. R. et al. "Processing Corrosive Crude Oils", NACE Corrosion/99, paper n.377, Amsterdam, Netherlands, 1999.

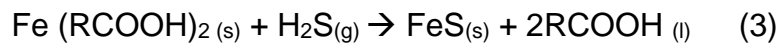
Es importante resaltar que cuando los ácidos se encuentran en fase vapor la corrosión del metal es insignificante, por lo cual no son un riesgo para la infraestructura. Sin embargo, si estos vapores tienden a condensar pueden afectar la integridad estructural de los equipos, ya que el mecanismo de vaporización-condensación, conjugados con los efectos de la velocidad y turbulencia del flujo, actúan como aceleradores causando problemas de corrosión <sup>26</sup>.

**2.5.3 Contenido de azufre.** Uno de los comportamientos más complejos y estudiados fuertemente en los últimos 10 años es la interacción entre el H<sub>2</sub>S y los ácidos nafténicos presentes en los crudos pesados, ya que pueden presentar diferentes situaciones corrosivas en refinería. Para el caso de una cantidad de H<sub>2</sub>S alta, con bajas concentraciones de ácidos nafténicos, el H<sub>2</sub>S forma capas

<sup>26</sup> CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina; CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. [En línea]. (29 abril 2004). Disponible en: (<https://scielo.conicyt.cl/pdf/rfacing/v12n1/art06.pdf>).

protectoras y los ácidos nafténicos aceleran la velocidad de corrosión ya que eliminan estas capas protectoras.

Por otra parte, si los productos de corrosión son muy solubles en el crudo y no forman ninguna capa protectora, se dará una corrosión doble en la cual los dos agentes atacarán el metal reduciendo rápidamente el espesor y consiguio la vida útil del equipo o tubería. Como se evidenció en la Ecuación 2, se producen naftenatos de hierro los cuales son disueltos en el crudo, estos a su vez reaccionan con el ácido sulfhídrico formando sulfuro de hierro en solución y moléculas de ácidos nafténicos, aumentando así la concentración y la velocidad de corrosión nafténica <sup>25</sup>, como se puede apreciar en la Ecuación 3:



Con base en estudios de Baptista se demostró que al aumentar el contenido de Azufre del aceite no se evidenció gran aumento en la velocidad de corrosión del acero al carbono, pero en los otros materiales, esta incluso disminuyó, como se muestra en el Anexo A. Por esta razón, se cree que para contenidos de azufres inferiores a 1% la película formada en la superficie del material ya sea porosa o de baja adherencia, aumenta la velocidad de corrosión y para contenidos superiores a 2% existe la formación de una película protectora que mejora sus características en presencia de cromo y molibdeno <sup>23</sup>.

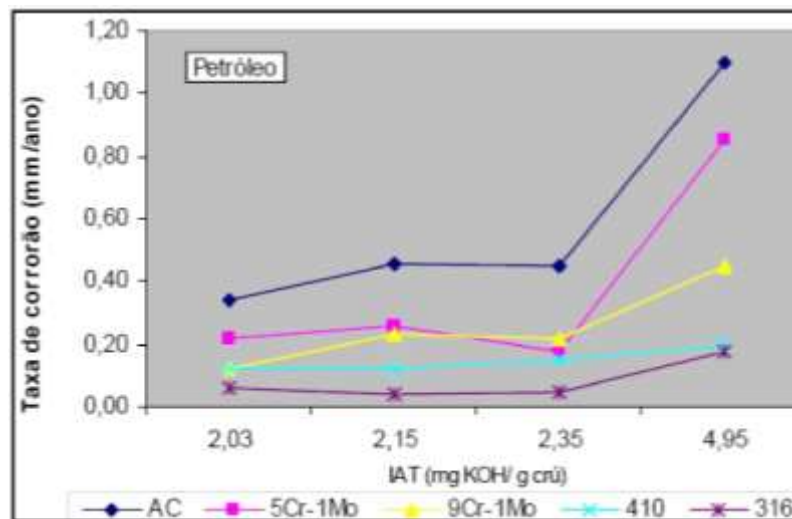
---

<sup>25</sup> PABON, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Bucaramanga, 2008, 63p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

<sup>23</sup> BAPTISTA, I. P. Comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9% Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos. Rio de Janeiro, 2004, 96p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**2.5.4 Acidez del crudo.** La concentración de ácidos nafténicos en el crudo es un factor que influye en la velocidad de corrosión, como se muestra en la Figura 4. En la industria del petróleo se usa el TAN como factor para determinar la concentración de ácidos nafténicos. Por medio del estudio realizado por Baptista se demostró que la velocidad de corrosión tiene una relación lineal con el contenido de acidez del crudo (TAN), como se puede apreciar en el Anexo B <sup>23</sup>. Comúnmente se dice que, a mayor TAN mayor corrosividad, y que a un TAN menor de 0.5 mg KOH/g no se presenta corrosión nafténica, pero esto no se cumple a cabalidad ya que existen diversos factores que alteran esta condición. En estudios realizados los últimos años se han encontrado velocidades de corrosión nafténica significativas usando mezclas con TAN inferior a 0.5 mg KOH/g, incluso en mezclas con TAN de 0.1 mg KOH/g <sup>25</sup>.

**Figura 4.** Velocidad de corrosión en función del TAN para diferentes materiales.



<sup>23</sup> BAPTISTA, I. P. Comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9% Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos. Rio de Janeiro, 2004, 96p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>25</sup> PABON, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Bucaramanga, 2008, 63p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.



Fuente: BERNARDES, Renato. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inonel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica. Rio de Janeiro, 2005, 138p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**2.5.5 Temperatura.** La temperatura es uno de los factores que más influye sobre la corrosión por ácidos nafténicos, aumentando la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura. Estudios realizados afirman que la corrosión nafténica ocurre principalmente en unidades de refinación que operan en el rango de temperatura entre 220°C y 400°C.

En el estudio realizado por Baptista se demostró que, al aumentar la temperatura la velocidad de corrosión aumenta, como se puede apreciar en el Anexo C. A temperaturas de 260°C y 280°C hay un aumento brusco en la velocidad de corrosión, luego se produce otro aumento de menor grado aproximadamente a 350°C y finalmente, la descomposición de los ácidos a temperaturas entre 400°C y 480°C, como se muestra en la Figura 5. Sin embargo, otras investigaciones sostienen que desde los 170°C puede iniciarse la corrosión por ácidos nafténicos, por lo cual es importante resaltar que la temperatura a la que se presente la corrosión está relacionada con el tipo de ácidos nafténicos que componen el crudo

23 25 27 .

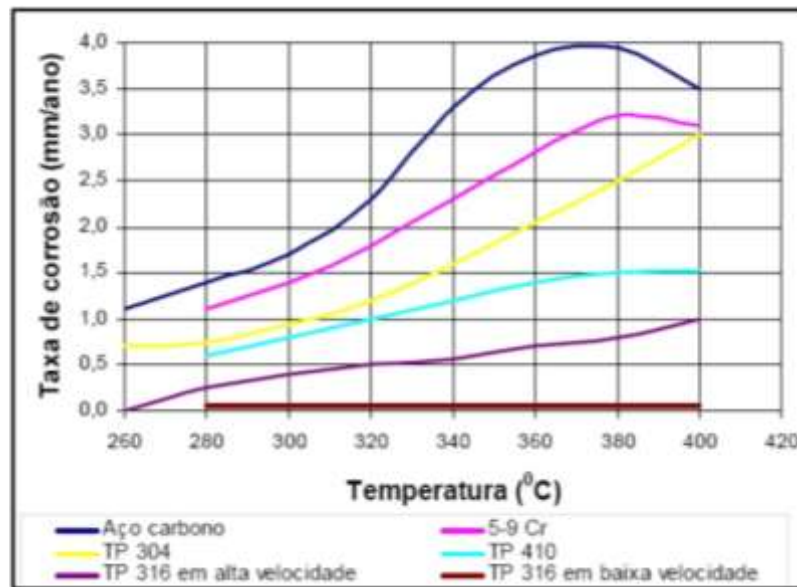
---

<sup>23</sup> BAPTISTA, I. P. Comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9% Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos. Rio de Janeiro, 2004, 96p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>25</sup> PABON, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Bucaramanga, 2008, 63p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

<sup>27</sup> CHÁVEZ, Luis y SÁNCHEZ, Diego. Influencia de la temperatura, concentración y velocidad de flujo en la corrosión por ácidos nafténicos de un acero ASTM A335 (P5). Bucaramanga, 2014, 62p. Trabajo de grado (ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físicoquímicas. Escuela de ingeniería química.

**Figura 5.** Velocidad de corrosión en función de la temperatura para diferentes materiales.



Fuente: CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina; CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. [En línea]. (29 abril 2004). Disponible en: (<https://scielo.conicyt.cl/pdf/rfacing/v12n1/art06.pdf>).

**2.5.6 Velocidad de flujo.** Altas velocidades de flujo tienen el efecto de aumentar la velocidad de corrosión, debido a la disolución más rápida de los naftenatos de hierro en el crudo. En estudios realizados sobre la morfología presente en las estructuras atacadas por ácido nafténico se encontró que, debido al factor de velocidad, la corrosión por ácido nafténico puede ocurrir de dos maneras diferentes: uno asociado con la alta velocidad de flujo que genera altos esfuerzos de corte, existentes en las líneas de transferencia y hornos, como se puede apreciar en la Figura 1 del Anexo D. La segunda, a baja velocidad de flujo, la cual ocurre por condensación ácida en la superficie del metal, en este caso, la corrosión se localiza en forma de hoyos que pueden ser agrupados o aislados, como se observa en la Figura 2 del Anexo D. También existe la posibilidad de corrosión uniforme en las

torres atmosféricas o de vacío y toma forma de tipo de piel naranja, como se puede apreciar en la Figura 3 del Anexo D <sup>23 26</sup>.

**2.5.7 Metalurgia del material.** Con base en la microestructura y componentes de aleación de los materiales, estos pueden llegar a ser más resistentes a la corrosión, debido a diversos factores como la estabilidad del hierro dentro de la estructura cristalina y la facilidad del ácido nafténico para combinarse y formar naftenato. Se ha comprobado que los ácidos nafténicos atacan preferencialmente las zonas ferríticas, mientras las zonas perlíticas presentan una corrosión mucho más baja en los aceros. Por otra parte, se ha encontrado que los aceros aleados con mínimo 12%Cr presentan una alta resistencia a la corrosión nafténica, como se muestra en la Figura 6 <sup>25</sup>.

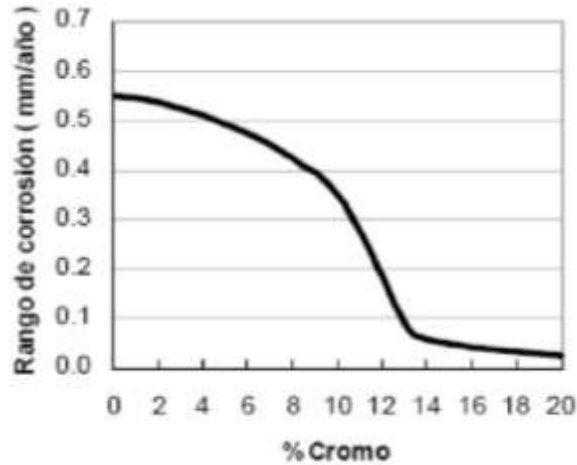
---

<sup>23</sup> BAPTISTA, I. P. Comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9% Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos. Rio de Janeiro, 2004, 96p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>26</sup> CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina; CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. [En línea]. (29 abril 2004). Disponible en: (<https://scielo.conicyt.cl/pdf/rfacing/v12n1/art06.pdf>).

<sup>25</sup> PABON, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Bucaramanga, 2008, 63p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

**Figura 6.** Velocidad de corrosión en función del contenido de cromo del acero.



Fuente: PABON, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Bucaramanga, 2008, 63p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Con base en estudios de laboratorio realizados por Baptista, se evidenció que los aceros con alto contenido de cromo y molibdeno demostraron alta resistencia a la corrosión nafténica frente a las diferentes variables. Igualmente demostró en los materiales de estudio un orden creciente de la resistencia a la corrosión nafténica: acero al carbono, 5% Cr-1/2% Mo, 9% Cr-1% Mo, AISI 410 y AISI 316 <sup>23</sup>. Por consiguiente, en la industria del petróleo es importante controlar y proteger las unidades de procesamiento, para evitar serios problemas como pérdidas económicas y daño en los materiales. Para ello, todas las variables de estudio son de gran importancia en el fenómeno de corrosión nafténica, ya que se relacionan entre sí, siendo de mayor influencia en las unidades de destilación la temperatura, la composición del ácido y la acidez del crudo.

<sup>23</sup> BAPTISTA, I. P. Comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9% Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos. Rio de Janeiro, 2004, 96p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

## 2.6 PROCESOS PARA LA MITIGACIÓN DE LA CORROSIÓN NAFTÉNICA

Actualmente la industria emplea diferentes alternativas para el control de la corrosión causada por los ácidos nafténicos mediante dos enfoques. El enfoque físico que implica separar los ácidos del crudo mediante procesos como la neutralización y la extracción con solventes<sup>28 29 30</sup> y el enfoque químico que consiste en eliminar el grupo carboxilo del ácido mediante procesos como el mezclado de crudos (blending), el uso de inhibidores de corrosión, la esterificación y la hidrogenación<sup>31 32 33 34 35 36</sup>. Otros métodos se han desarrollado en la industria los cuales también han resultado efectivos como la aplicación de recubrimientos, la mejora de la metalurgia y la limitación de la velocidad de flujo. En algunos casos, dependiendo del tipo de crudo y de las condiciones de operación de las refinerías,

---

<sup>28</sup> ANDERSON, K. et al. "Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids" *Fuel*, vol. 108, pp. 715–722, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.02.030.

<sup>29</sup> SILVA, J. P. et al. "Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clay adsorbent" *Fuel Process. Technol.*, vol. 112, pp. 57–63, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.07.033.

<sup>30</sup> BLUM, S. et al. "*Thermal decomposition of naphthenic acids*" Google Patents, no. 19, pp. 0–4, 1998, [Online]. Disponible: <https://patents.google.com/patent/US5820750A/en>.

<sup>31</sup> DING, L. et al. "Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earthmetal oxides and ZnO catalysts" *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 371, no. 1–2, pp. 121–130, 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.09.040.

<sup>32</sup>FU, X. et al. "Catalytic decarboxylation of petroleum acids from high acid crude oils over solid acid catalysts," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 3, pp. 1923–1929, 2008, doi: 10.1021/ef7006547.

<sup>33</sup> WANG, Y. Z. et al. "Removal of naphthenic acids from a diesel fuel by esterification" *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 2, pp. 941–943, 2007, doi: 10.1021/ef060501r.

<sup>34</sup> WANG, Y. Z; LIU, Y. P. y LIU, C. G. "Removal of naphthenic acids of a second vacuum fraction by catalytic esterification" *Pet. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 12, pp. 1424–1432, 2008, doi: 10.1080/10916460701272229.

<sup>35</sup> MANDAL, P. C; et al. "Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries" *Fuel*, vol. 94, pp. 620–623, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.008.

<sup>36</sup> MANDAL, P. C; et al. "Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol" *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 641–644, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.058.

es necesario implementar más de un método de control en unidades de destilación <sup>37</sup>. A continuación, se detalla cada uno de ellos.

**2.6.1 Neutralización.** Es un proceso que se le aplica a los crudos pesados y consiste en agregar soluciones alcalinas tales como hidróxidos para neutralizar el crudo <sup>38</sup>. Este proceso se implementa mediante tres métodos: extracción, destrucción y adsorción. En primer lugar, la extracción es un tratamiento alcalino con solución de soda cáustica diluida en el crudo para el control de la corrosión en las unidades de destilación <sup>39</sup>. Para este proceso se pueden usar compuestos como hidróxido de tetraalquilamonio, metales alcalinos o alcalinotérreos <sup>40</sup>. Por otro lado, la destrucción consiste en la descarboxilación catalítica a temperaturas mayores de 250°C que elimina el grupo carboxilo del ácido, generando como subproducto de la reacción dióxido de carbono gaseoso (CO<sub>2</sub>) <sup>39</sup>. Estudios recientes muestran que el ZrO<sub>2</sub> como catalizador puede promover la descarboxilación catalítica de ácidos en agua a condiciones críticas <sup>41</sup>. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se limitan a sistemas catalíticos de complejos en metales de transición que poseen baja estabilidad a altas temperaturas de reacción. Por último, en la adsorción se puede utilizar óxido de níquel (para una corriente de queroseno), resinas de intercambio

---

<sup>37</sup> GROYSMAN, Alec. *En: Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry*. Volumen 32. Norfolk: Springer, 2017. p 356.

<sup>38</sup> CHANG, R y GOLDSBY, K. A Esteres. En: Libro De Química, 7 Edición, no. 2017.

<sup>39</sup> SHAH, S. N. et al. "Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids" *Fuel*, vol. 181, pp. 579–586, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.041.

<sup>40</sup> RANA, B. S. et al. "Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor" *Fuel*, vol. 231, no. September 2017, pp. 271–280, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.05.074.

<sup>41</sup> WATANABE, W. et al. "Catalytic decarboxylation of acetic acid with zirconia catalyst in supercritical water" *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 149–156, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00677-9.

iónico de base fuerte (para aceites lubricantes) o materiales híbridos a base de sílice iónica para este propósito <sup>37</sup>.

**2.6.2 Extracción por solventes.** Esta técnica consiste en la adición de un solvente generalmente orgánico al crudo para que concentre los ácidos y los separe para facilitar su extracción. Son utilizados varios solventes, tales como los derivados de imidazol usados para la eliminación de ácidos nafténicos, obteniendo un 67% de eficiencia. Sin embargo, esta técnica tiene como desventaja que requiere una gran cantidad de solventes y energía para la eliminación de estos, generando así numerosos residuos orgánicos <sup>39 40</sup>.

**2.6.3 Mezclado de crudos.** Es un método empleado por las refinerías que consiste en la adición de un crudo de bajo TAN a un crudo de alto TAN, con el propósito de diluir los ácidos nafténicos para obtener una mezcla de baja corrosividad. Este proceso se diferencia de la neutralización puesto que el crudo resultante sigue estando en un pH ácido y no necesariamente llega a un pH neutro. Es un método muy utilizado principalmente por las refinerías que procesan diferentes tipos de crudos y se ha demostrado que es efectivo reduciendo significativamente el número total de acidez. Su principal limitación radica en la disponibilidad de crudos con bajo

---

<sup>37</sup> GROYSMAN, Alec. *En: Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry*. Volumen 32. Norfolk: Springer, 2017. p 356.

<sup>39</sup> SHAH, S. N. et al. "Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids" *Fuel*, vol. 181, pp. 579–586, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.041.

<sup>40</sup> RANA, B. S. et al. "Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor" *Fuel*, vol. 231, no. September 2017, pp. 271–280, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.05.074.

TAN. Además de esto, en algunas ocasiones no es un método de control muy efectivo ya que los compuestos ácidos permanecen en el crudo <sup>9 18 24 40 42</sup>.

**2.6.4 Inhibidores de corrosión.** Su principal objetivo es interrumpir el proceso electroquímico por el cual se forma la celda de corrosión entre el metal y el electrolito (ácido nafténico) <sup>4</sup>. Los inhibidores de corrosión se comprenden en 4 categorías principales: secuestradores, agentes reactivos, inhibidores en fase vapor y formadores de películas. Los secuestradores son los encargados de robar el oxígeno el cual representa una amenaza para la oxidación del material, retrasando la corrosión nafténica; algunos ejemplos que se utilizan en la industria del petróleo y gas es el dióxido de azufre y el bisulfito de sodio <sup>43 44</sup>. La inhibición por agentes reactivos sucede a nivel del cátodo de la celda electroquímica, donde los cationes

---

<sup>9</sup> A. Zhang, Q. Ma, K. Wang, X. Liu, P. Shuler, and Y. Tang, "Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 303, no. 1, pp. 103–109, 2006.

<sup>18</sup> MEJIA, Carlos. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Bucaramanga, 2009, 91p. Trabajo de investigación (magister en ingeniería de materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

<sup>24</sup> BERNARDES, Renato. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica. Rio de Janeiro, 2005, 138p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>40</sup> RANA, B. S. et al. "Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor" *Fuel*, vol. 231, no. September 2017, pp. 271–280, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.05.074.

<sup>42</sup> BABAIA. E. "Naphthenic acid corrosion literature survey." *Nalco/Exxon Energy Chemicals. Corrosion 99. Paper No 0378.*

<sup>4</sup> E. Slavcheva, B. Shone, and A. Turnbull, "Review of naphthenic acid corrosion in oil refining," *Br. Corros. J.*, vol. 34, no. 2, pp. 125–131, 1999.

<sup>43</sup> SALES, M. M. et al. "Reporte Técnico CIMCOOL Selección de un Inhibidor de Corrosión Reporte Técnico CIMCOOL" pp. 3–5, 2007.

<sup>44</sup> ASRAR, N. et al., "La corrosión: la lucha más extensa" *Oilf. Rev.*, vol. 28, no. 2, pp. 36–51, 2016.



del material reaccionan con los aniones del inhibidor formando películas insolubles, que se adhieren a la superficie de los metales y evitan la corrosión del material y la evolución de hidrógeno. Los inhibidores de la fase vapor ayudan a combatir la corrosión y bloquean la formación de ácidos carbónicos como el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  <sup>44</sup>.

Finalmente, los inhibidores formadores de películas son los más utilizados en la industria del petróleo y gas, su función consiste en crear una película delgada entre el metal y los fluidos, donde las cabezas polares de las cadenas alquílicas forman un enlace en la superficie del metal protegiéndolo y evitando su corrosión como se puede evidenciar en la Figura 7 <sup>44</sup>. Los ingredientes activos de los inhibidores orgánicos contienen uno o más grupos funcionales con uno o más heteroátomos (N, O, S o P), a través de los cuales los inhibidores se anclan en la superficie del metal. La eficiencia de inhibición generalmente se encuentra en la siguiente secuencia: P > S > N > O. En los casos donde se ha logrado una adecuada selección y aplicación de inhibidores, se ha observado una disminución en la velocidad de corrosión del 80 al 90%. Como resultado, los inhibidores que contienen fósforo son más efectivos (94-99%) que los inhibidores que contienen azufre (80-85%) a 50-75 ppm <sup>18 37</sup>.

**2.6.5 Hidrogenación.** Es una reacción de oxidación-reducción (Redox) con el objetivo de inyectar hidrógeno para generar compuestos orgánicos insaturados. La hidrogenación catalítica se usa comúnmente para destilados industriales o aceites residuales teniendo en cuenta una cinética de reacción elevada en presencia de

---

<sup>44</sup> ASRAR, N. et al., "La corrosión: la lucha más extensa" Oilf. Rev., vol. 28, no. 2, pp. 36–51, 2016.

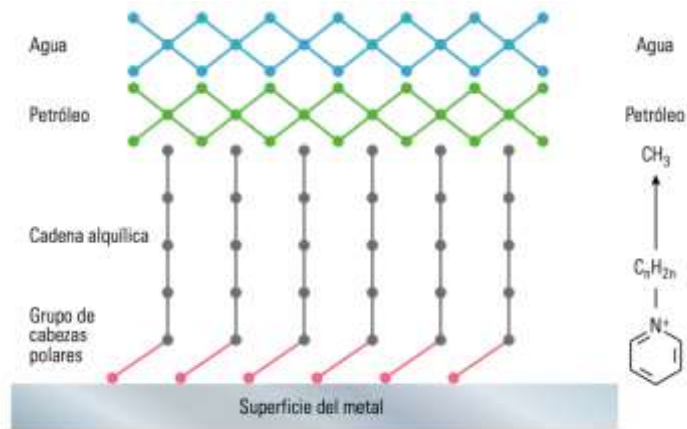
<sup>18</sup> MEJIA, Carlos. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Bucaramanga, 2009, 91p. Trabajo de investigación (magister en ingeniería de materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

<sup>37</sup> GROYSMAN, Alec. *En: Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry*. Volumen 32. Norfolk: Springer, 2017. p 356.

catalizadores como el paladio y níquel; requiere un gran consumo de hidrógeno y grandes inversiones en modificación de equipos.

La hidrogenación es uno de los últimos recursos en la industria del petróleo debido a que las técnicas son costosas de implementar por la necesidad de equipos con nuevas tecnologías, además, sus aplicaciones son limitadas <sup>40</sup>.

**Figura 7.** Formación de películas generadas por inhibidores de corrosión en la superficie del metal.



Fuente: ASRAR, N. et al., “La corrosión: la lucha más extensa” Oilf. Rev., vol. 28, no. 2, pp. 36–51, 2016.

**2.6.6 Aplicación de recubrimientos.** Los recubrimientos han venido desarrollándose con especial interés pues controlan los efectos de la corrosión sobre las superficies metálicas. Su objetivo primordial es evitar que el agente corrosivo se difunda a través de él hasta llegar al metal base. Es importante considerar que la superficie metálica y el recubrimiento se constituyen como un solo sistema con muy buena compatibilidad térmica y química. El uso de recubrimientos a base de óxidos de niobio y tántalo, aplicados por pulverización térmica, puede

<sup>40</sup> RANA, B. S. et al. “Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor” Fuel, vol. 231, no. September 2017, pp. 271–280, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.05.074.

considerarse una alternativa técnicamente viable a los aceros comunes e inoxidables. Los resultados de esta tecnología han demostrado ser prometedores <sup>24</sup>  
<sup>37</sup>.

**2.6.7 Aleaciones resistentes a la corrosión.** El uso de aleaciones resistentes a la corrosión es una forma práctica para controlar la corrosión por ácidos nafténicos (NAC). El contenido mínimo de cromo y molibdeno en los aceros inoxidables austeníticos debe ser del 12%Cr y 3%Mo; cuanto mayor sea su contenido en los aceros inoxidables, mejor será su resistencia al NAC. Cuando el molibdeno está presente en el acero inoxidable, la superficie se enriquece en Mo, aumentando la estabilidad de la película protectora pasiva. Según Alec Groysman el aluminio, titanio y sus aleaciones, SS 317L (4–5% en peso Mo), 904L (4% en peso Mo) y AL6XN (6% en peso Mo), aleaciones base níquel Hastelloy C-276, Incoloy 825 e Inconel 625 son resistentes a la corrosión de ácidos nafténicos <sup>37</sup>.

Las refinerías utilizan diferentes materiales en su infraestructura, donde los aceros de baja aleación como 5%Cr-1/2%Mo y 9%Cr -1%Mo pueden instalarse en regiones con un nivel moderado de corrosión, y el acero inoxidable 316 o 317 en regiones con velocidades críticas. El intercambio de materiales debe realizarse con precaución, para que resulte en una favorable relación costo-beneficio <sup>18 24 37</sup>.

---

<sup>24</sup> BERNARDES, Renato. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica. Rio de Janeiro, 2005, 138p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>37</sup> GROYSMAN, Alec. *En: Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry*. Volumen 32. Norfolk: Springer, 2017. p 356.

<sup>18</sup> MEJIA, Carlos. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Bucaramanga, 2009, 91p. Trabajo de investigación (magister en ingeniería de materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

**2.6.8 Limitación de la velocidad de flujo.** La velocidad de flujo es un variable que afecta la velocidad de corrosión por ácidos nafténicos y se debe tener en cuenta para el control de corrosión. Con base en investigaciones se determinó que la velocidad de flujo crítica para acero al carbono es de 25 m/s y para SS316 es de 120 m/s sin flujo turbulento <sup>37</sup>.

**2.6.9 Esterificación.** La reducción del TAN de los crudos altamente ácidos mediante la eliminación de ácidos nafténicos se considera un proceso de gran importancia en la industria del petróleo <sup>40</sup>. Actualmente se utiliza la esterificación como un proceso novedoso para la reducción de dicho contenido de ácidos nafténicos presentes en el crudo, donde el contenido de azufre, el grado de acidez y la temperatura de trabajo logran generar una degradación del material causando la pérdida de sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas <sup>8 36 39</sup>, siendo responsables de una variedad de problemas de corrosión en las unidades de procesamiento y destilación de crudo de alto TAN <sup>40</sup>. Debido a que los ácidos nafténicos están formados principalmente por cadenas mono-carboxílicas de  $\text{CH}_{2n+z}\text{O}_2$  que afectan negativamente la integridad del material se utiliza este proceso de esterificación <sup>33</sup>, el cual reduce de manera directa los ácidos a ésteres

---

<sup>37</sup> GROYSMAN, Alec. *En: Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry*. Volumen 32. Norfolk: Springer, 2017. p 356.

<sup>40</sup> RANA, B. S. et al. "Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor" *Fuel*, vol. 231, no. September 2017, pp. 271–280, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.05.074.

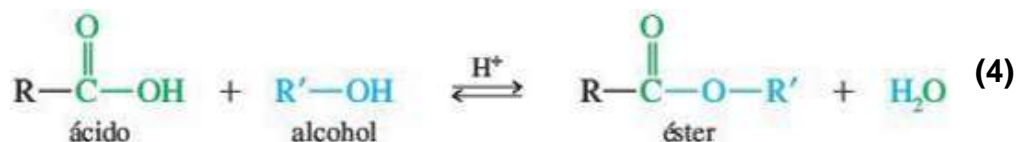
<sup>8</sup> V. G. Gaikar and D. Maiti, "Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion- exchange resins," *React. Funct. Polym.*, vol. 31, no. 2, pp. 155–164, 1996.

<sup>36</sup> MANDAL, P. C; et al. "Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol" *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 641–644, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.058.

<sup>39</sup> SHAH, S. N. et al. "Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids" *Fuel*, vol. 181, pp. 579–586, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.041.

<sup>33</sup> WANG, Y. Z. et al. "Removal of naphthenic acids from a diesel fuel by esterification" *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 2, pp. 941–943, 2007, doi: 10.1021/ef060501r.

en presencia de un grupo hidroxilo (alcoholes) por medio de una reacción de sustitución que reemplaza los grupos hidroxilo del ácido por radicales carbonados del alcohol como se muestra en la Ecuación 4 <sup>45</sup>. El objetivo del proceso es generar ésteres no corrosivos que ayudan a mitigar los problemas de degradación causada en las unidades de destilación del crudo <sup>46 47</sup>.



## 2.7 ESTERIFICACIÓN

La esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes está influenciada por diferentes factores que afectan directamente la cinética de la reacción como la presencia y el tipo de catalizador, la temperatura de reacción, la cantidad de alcohol utilizada, entre otros <sup>35 48</sup>.

**2.7.1 Catalizadores.** Empresas como la Exxon Research and Engineering Company han venido usando la esterificación para reducir el nivel de acidez del

---

<sup>45</sup> WADE, L. G. "Digitalizado Química Orgánica" Volumen 2, Séptima ed., vol. 2, no. 7. Pearson, 2011.

<sup>46</sup> WU, Y. et al. "Preparation of hydrotalcite-supported potassium carbonate catalyst by microwave for removing acids from crude oil by esterification" *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 39, no. 11, pp. 831–837, 2011, doi: 10.1016/s1872-5813(11)60048-0.

<sup>47</sup> REDONDO, N; DIEUZEIDE, M. L. y AMADEO, N. "Acid removal from crude oils by catalytic esterification naphthenic acid catalize by Mg/Al hydrotalcite" *Catal. Today*, no. September, pp. 0–1, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.09.051.

<sup>35</sup> MANDAL, P. C; et al. "Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries" *Fuel*, vol. 94, pp. 620–623, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.008.

<sup>48</sup> WANG, Y. Z. et al., "Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification" *Fuel*, vol. 116, pp. 723–728, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.047.

petróleo sin el uso de ningún catalizador <sup>48 49</sup>, lo que afecta negativamente a la velocidad de reacción debido a que se requieren días para alcanzar el equilibrio, generando aumentos en los costos ocasionados por la corrosión y el sobretiempo <sup>47 50</sup>. El uso de catalizadores ha sido estudiado en diferentes investigaciones debido a su variedad; siendo empleados catalizadores homogéneos, heterogéneos y enzimáticos <sup>51</sup>. Se conocen como catalizadores homogéneos aquellos que se encuentran en fase líquida al igual que los reactivos, y heterogéneos a aquellos que se encuentran en fase sólida <sup>52</sup>. Dentro de la clasificación de los catalizadores se posicionan algunos ejemplos de estos donde se encuentran ácidos orgánicos e inorgánicos entre los homogéneos, algunas sales y óxidos metálicos entre los heterogéneos y, además, en algunas ocasiones se utilizan catalizadores enzimáticos como las lipasas y las pseudomonas <sup>49</sup>. En el ANEXO E se muestran los tipos de catalizadores utilizados en la industria del biodiesel en los procesos de esterificación <sup>53</sup>. Recientes estudios han demostrado que la esterificación utilizando

---

<sup>48</sup> WANG, Y. Z. et al., "Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification" *Fuel*, vol. 116, pp. 723–728, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.047.

<sup>49</sup> WANG, Y. Z; LIU, Y. P. y LIU, C. G. "Kinetics of the esterification of lowconcentration naphthenic acids and methanol in oils with or without SnO as a catalyst" *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2203–2206, 2008, doi: 10.1021/ef800138h.

<sup>47</sup> REDONDO, N; DIEUZEIDE, M. L. y AMADEO, N. "Acid removal from crude oils by catalytic esterification naphthenic acid catalize by Mg/Al hydrotalcite" *Catal. Today*, no. September, pp. 0–1, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.09.051.

<sup>50</sup> LIU, Y; LOTERO, E. y GOODWIN, J. G. "Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification" *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 245, no. 1–2, pp. 132–140, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.09.049.

<sup>51</sup> ALTIOKKA, M. R. y ÇITAK, A "Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst" *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 141–148, 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00381-2.

<sup>52</sup> JIN, X. et al., "A novel homogeneous catalysis–liquid/solid separation system for highly effective recycling of homogeneous catalyst based on a phosphinefunctionalized polyether guanidinium ionic liquid" *Mol. Catal.*, vol. 475, no. July, p. 110503, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.110503.

<sup>53</sup> CABELLO, C; RINCON, S. y ZEPED, A. "Types of heterogeneous catalysts used for biodiesel production" *Afinidad*, vol. 74, no. 577, pp. 51–59, 2017.

catalizadores es más favorable y productiva que sin el uso de estos <sup>36</sup>. Además, otros han mostrado que las reacciones con catalizadores homogéneos ocurren a una menor temperatura que con heterogéneos debido a una mayor actividad química en la reacción <sup>47 53</sup>. Por otro lado, el uso de catalizadores sólidos (heterogéneos) evita la formación de emulsiones en el crudo, no genera sobrecostos eliminando el exceso del mismo, el tiempo de reacción es menor, se favorece la eliminación del agua y son reutilizables <sup>45 52 54</sup>. Inclusive hay estudios <sup>35 36 49</sup> sobre cómo el SnO, un óxido metálico, es un catalizador efectivo para la eliminación del ácido en el crudo y se demostró que en presencia del catalizador heterogéneo el proceso ocurre de manera más eficiente.

---

<sup>36</sup> MANDAL, P. C; et al. "Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol" *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 641–644, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.058.

<sup>47</sup> REDONDO, N; DIEUZEIDE, M. L. y AMADEO, N. "Acid removal from crude oils by catalytic esterification naphthenic acid catalize by Mg/Al hydrotalcite" *Catal. Today*, no. September, pp. 0–1, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.09.051.

<sup>53</sup> CABELLO, C; RINCON, S. y ZEPED, A. "Types of heterogeneous catalysts used for biodiesel production" *Afinidad*, vol. 74, no. 577, pp. 51–59, 2017.

<sup>45</sup> WADE, L. G. "Digitalizado Química Orgánica" Volumen 2, Séptima ed., vol. 2, no. 7. Pearson, 2011.

<sup>52</sup> JIN, X. et al., "A novel homogeneous catalysis–liquid/solid separation system for highly effective recycling of homogeneous catalyst based on a phosphinefunctionalized polyether guanidinium ionic liquid" *Mol. Catal.*, vol. 475, no. July, p. 110503, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.110503.

<sup>54</sup> ENGIN, A; HALUK, H. y GURKAN, K. "Production of lactic acid esters catalyzed by heteropoly acid supported over ion-exchange resins" *Green Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 460–466, 2003, doi: 10.1039/b303327a.

<sup>35</sup> MANDAL, P. C; et al. "Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries" *Fuel*, vol. 94, pp. 620–623, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.008.

<sup>36</sup> MANDAL, P. C; et al. "Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol" *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 641–644, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.058.

**2.7.2 Temperatura de reacción.** Se ha podido observar en varias investigaciones que el índice de acidez total disminuyó al aumentar la temperatura de reacción <sup>35 36</sup>. En presencia de un catalizador heterogéneo, la acidez disminuyó significativamente a temperaturas de reacción entre 200°C y 300°C, pero una vez fue sobrepasada esta temperatura el TAN disminuyó lentamente hasta alcanzar un valor inferior a 0.5 mg de KOH/g, el límite superior de un crudo con bajo índice de acidez. Generalmente las reacciones de esterificación son endotérmicas, es decir, a medida que aumenta la temperatura de reacción produce ésteres hasta que se alcanza un equilibrio químico <sup>48</sup>. Adicionalmente Palani y Pandurangan informaron que una creciente temperatura de reacción promueve la eliminación del agua formada como subproducto de la esterificación. Esta agua actúa como un veneno por adsorción para los catalizadores sólidos; por lo tanto, la eliminación del agua puede mejorar la actividad del catalizador al aumentar la temperatura <sup>40 55</sup>.

**2.7.3 Cantidad de alcohol.** El proceso de esterificación siempre se lleva a cabo en presencia de un alcohol, siendo el metanol el más comúnmente usado en la industria <sup>56</sup>. Existen investigaciones donde enfatizan que una cantidad adecuada de

---

<sup>35</sup> MANDAL, P. C; et al. "Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries" *Fuel*, vol. 94, pp. 620–623, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.008.

<sup>36</sup> MANDAL, P. C; et al. "Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol" *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 641–644, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.058.

<sup>48</sup> WANG, Y. Z. et al., "Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification" *Fuel*, vol. 116, pp. 723–728, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.047.

<sup>40</sup> RANA, B. S. et al. "Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor" *Fuel*, vol. 231, no. September 2017, pp. 271–280, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.05.074.

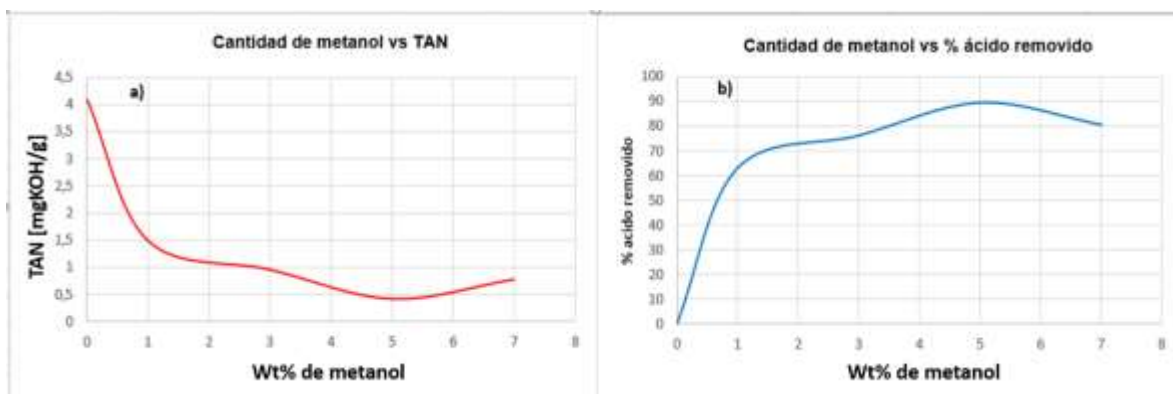
<sup>55</sup> PALANI, A. y PANDURANGAN, A "Esterification of acetic acid over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves" *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 226, no. 1, pp. 129–134, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2004.09.017.

<sup>56</sup> DOS SANTOS, R. C. M. et al. "Ethyl esters obtained from pequi and macaúba oils by transesterification with homogeneous acid catalysis" *Fuel*, vol. 259, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116206.



metanol tiene una influencia importante en la eliminación de hasta el 90% del ácido en un reactor de lecho fijo. La Figura 8.a muestra como a medida que aumenta la cantidad de metanol, el número total de acidez disminuye entrando en un estado estacionario en el que se alcanza valores de TAN menores a 1 mg KOH/g. De igual manera, la Figura 8.b muestra que al aumentar el contenido de metanol también lo hace el porcentaje de ácido removido hasta alcanzar valores máximos de 89.5%, mostrando una tendencia inversamente proporcional entre el número total de acidez y el porcentaje de ácido removido. Por otro lado, factores como la cantidad de catalizador, la temperatura de reacción y la cantidad de metanol se utilizan en una cantidad óptima hasta llegar a un punto de inflexión donde por encima de este la reacción se vuelve lenta y constante <sup>35 36</sup>.

**Figura 8.** Influencia de la cantidad de metanol en la esterificación.



Fuente: WANG, Y. Z; LIU, Y. P. y LIU, C. G. "Removal of naphthenic acids of a second vacuum fraction by catalytic esterification" *Pet. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 12, pp. 1424–1432, 2008, doi: 10.1080/10916460701272229.

<sup>35</sup> MANDAL, P. C; et al. "Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries" *Fuel*, vol. 94, pp. 620–623, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.008.

<sup>36</sup> MANDAL, P. C; et al. "Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol" *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 641–644, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.058.

**2.7.4 Tiempo de reacción.** La esterificación ocurre con o sin catalizador, pero sin ellos el tiempo que se necesita para alcanzar el equilibrio químico aumenta considerablemente <sup>50 57</sup>. Y. Z. Wang demostró experimentalmente la influencia del tiempo de reacción en presencia de un catalizador heterogéneo (SnO) en la esterificación. El ANEXO F (a) muestra el tiempo de reacción vs el número total de acidez donde se evidencia que, a mayor tiempo de reacción, el TAN se estabiliza a valores menores de 0,2 mg KOH/g lo cual disminuye el fenómeno de corrosión de manera espontánea. Por otro lado, el ANEXO F (b) muestra el tiempo de reacción vs el % de ácido removido, e informa una tendencia proporcional en las primeras 5 horas hasta alcanzar un equilibrio químico donde por encima de este, la reducción del TAN es mínima.

**2.7.5 Tipos de aceros.** En estudios realizados por Hernández, M. y Gómez, E. de la reducción de la corrosividad de un crudo pesado colombiano de alta acidez mediante la esterificación, se ejecutaron pruebas de inmersión total en una autoclave a diferentes tiempos, temperaturas de reacción y exceso de alcohol para determinar el porcentaje de reducción de corrosividad cuando el crudo es esterificado. Se evaluó el efecto de la esterificación de los ácidos nafténicos del crudo pesado sobre la corrosión de un acero al carbono ASTM A106 Grado B en un crudo de TAN 7,33 mgKOH/g, obteniendo los mejores resultados de operación con temperatura de 250°C y 600 min de reacción; se logró disminuir la velocidad de corrosión de 34,16 mpy a 3,08 mpy, correspondiente a una reducción del 90,9%. En el ANEXO G se puede apreciar que el proceso de esterificación es efectivo en el

---

<sup>50</sup> LIU, Y; LOTERO, E. y GOODWIN, J. G. "Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification" J. Mol. Catal. A Chem., vol. 245, no. 1–2, pp. 132–140, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.09.049.

<sup>57</sup> HUSSAIN Z. y KUMAR, R. "Kinetics & simulation of non-catalytic esterification" Mater. Today Proc., vol. 5, no.9, pp. 18287–18296, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.06.167.

acero ASTM A106 Grado B disminuyendo el efecto corrosivo de los ácidos nafténicos con el aumento de la temperatura y el tiempo de reacción <sup>58 59</sup>.

Por otra parte, es viable evaluar el efecto de la esterificación de los ácidos nafténicos del crudo pesado en los aceros de baja aleación 5Cr1/2Mo y 9Cr1Mo para disminuir la corrosión nafténica, ya que este tipo de materiales comparados con los aceros al carbono son más resistentes, pero aun así no son tan resistentes a los ácidos nafténicos como los aceros inoxidable ya que contienen menor contenido de Cr y Mo, por esta razón son más económicos. Sin embargo, actualmente no se ha hecho un enfoque al estudio de la esterificación en aceros inoxidable, debido a su alto contenido de Cr y Mo que aportan resistencia a la corrosión nafténica, por esta razón no es muy relevante realizar el proceso de esterificación a este tipo de materiales.

---

<sup>58</sup> HERNANDEZ, Marian y GÓMEZ, Elias. Reducción de la corrosividad de un crudo pesado colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Bucaramanga, 2010, 45p. Trabajo de grado (ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Química.

<sup>59</sup> H. Quiroga-Becerra, C. Mejía-Miranda, D. Laverde-Cataño, M. Hernández-López, M. Gómez-Sánchez. A Kinetic study of esterification of naphthenic acids from a Colombian heavy crude oil. Ecopetrol S.A. Instituto Colombiano.

### 3. DISCUSIÓN

Basado en la literatura, los crudos son una mezcla de hidrocarburos determinados por su naturaleza geológica de formación. En su composición existen impurezas como el azufre, ácidos y cloruros orgánicos, entre los que se encuentran los ácidos nafténicos, que influyen directamente en la clasificación del crudo. Por lo tanto, las características de este varían en función de la cantidad de ácido y dependiendo de su composición cambian algunas propiedades como el peso molecular y el punto de ebullición. El grado de acidez del crudo, medido por el número total de acidez (TAN), es una variable de gran importancia que mantiene una relación directa entre la velocidad de corrosión y el contenido de acidez del crudo; es decir, a mayor TAN mayor corrosividad. Otros factores que afectan la vida útil del metal y generan corrosión nafténica son el grado de vaporización, el contenido de azufre, la velocidad de flujo y la temperatura de trabajo en las unidades de destilación que operan en el rango de 220° - 400°C. Además, se evidencia que los ácidos nafténicos con peso molecular bajo son más corrosivos.

Con base en la literatura se determinó que los aceros presentan un orden creciente a la resistencia de los ácidos nafténicos, siendo los aceros al carbono los de menor resistencia a la corrosión, seguidos de los de baja aleación y finalmente los aceros inoxidable que poseen mayor resistencia ya que presentan una capa pasiva protectora. En la industria del petróleo es importante controlar y proteger las unidades de procesamiento para evitar daños en los materiales y con ello pérdidas económicas, por consiguiente, hay diferentes alternativas para el control de la corrosión nafténica que dependen del tipo de crudo y las condiciones de operación. Las referencias bibliográficas consultadas indican que hay diferentes formas de disminuir el TAN del crudo de manera eficiente; técnicas como el mezclado de crudos, la aplicación de recubrimientos o la mejora de la metalurgia han sido efectivas para mitigar el deterioro de los materiales a causa del efecto corrosivo del ácido.

Otras técnicas como la neutralización y la esterificación también han probado ser eficientes al eliminar el compuesto ácido del crudo para evitar cambios en los materiales. Esta última ha arrojado resultados más favorables que la neutralización al tratarse de disminuir el TAN del crudo, ya que con el uso de los catalizadores en presencia de alcoholes se ha podido disminuir el impacto que genera la corrosión sobre la industria, disminuyendo así, sobre costos en cambios de sección causadas por el deterioro del metal.

La esterificación junto con las demás técnicas anteriores se ha llevado a cabo por la necesidad de la industria de tratar crudos cada vez más ácidos, siendo un gran tema de investigación sometiendo a una mejora continua día a día. Esta se ha presentado en la última década como una alternativa que reduce los ácidos por medio de un alcohol para neutralizar el grupo carboxilo y convertirlos en ésteres no corrosivos. Esta reacción es de gran importancia porque permite reducir la acidez de los crudos para llevarlos a condiciones en las cuales puede ser procesado sin generar un fenómeno corrosivo en los equipos de procesamiento.

Dentro de las variables de mayor influencia sobre la reacción de esterificación se encuentran: los catalizadores, que permiten aumentar la cinética de reacción evitando así sobre costos energéticos; la temperatura, que se ha identificado como otra variable por ser una reacción endotérmica lo cual aumenta la energía de activación para que esta ocurra; la cantidad de alcohol que influye directamente en la reducción del TAN en el crudo, comportándose como una distribución normal llegando a un rendimiento máximo de 5 wt% de metanol; y por último el tiempo de reacción, que ha demostrado influir en la reducción del TAN dependiendo del uso de catalizadores puesto que sin ellos se demoraría más en alcanzar el equilibrio químico. Empresas como la Exxon Research and Engineering Company han venido utilizando la esterificación para reducir el nivel de ácido en los crudos pesados y ha

adelantado también investigaciones para utilizar industrialmente el uso de catalizadores para mejorar la cinética de la reacción.

Con base en la literatura, la esterificación de crudos ácidos es un proceso efectivo para la reducción de la corrosión nafténica en aceros al carbono, puesto que la adición de un alcohol como el metanol al crudo pesado a alta temperatura produce la esterificación de los ácidos nafténicos, obteniendo una reducción del TAN mayor al 93% y una disminución de la velocidad de corrosión en aceros al carbono cercana al 90%, lo cual hace de este proceso una alternativa eficiente para la mitigación de la corrosión en este tipo de materiales. Con respecto a los aceros inoxidable no se registra información ya que el contenido de Cr y Mo otorgan al material propiedades como alta resistencia a la corrosión nafténica por ende sería un gasto innecesario realizar esterificación. Finalmente, realizar en un futuro investigación de esterificación en materiales de baja aleación como el 5Cr1/2Mo y 9Cr1Mo utilizados en zonas de corrosión moderada sería una alternativa complementaria e interesante de aplicar en la industria del petróleo para garantizar la vida útil del material.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se identificó que los factores de mayor influencia sobre el fenómeno de corrosión nafténica corresponden a la temperatura, el tipo de acero utilizado en las unidades de destilación, el número total de acidez y el peso molecular de los ácidos nafténicos presentes.
- Se describieron los procesos empleados en la industria del petróleo que son utilizados como alternativas para el control de la corrosión por ácidos nafténicos, entre los que se encuentra la neutralización, la extracción por solventes, el mezclado de crudos, el uso de inhibidores de corrosión, la hidrogenación, la aplicación de recubrimientos y la esterificación.
- Se llegó a establecer que los factores que influyen sobre el proceso de esterificación en los ácidos nafténicos son la temperatura, la cantidad de alcohol y el tiempo de reacción que depende directamente de la presencia de catalizadores obteniendo como resultado un crudo menos corrosivo.
- Se logró identificar la existencia de una línea de investigación enfocada en el uso de la esterificación como alternativa para la mitigación de la corrosión nafténica, por medio de la evaluación del efecto de diferentes variables operativas para optimizar las condiciones actuales de aplicación a escala industrial.

## BIBLIOGRAFÍA

A. Zhang, Q. Ma, K. Wang, X. Liu, P. Shuler, and Y. Tang, "Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 303, no. 1, pp. 103–109, 2006.

ALTIOKKA, M. R. y ÇITAK, A "Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst" *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 141–148, 2003, doi: 10.1016/S0926-860X (02)00381-2.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D287. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method). West Conshohocken. ASTM, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-664. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. West Conshohocken. ASTM, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-974. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. West Conshohocken. ASTM, 2014.

ANDERSON, K. et al. "Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids" *Fuel*, vol. 108, pp. 715–722, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.02.030.

ASRAR, N. et al., "La corrosión: la lucha más extensa" *Oilf. Rev.*, vol. 28, no. 2, pp. 36–51, 2016.



BABAIAN, E. "Naphthenic acid corrosion literature survey." Nalco/Exxon Energy Chemicals. Corrosion 99. Paper No 0378.

BAPTISTA, I. P. Comportamento do aço carbono, 5%Cr-1/2%Mo, 9% Cr-1%Mo, AISI 410, AISI 316 na Presença de Óleos Contendo Ácidos Naftênicos. Rio de Janeiro, 2004, 96p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BARRERA, Gerson y SALAS, María. Evaluación de la corrosión por ácidos naftênicos de recubrimientos de Níquel- Alúmina- Molibdeno expuestos a altas temperaturas mediante técnica gravimétrica. Bucaramanga, 2010, 130p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

BAZÁN, José; CORTÉS, Sergio; HERNÁNDEZ, Luisa; MOLINA, Aarón y OLVERA, Eduardo. Corrosión en refinerías. [En línea]. Instituto Politécnico Nacional. (04 diciembre 2018). Disponible en: ([https://www.academia.edu/40165894/Corrosion\\_en\\_Refinerias](https://www.academia.edu/40165894/Corrosion_en_Refinerias)).

BERNARDES, Renato. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica. Rio de Janeiro, 2005, 138p. Trabalho de investigação (mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BLUM, S. et al. "Thermal decomposition of naphthenic acids" Google Patents, no. 19, pp. 0–4, 1998, [Online]. Disponible: <https://patents.google.com/patent/US5820750A/en>.

CABELLO, C; RINCON, S. y ZEPED, A. "Types of heterogeneous catalysts used for biodiesel production" *Afinidad*, vol. 74, no. 577, pp. 51–59, 2017.

CHANG, R y GOLDSBY, K. A Esteres. En: Libro De Química, 7 Edición, no. 2017.

CHÁVEZ, Luis y SÁNCHEZ, Diego. Influencia de la temperatura, concentración y velocidad de flujo en la corrosión por ácidos nafténicos de un acero ASTM A335 (P5). Bucaramanga, 2014, 62p. Trabajo de grado (ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química.

CORTÉS, Ramón; RODRÍGUEZ, Regina; CAPRA, Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. [En línea]. (29 abril 2004). Disponible en: (<https://scielo.conicyt.cl/pdf/rfacing/v12n1/art06.pdf>).

CRUZ, Miguel y COLMENARES, Juan. Evaluación de la corrosividad de fracciones pesadas de ácidos nafténicos. Bucaramanga, 2014, 49p. Trabajo de grado (ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química.

D.R. Qu; Y.G. Zheng; H.M. Jing; Z.M. Yao y W. Ke. "High temperature naphthenic acid corrosión and sulphidic corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media". [En línea]. (agosto de 2006). Disponible en: (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X05002702>).

DING, L. et al. "Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts" *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 371, no. 1–2, pp. 121–130, 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.09.040.

DOS SANTOS, R. C. M. et al. "Ethyl esters obtained from pequi and macaúba oils by transesterification with homogeneous acid catalysis" *Fuel*, vol. 259, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116206.

E. Slavcheva, B. Shone, and A. Turnbull, "Review of naphthenic acid corrosion in oil refining," *Br. Corros. J.*, vol. 34, no. 2, pp. 125–131, 1999.

ENGIN, A; HALUK, H. y GURKAN, K. "Production of lactic acid esters catalyzed by heteropoly acid supported over ion-exchange resins" *Green Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 460–466, 2003, doi: 10.1039/b303327a.

FU, X. et al. "Catalytic decarboxylation of petroleum acids from high acid crude oils over solid acid catalysts," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 3, pp. 1923–1929, 2008, doi: 10.1021/ef7006547.

GONZÁLEZ, Raúl; PEÑA, Darío y SERNA, José. "Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5cr-1/2mo utilizado en las unidades de destilación". [En línea]. (junio de 2008). Disponible en: (<https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/245/447>).

GROYSMAN, Alec. En: *Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry*. Volumen 32. Norfolk: Springer, 2017. p 356.

H. Quiroga-Becerra, C. Mejía-Miranda, D. Laverde-Cataño, M. Hernández-López, M. Gómez-Sánchez. A Kinetic study of esterification of naphthenic acids from a Colombian heavy crude oil. Ecopetrol S.A. Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Junio 2012.

HERNANDEZ, Marian y GÓMEZ, Elias. Reducción de la corrosividad de un crudo pesado colombiano de alta acidez mediante la esterificación de los ácidos nafténicos. Bucaramanga, 2010, 45p. Trabajo de grado (ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela De Ingeniería Química.

HUSSAIN Z. y KUMAR, R. "Kinetics & simulation of non-catalytic esterification" Mater. Today Proc., vol. 5, no. 9, pp. 18287–18296, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.06.167.

INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO. Tecnología de Materiales. Fenómenos de corrosión en unidades de crudo. Corrosión por ácidos nafténicos. Volumen III. ICP,1997.

J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, Third edition, Marcel Dekker, inc.1999.

J. H. Peñuela-Muñoz, "Crudos pesados Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia," VirtualPro, no. 184, p. 3, 2017.

JIN, X. et al., "A novel homogeneous catalysis–liquid/solid separation system for highly effective recycling of homogeneous catalyst based on a phosphine-

functionalized polyether guanidinium ionic liquid” *Mol. Catal.*, vol. 475, no. July, p. 110503, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.110503.

KHAN, M.; RIAZ, A.; YI, M.; KIM, J. Removal of naphthenic acids from high acid crude via esterification with methanol. *Fuel Processing Technology*.2017; 165:123-130

KHAN, M.K.; INSYANI, R.; LEE, J.; YI, M.; LEE, J.W.; KIM, J.A. Non-catalytic, supercritical methanol route for effective deacidification of naphthenic acids. *Fuel* 2016,182, 650–659.

LEWIS, K. R. et al. “Processing Corrosive Crude Oils”, NACE Corrosion/99, paper n.377, Amsterdam, Netherlands, 1999.

LIU, Y; LOTERO, E. y GOODWIN, J. G. “Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 245, no. 1–2, pp. 132–140, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.09.049.

MANDAL, P. C; et al. “Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol” *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 641–644, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.058.

MANDAL, P. C; et al. “Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries” *Fuel*, vol. 94, pp. 620–623, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.008.

MARROQUÍN, Gustavo. Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados. México, 2007, 129p. Trabajo de investigación (doctor

en tecnología avanzada). Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada.

MEJIA, Carlos. Deposición electroforética sobre el acero 316l de películas de A/MgO (A: K o Cs) para su utilización en la remoción de ácidos nafténicos de crudos pesados colombianos. Bucaramanga, 2009, 91p. Trabajo de investigación (magister en ingeniería de materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

P. Jin, W. Robbins, and G. Bota, "Kinetic reaction modeling of naphthenic acid corrosion and sulfidation in refineries - A mechanistic model," *Corrosion*, vol. 74, no. 12, pp. 1351–1362, 2018.

PABON, Carlos. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, en condiciones fluidinámicas, mediante gravimetría. Bucaramanga, 2008, 63p. Trabajo de grado (ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

PALANI, A. y PANDURANGAN, A "Esterification of acetic acid over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves" *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 226, no. 1, pp. 129–134, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2004.09.017.

Quiroga, H. Corrosión en Unidades de Crudo-GCB, ICP, Piedecuesta, abril del 2002.

RAMÍREZ, José. Fenómenos de Corrosión en plantas de crudo, volumen I ECOPETROL-ICP, Piedecuesta, diciembre de 1997.

RANA, B.S.; CHO, D.-W.; CHO, K.; KIM, J.-N. Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor. *Fuel* 2018, 231, 271–280.

REDONDO, N; DIEUZEIDE, M. L. y AMADEO, N. “Acid removal from crude oils by catalytic esterification naphthenic acid catalize by Mg/Al hydrotalcite” *Catal. Today*, no. September, pp. 0–1, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.09.051.

Revista Semana, “Colombia se adaptó al mercado de los crudos pesados,” Bogotá, p. 1, 2018.

S. Nasir Shah, L. Kallidanthiyil Chellappan, G. Gonfa, M. I. A. Mutalib, R. B.M. Pilus, and M. A. Bustam, “Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using phenolate based ionic liquids,” *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 487–493, 2016.

SALES, M. M. et al. “Reporte Técnico CIMCOOL Selección de un Inhibidor de Corrosión Reporte Técnico CIMCOOL” pp. 3–5, 2007.

SHAH, S. N. et al. “Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids” *Fuel*, vol. 181, pp. 579–586, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.041.

SILVA, J. P. et al. “Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clay adsorbent” *Fuel Process. Technol.*, vol. 112, pp. 57–63, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.07.033.

TRONCOSO, Enrique, Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo; Artículo de ingeniería. Lujan de cuyo, 2009.

U. A.M. Shams El Din (Material Testing Laboratory, Water and Electricity Dept. Abu Dhabi, "Corrosion of Condensers in Multistage flash Evaporation Distillers," pp. 49–66, 1996.

V. G. Gaikar and D. Maiti, "Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins," *React. Funct. Polym.*, vol. 31, no. 2, pp. 155–164, 1996.

WADE, L. G. "Digitalizado Química Orgánica" Volumen 2, Séptima ed., vol. 2, no. 7. Pearson, 2011.

WANG, Y. Z. et al. "Removal of naphthenic acids from a diesel fuel by esterification" *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 2, pp. 941–943, 2007, doi: 10.1021/ef060501r.

WANG, Y. Z. et al., "Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification" *Fuel*, vol. 116, pp. 723–728, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.047.

WANG, Y. Z.; LIU, Y. P. y LIU, C. G. "Kinetics of the esterification of low-concentration naphthenic acids and methanol in oils with or without SnO as a catalyst" *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2203–2206, 2008, doi: 10.1021/ef800138h.

WANG, Y.Z.; LIU, Y.P.; LIU, C.G. Removal of Naphthenic Acids of a Second Vacuum Fraction by Catalytic Esterification. *Petroleum Science and Technology*. 2008; 26:12, 1424-1432



WATANABE, W. et al. "Catalytic decarboxylation of acetic acid with zirconia catalyst in supercritical water" *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 149–156, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00677-9.

WU, Y. et al. "Preparation of hydrotalcite-supported potassium carbonate catalyst by microwave for removing acids from crude oil by esterification" *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 39, no. 11, pp. 831–837, 2011, doi: 10.1016/s1872-5813(11)60048-0.

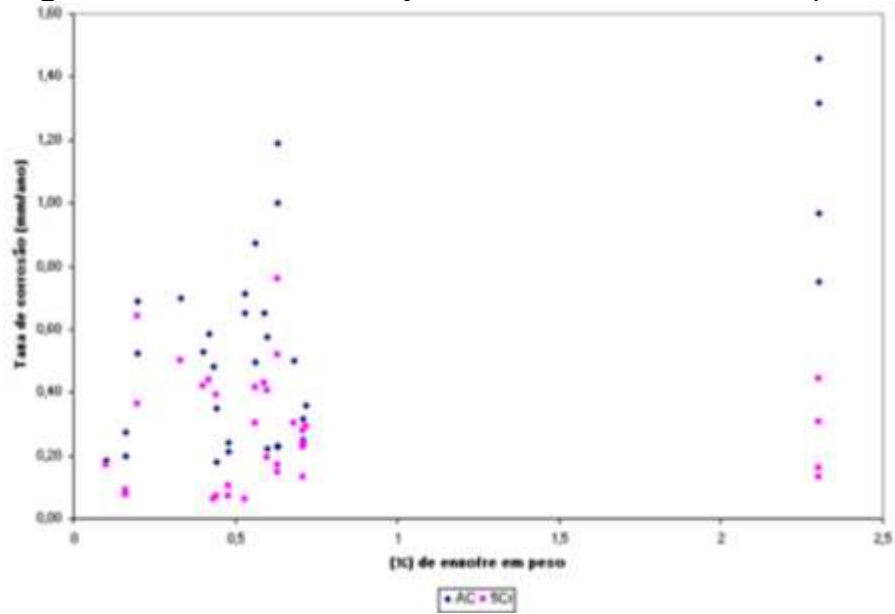
Y. Wang, Z. Chu, B. Qiu, C. Liu, and Y. Zhang, "Removal of naphthenic acids from a vacuum fraction oil with an ammonia solution of ethylene glycol," *Fuel*, vol. 85, no. 17–18, pp. 2489–2493, 2006.

ZAFARA, F.; MANDALA, P.C.; SHAARIA, K.Z.; MONIRUZZAMANA, M. Total Acid Number Reduction of Naphthenic Acid Using Subcritical Methanol and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Octylsulfate. *Procedia Engineering*.2016;148: 1074 – 1080.

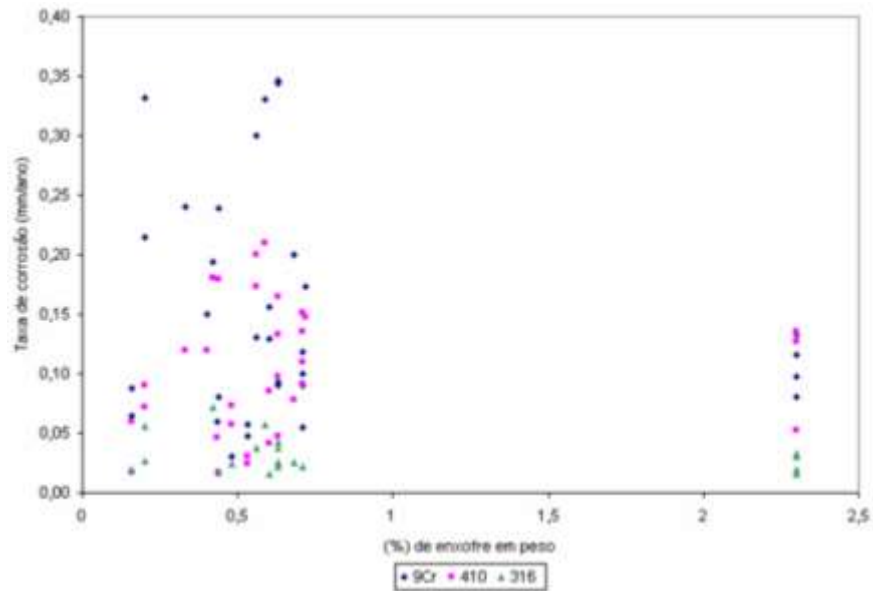
## ANEXOS

ANEXO A. Gráficas correspondientes a la velocidad de corrosión en función del contenido de azufre en diferentes materiales.

**Figura 1.** Acero al carbono y 5% Cr-1/2% Mo, en fase líquida.



**Figura 2.** Acero 9%Cr-1%Mo, aceros AISI 410 y AISI 316, en fase líquida.



Fuente: Adaptado de Baptista, 2004 <sup>25</sup>.

ANEXO B. Gráficas correspondientes a velocidad de corrosión en función del TAN y presión en diferentes materiales.

Figura 1. Acero al carbono.

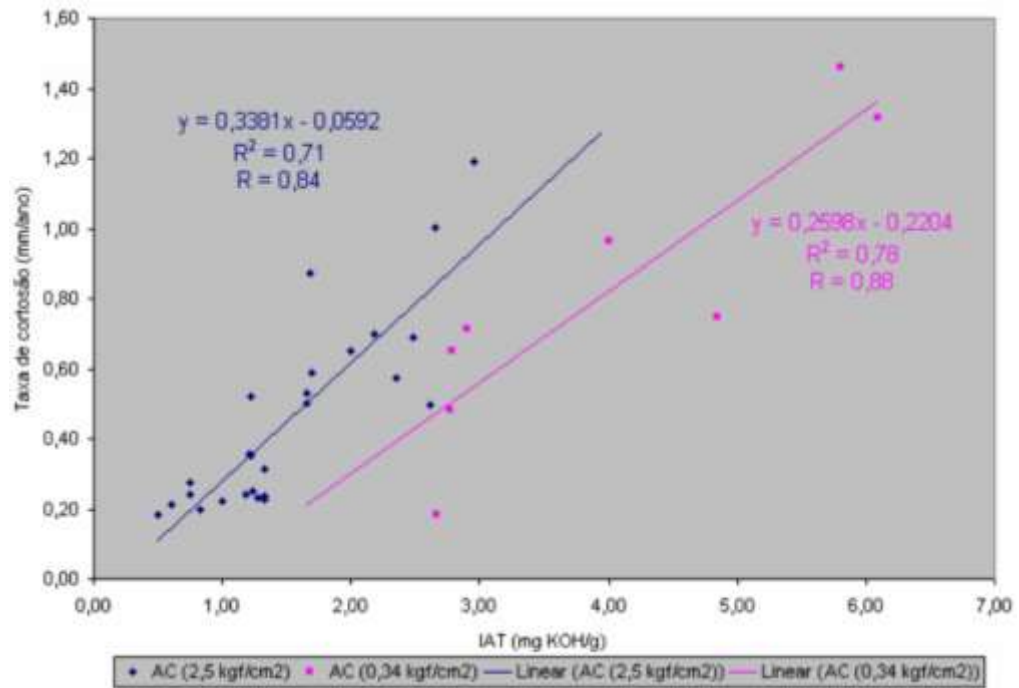


Figura 2. Acero 5%Cr-1/2%Mo.

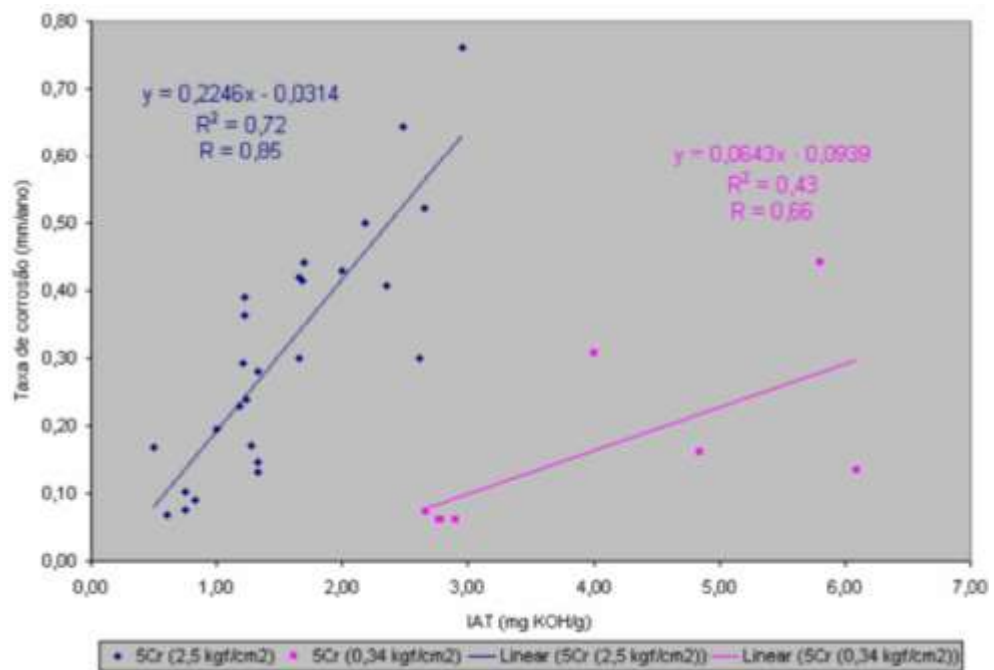


Figura 3. Acero 9%Cr-1%Mo.

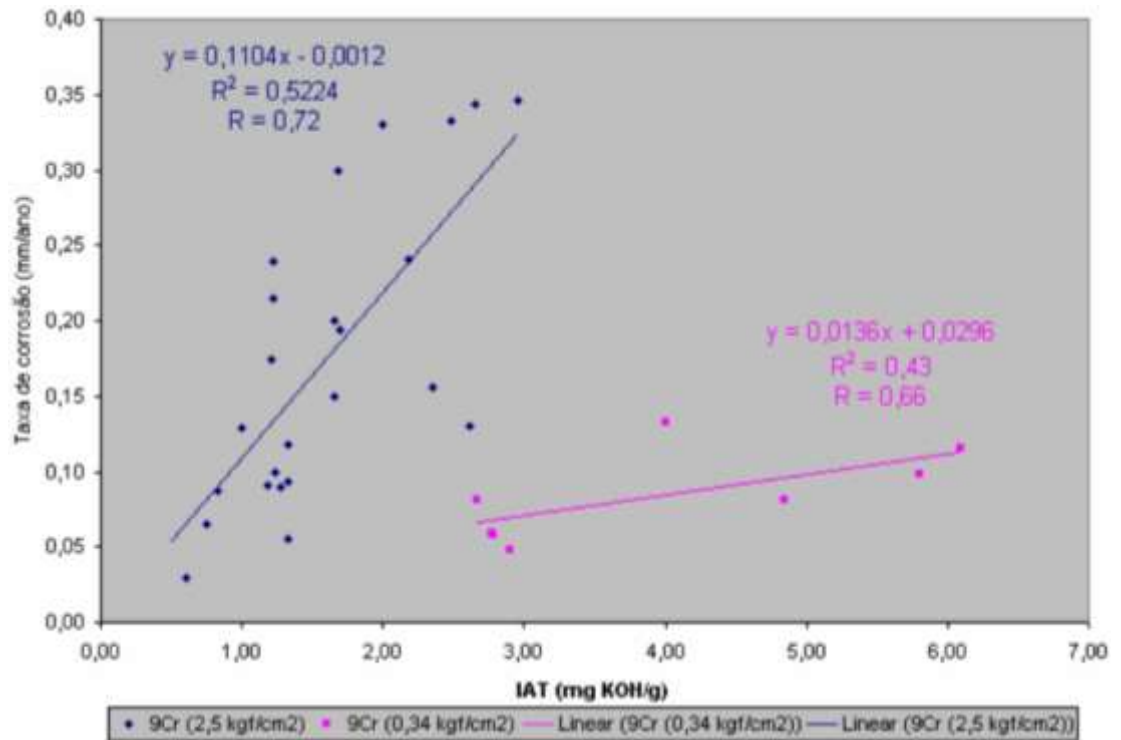


Figura 4. Acero AISI 410.

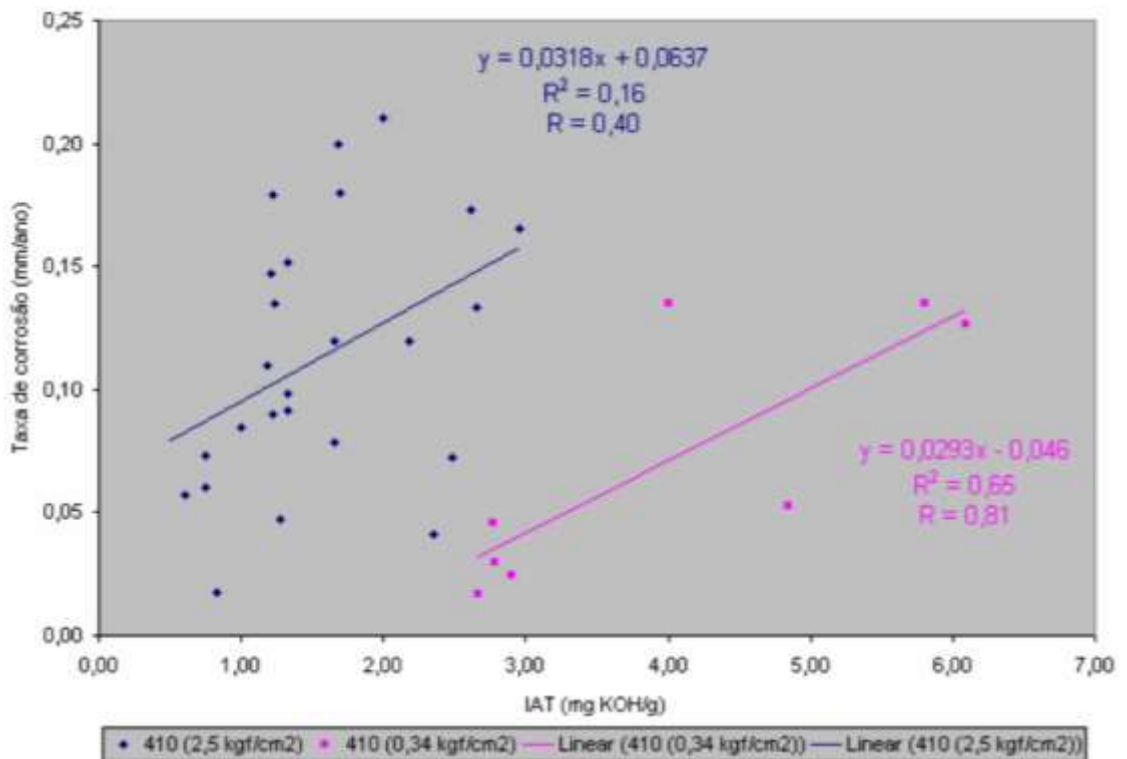
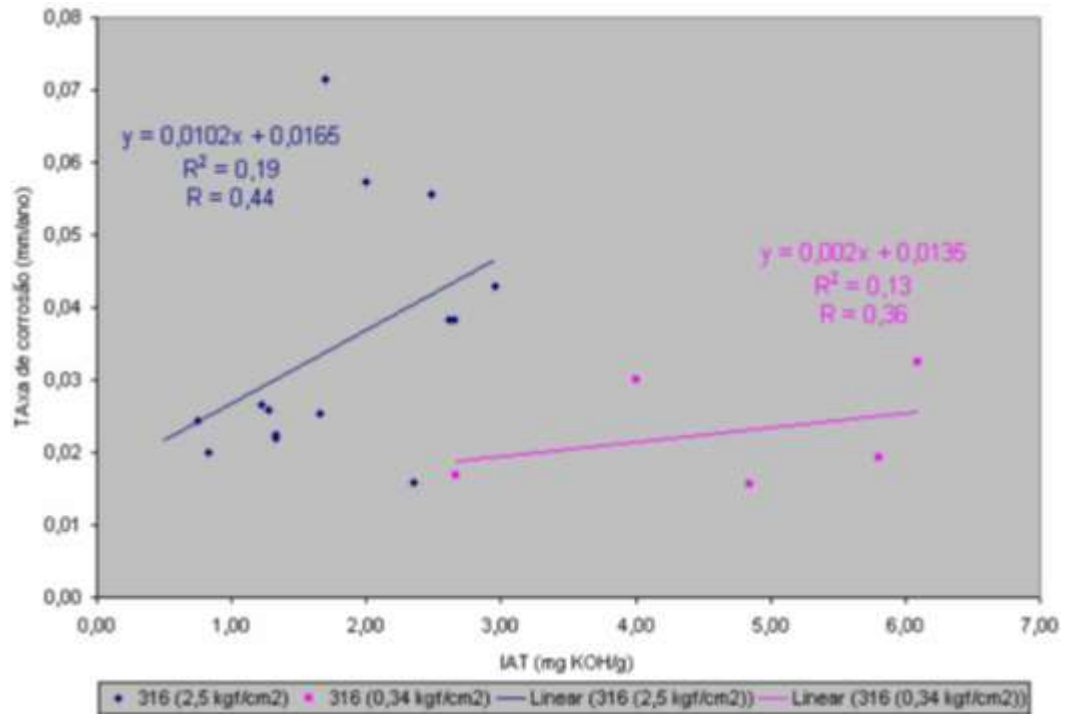


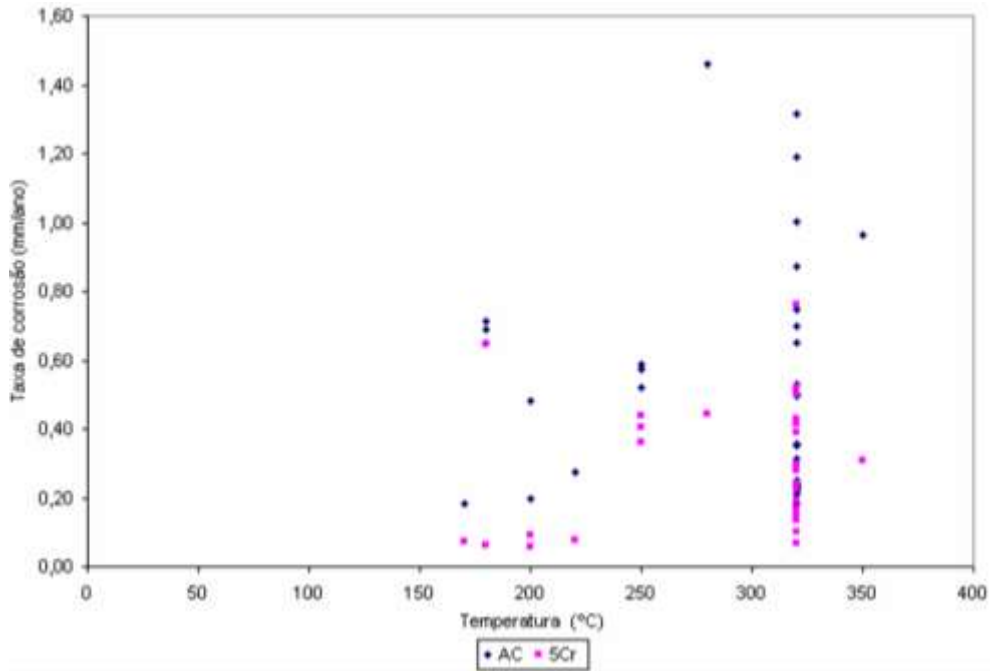
Figura 5. Acero AISI 316.



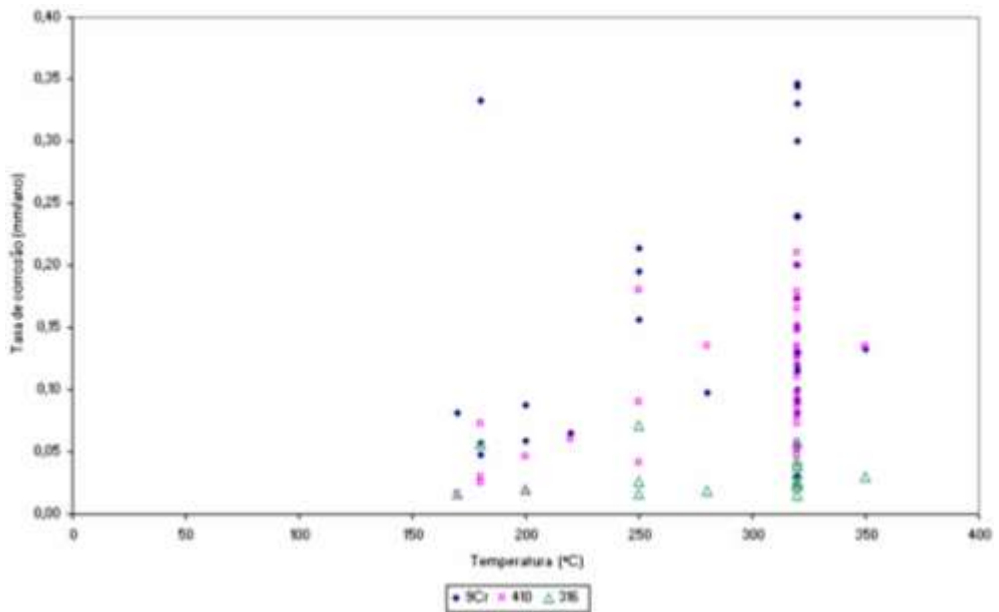
Fuente: Adaptado de Baptista, 2004 <sup>25</sup>.

ANEXO C. Gráficas correspondientes a la velocidad de corrosión en función de la temperatura en diferentes materiales.

**Figura 1.** Acero al carbono y 5% Cr-1/2% Mo.


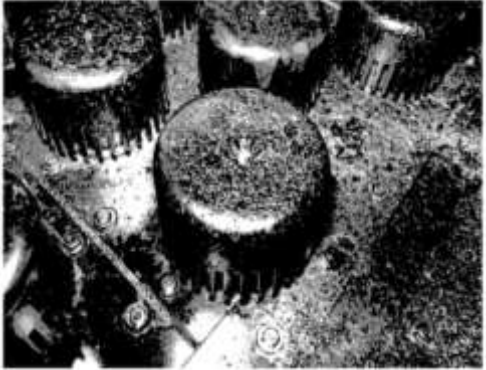



**Figura 2.** Acero 9% Cr-1% Mo, aceros AISI 410 y AISI 316.



Fuente: Adaptado de Baptista, 2004 <sup>25</sup>.

ANEXO D. Registro fotográfico de la morfología de algunos daños presentes en la industria del petróleo por corrosión nafténica.

<b>Tipo de corrosión</b>	<b>Descripción</b>	<b>Fotografía</b>
Localizada	Morfología de la corrosión nafténico en la línea de transferencia por la alta velocidad de flujo en el material 5% Cr-1/2% Mo.	 <p data-bbox="1166 932 1295 961">Figura 1.</p>
Localizada	Morfología causada por la baja velocidad de flujo de crudos pesados en las bandejas de la torre de vacío en el material AISI 317.	 <p data-bbox="1166 1344 1295 1373">Figura 2.</p>
Uniforme	Morfología de corrosión uniforme, causada por ácidos nafténicos en el costado de la torre de vacío del material AISI 410.	 <p data-bbox="1166 1743 1295 1772">Figura 3.</p>

Fuente: Adaptado de Baptista, 2004 <sup>25</sup>.

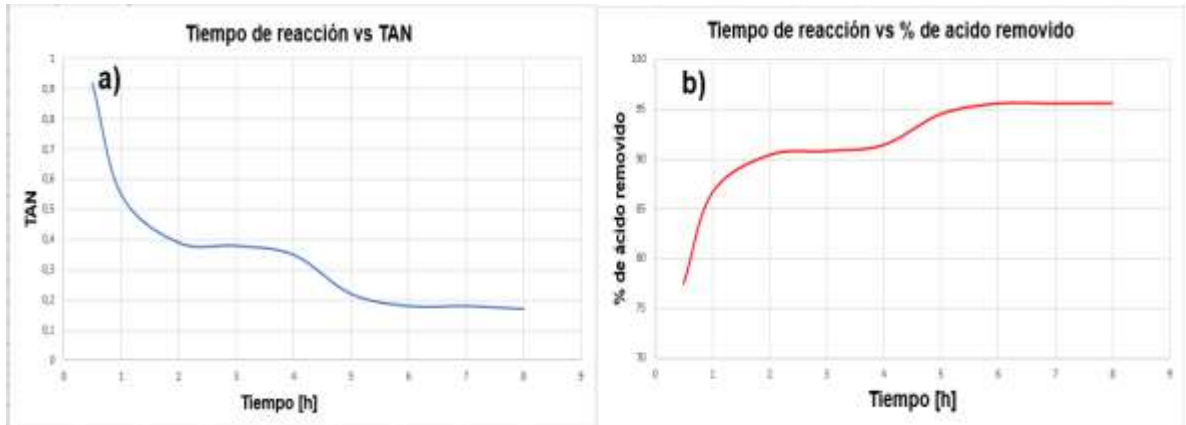
ANEXO E. Tipos de catalizadores usados en la industria del biodiesel

<b>Tipos de catalizadores</b>	<b>Ejemplos de catalizadores</b>
Ácidos homogéneos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCL, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Ácidos heterogéneos	Zeolitas, Resinas sulfónicas, SO <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> y catalizadores a base de carbono.
Básicos homogéneos	KOH y NaOH
Básicos heterogéneos	MgO, CaO, NaOH y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Enzimáticos	Lipasas, Cándidas y Pseudomonas.

Fuente: Adaptado de Cabello, 2017 <sup>56</sup>.



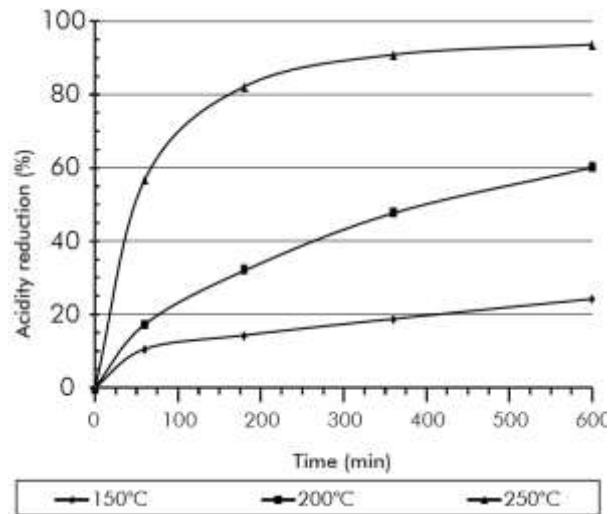
ANEXO F. Influencia del tiempo de reacción en la esterificación. (a) Tiempo de reacción vs TAN en presencia de un catalizador. (b) Tiempo de reacción vs el % de ácido removido en presencia de un catalizador.



Fuente: Adaptado de Wang, 2008 <sup>37</sup>.

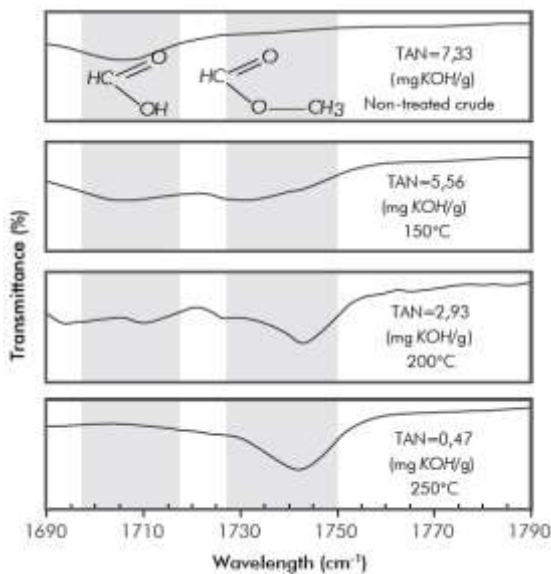
ANEXO G. Efectividad del proceso de esterificación en el acero ASTM A106Gr.B.

**Figura 1.** El efecto de la temperatura sobre el porcentaje de reducción de acidez en la reacción de esterificación de los ácidos nafténicos. Relación molar metanol / ácido: 20/1.



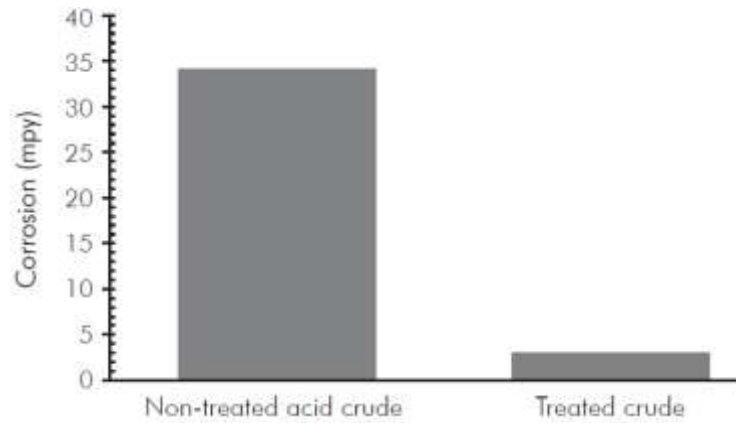
Fuente: Adaptado de H Quiroga,2012 <sup>62</sup>.

**Figura 2.** Espectro infrarrojo del crudo pesado antes y después de la reacción de esterificación. Tiempo de reacción: 600 minutos. Temperatura de reacción: 150; 200 y 250 ° C.



Fuente: Adaptado de H Quiroga,2012 <sup>62</sup>.

**Figura 3.** Efectos de la esterificación del ácido nafténico sobre la velocidad de corrosión del acero ASTM A106 Gr.B. TAN crudo no tratado: 7,33 mgKOH / g, TAN crudo esterificado: 0,47 mgKOH / g.



Fuente: Adaptado de H Quiroga,2012 <sup>62</sup>.