



**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
POSTGRADO EN QUÍMICA**

***INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS  
ÁCIDOS NAFTÉNICOS EXTRAÍDOS DE UN CRUDO ÁCIDO  
VENEZOLANO EN EL PROCESO DE CORROSIÓN***

Tesis Doctoral presentada ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la Licenciada María Daniela Jaimes Parra para optar al título de Doctora en Ciencias, mención Química.

Tutor: Dr. Juan Negrín

**Caracas – Venezuela**

**Abril, 2018**



## VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias y el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la **Tesis Doctoral** presentada por: **MARIA DANIELA JAIMES PARRA**, Cédula de identidad N° 15.138.217, bajo el título "INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS EXTRAÍDOS DE UN CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO EN EL PROCESO DE CORROSIÓN", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN QUÍMICA**, dejan constancia de lo siguiente:

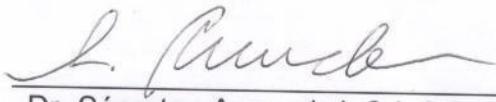
1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 11 de abril de 2018 a las 11:00 AM., para que la autora lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en el Salón Imulsión, Piso 2 Escuela de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió **aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por la autora, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado

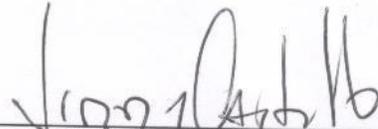
Para dar este veredicto, el jurado estimó que el trabajo examinado contribuye estableciendo, sin lugar a dudas, que además de la concentración, la corrosividad de un crudo depende de parámetros tales como la distribución de tamaños moleculares, y efectos estéricos en la estructura de los ácidos naftenicos presentes en el crudo.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 11 días del mes de Abril del año 2018, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como Coordinador del jurado el Dr. Juan Negrín.

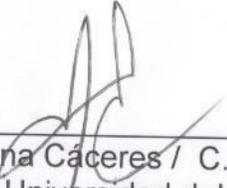
El presente trabajo fue realizado bajo la dirección del Dr. Juan Negrín.



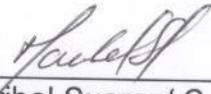
Dr. Sócrates Acevedo / C.I. 2.943.787  
Universidad Central de Venezuela  
Jurado designado por el Consejo  
de la Facultad



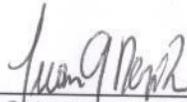
Dr. Jimmy Castillo / C.I. 6.879.018  
Universidad Central de Venezuela  
Jurado designado por el Consejo  
de la Facultad



Dra. Ana Cáceres / C.I. 8.504.193  
Universidad del Zulia  
Jurado designado por el Consejo  
de Estudios de Postgrado



Dra. Maribel Suarez / C.I. 6.051.489  
Universidad Central de Venezuela  
Jurado designado por el Consejo  
de Estudios de Postgrado



Dr. Juan Negrín / C.I. 12.067.731  
PDVSA-INTEVEP  
Tutor

SA/JC/AC/MS/JN/ba.-

## RESUMEN

La corrosión producida por los ácidos carboxílicos o ácidos nafténicos como se conocen en la industria petrolera, CAN, es una de las mayores preocupaciones para la ingeniería de corrosión en refinerías; es también una inquietud al momento de comercializar este recurso, particularmente con el incremento de la producción de crudos ácidos a nivel mundial. La complejidad de las especies ácidas involucradas en este proceso, así como la cantidad de factores que influyen en él, ha dificultado su clara comprensión. Hasta ahora, aspectos como la presencia de compuestos azufrados, la temperatura, la velocidad de flujo, y la presión han sido abordados. No obstante, el impacto que tiene la estructura molecular de los ácidos que producen el ataque corrosivo es un tema con poca información concluyente.

De manera que con el propósito de profundizar sobre la influencia de la estructura molecular de los ácidos carboxílicos (AC) en la CAN, en el presente trabajo se aisló la fracción ácida orgánica de cuatro crudos venezolanos con diferente valor TAN y gravedad API, empleando para ello extracción líquido-líquido. Los extractos obtenidos se caracterizaron a través de técnicas analíticas que permitieron confirmar su naturaleza ácida (FTIR), determinar su distribución de masas molares (DIP/MS, CET), su rango de ebullición (DISTSIM), su composición GC/MS y TLC-FID, entre otras características estructurales que luego se correlacionaron con los datos obtenidos en pruebas de solubilidad de hierro.

De acuerdo con los resultados obtenidos la composición y las características estructurales de los AC presentes en los crudos estudiados varían de uno a otro, lo cual influye directamente sobre el proceso CAN. A partir de las tendencias observadas en este trabajo se determinó que la corrosividad de un crudo incrementa cuando la concentración de los ácidos carboxílicos que lo componen también lo hace. Sin embargo, este proceso no depende exclusivamente de este factor, otros intrínsecos a las especies ácidas tales como su masa molecular promedio también lo hace. La relación entre esta última variable y la corrosividad de un crudo se comprobó es inversa. Adicionalmente, se propuso el parámetro % de  $\alpha$ -C libre como una medida de la reactividad de los AC de un crudo, donde su incremento en la fracción de estos ácidos en un crudo indica la presencia de un fluido de mayor corrosividad.

**Palabras claves: Corrosión Nafténica; Ácidos Nafténicos; Crudo.**

***“Seguimos juntos y así será siempre, por eso no me cabe duda de que estuviste allí en cada paso, mostrándome que tu tiempo es perfecto y que sin ti no soy nada. Amén!”***

## **AGRADECIMIENTOS**

Una tesis doctoral es un trabajo que no sólo es fruto del esfuerzo personal del doctorando, sino que necesita del apoyo de muchas personas, de recursos para ejecutarse y de espacios para realizarse. Es por ello, que es de suma importancia para mí una vez finalizado este trabajo expresar lo profundamente agradecida que estoy con cada persona y cada institución que me apoyó durante su desarrollo.

Quiero agradecer a mi familia, quienes con mucha paciencia confiaron en mí y me disculparon cada ausencia, cada falta y cada día de espera para verme alcanzar lo que me hace feliz. Gracias.

A mi amigo y tutor Dr. Juan Negrín, por compartir e invertir su inteligencia, paciencia y tiempo en este proyecto. Gracias.

A mi compañero de trabajo Erick Rodríguez, por traer hasta mí el problema, las ideas y las herramientas que le dieron forma a este trabajo. Gracias.

A Intevp, por brindarme sus maravillosos espacios y sus recursos para desarrollar este proyecto en el marco de una estupenda relación ganar-ganar. Espero haber aportado un granito de arena en tiempos donde la investigación científica resulta un camino complicado. Gracias.

A la Universidad Central de Venezuela, a la Facultad de Ciencias y especialmente a la escuela de Química, fue un honor. Gracias.

A todos aquellos que creyeron en mí, me tendieron su mano, dijeron una palabra motivadora, me regalaron su tiempo, me cedieron su espacio y me guardan en su corazón. Gracias.

A Venezuela, que me hizo lo que soy. No te derrumbes, después de la tormenta la calma siempre es segura. Gracias.

Al amor al trabajo, que nunca te defrauda. Por el que luchas y si eres constante siempre rinde sus frutos, un amor que nunca te abandona y siempre te hace crecer, saber y ser. Gracias.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>VIII</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>I</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>4</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>4</b>
<b>2.1 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN EL CRUDO</b>	<b>4</b>
2.1.1 Origen y presencia de los ácidos carboxílicos en el crudo	5
2.1.2 Propiedades fisicoquímicas de los ácidos carboxílicos presentes en crudos	7
2.1.3 Estructura Química de los ácidos carboxílicos en crudos	8
2.1.4 Fuerza ácida	11
2.1.5 Efectos en el ambiente de los ácidos carboxílicos	12
<b>2.2 IMPACTO ECONÓMICO DE LOS ACIDOS CARBOXÍLICOS/NAFTÉNICOS EN LA COMERCIALIZACIÓN DE CRUDOS</b>	<b>12</b>
<b>2.3 CORROSIÓN</b>	<b>14</b>
2.3.1 Fenómenos de corrosión en el procesamiento de crudos	15
2.3.2 Corrosión por ácidos carboxílicos	17
2.3.3 Corrosión por ácidos nafténicos, CAN	18
2.3.3.1 Mecanismo de CAN	18
2.3.3.2 Morfología de la CAN	19
2.3.3.3 Variables que afectan a la corrosión nafténica	20
2.3.3.4 Determinación de la corrosión nafténica	25
<b>2.4 EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE CRUDOS</b>	<b>28</b>
2.4.1 Extracción Soxhlet	30
2.4.2 Extracción Líquido-Líquido	33
2.4.3 Extracción en fase sólida	35
<b>2.5 CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS. ACTUALIDAD</b>	<b>38</b>
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>40</b>
<b>3. OBJETIVO GENERAL</b>	<b>40</b>

<b>3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>40</b>
----------------------------------	-----------

---

<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>41</b>
--------------------	-----------

<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>41</b>
------------------------------	-----------

<b>4.1 SELECCIÓN DE LA METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO</b>	<b>41</b>
---	-----------

4.1.1 Metodología 1. Extracción Soxhlet	41
---	----

4.1.2 Metodología 2. Extracción en fase sólida (SPE)	43
--	----

4.1.3 Metodología 3. Extracción Líquido-Líquido (L-L)	45
---	----

<b>4.2 ESCALAMIENTO DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO</b>	<b>47</b>
--	-----------

<b>4.3 IDENTIFICACIÓN DEL GRUPO CARBOXILO Y CUANTIFICACIÓN DE LA EFICIENCIA DE EXTRACCIÓN DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS EN MUESTRAS SINTÉTICAS Y EN EL CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO PETROCEDEÑO, EMPLEANDO TRES METODOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN</b>	<b>50</b>
---	-----------

4.3.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. FTIR	50
---	----

4.3.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)	51
---	----

4.3.3 Evaluación de la eficiencia de la extracción L-L.	53
---	----

4.3.3.1 Valor TAN	53
-------------------	----

4.3.3.2 Número básico Total (TBN)	53
-----------------------------------	----

4.3.5 Ensayos de pérdida de peso por cupones de acero en autoclave	54
--	----

<b>4.4 CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN ÁCIDA EXTRAÍDA DEL CRUDO PETROCEDEÑO A ESCALA 56</b>	<b>56</b>
--	-----------

4.4.1 Valor TAN	57
-----------------	----

4.4.2 Análisis Elemental	57
--------------------------	----

4.4.3 Cromatografía de exclusión por tamaño (CET)	57
---	----

4.4.4 Destilación Simulada (DISTSIM)	59
--------------------------------------	----

4.4.5 Análisis GC/MS	60
----------------------	----

4.4.6 Espectrometría de masas con fuente de ionización química por sonda de inserción directa (DIP/MS)	60
--	----

4.4.7 Cromatografía líquida de capa fina con detector de ionización a la llama TLC-FID	62
--	----

<b>4.5 EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL HIERRO EN LA FRACCIÓN ÁCIDA AISLADA DEL CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO PETROCEDEÑO A DIFERENTES CONCENTRACIONES A TRAVÉS DE LA PRUEBA DEL POLVO DE HIERRO (FENCOR®)</b>	<b>64</b>
---	-----------

4.5.1 Prueba de solubilidad de hierro (300°C)	64
---	----

<b>4.6 EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN ÁCIDA DE TRES CRUDOS VENEZOLANOS. EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE HIERRO A TRAVÉS DE LA PRUEBA DEL POLVO DE HIERRO (FENCOR®)</b>	<b>66</b>
---	-----------

4.6.1 Caracterización fisicoquímica de los crudos seleccionados	66
---	----

4.6.2 Extracción L-L	67
----------------------	----

4.6.3 Caracterización de los EA aislados mediante extracción L-L	67
--	----

4.6.4 Prueba de solubilidad	67
-----------------------------	----

---

<b>CAPÍTULO V</b>	<b>70</b>
-------------------	-----------

<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>70</b>
----------------------------------	-----------

<b>5.1 EVALUACIÓN DE 3 METODOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE UN CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO. SELECCIÓN DE LA METODOLOGÍA</b>	<b>70</b>
5.1.1 Evaluación de la metodología 1. Extracción Soxhlet	70
5.1.2 Evaluación de la metodología 2. Extracción en Fase Sólida	73
5.1.3 Evaluación de la metodología 3. Extracción Líquido-Líquido	76
5.1.4 Selección de la metodología de extracción de la fracción de ácidos orgánicos de un crudo ácido Venezolano	81
<b>5.2 ESCALAMIENTO DE LA EXTRACCIÓN L-L DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE UN CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO A ESCALA MINI-PLANTA</b>	<b>83</b>
5.2.1 Caracterización del extracto ácido orgánico de un crudo ácido venezolano obtenido por extracción L-L a escala	84
5.2.1.1 Análisis por FTIR	84
5.2.1.2 Valor TAN	86
5.2.1.3 Análisis Elemental	86
5.2.1.4 Análisis CET	88
5.2.1.5 DISTSIM	91
5.2.1.6 Análisis GC/MS	92
5.2.1.7 Análisis DIP/MS	95
5.2.1.2 Cromatografía líquida de capa fina con detector de ionización a la llama TLC-FID	97
<b>5.3 EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL HIERRO EN LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS AISLADA DE UN CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO Y LA DE UNA MEZCLA DE ÁCIDOS NAFTENICOS COMERCIAL DE REFERENCIA A TRAVÉS DE LA PRUEBA DEL POLVO DE HIERRO</b>	<b>99</b>
<b>5.4 EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL HIERRO EN LA FRACCIÓN ÁCIDA AISLADA DE DIFERENTES CRUDOS VENEZOLANOS A TRAVÉS DE LA PRUEBA DE SOLUBILIDAD DE HIERRO</b>	<b>101</b>
5.4.1 Caracterización fisicoquímica de los crudos ácidos	101
5.4.2 Caracterización de los extractos ácidos aislados de los crudos Boscán, Mery 14, Lagotrecó	106
<b>5.5 PRUEBA DE SOLUBILIDAD DE HIERRO EMPLEANDO LOS EA DE LOS CRUDOS PETROCEDEÑO, BOSCÁN, MEREY 14, LAGOTRECO Y EL PRODUCTO COMERCIAL FLUKA</b>	<b>122</b>
<b>5.6 ANÁLISIS DE LOS DATOS</b>	<b>124</b>
5.6.1 Índice de acidez corrosiva propuesto	129
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>131</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>133</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>135</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>159</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. ALGUNOS CRUDOS ÁCIDOS DISPONIBLES EN EL MERCADO MUNDIAL <sup>23</sup> .....	6
TABLA 2. ESTRUCTURAS QUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS FRECUENTEMENTE IDENTIFICADOS EN CRUDO <sup>28,32</sup> .....	10
TABLA 3. MÉTODOS PARA MEDIR TAN EN HIDROCARBUROS BASADOS EN LA REACCIÓN DE NEUTRALIZACIÓN <sup>10-11,41-44</sup> .....	22
TABLA 4. CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIVIDAD NAFTÉNICA SEGÚN LA MÁXIMA CANTIDAD DE HIERRO DISUELTO MEDIANTE FeNCOR <sup>®47</sup> .....	28
TABLA 5. ALGUNOS TRABAJOS PRESENTADOS EN LA CONFERENCIA NACE, 2016 <sup>64-68</sup> .....	39
TABLA 6. MATERIALES Y REACTIVOS EMPLEADOS EN LA EXTRACCIÓN SOXHLET DE LA FRACCIÓN ÁCIDA DE CRUDOS .....	41
TABLA 7. MATERIALES Y REACTIVOS EMPLEADOS EN LA EXTRACCIÓN SPE DE LA FRACCIÓN ÁCIDA DE CRUDOS .....	44
TABLA 8. MATERIALES Y REACTIVOS EMPLEADOS EN LA EXTRACCIÓN L-L A ESCALA LABORATORIO DEL EXTRACTO ÁCIDO DEL CRUDO PETROCEDEÑO .....	46
TABLA 9. MATERIALES Y REACTIVOS EMPLEADOS EN EL MONTAJE Y OPERACIÓN DE LA MINI- PLANTA DISEÑADA PARA LA EXTRACCIÓN L-L DEL EXTRACTO ÁCIDO DEL CRUDO PETROCEDEÑO .....	47
TABLA 10. CONDICIONES DE ANÁLISIS GC/MS PARA EL ANÁLISIS DE EXTRACTOS ÁCIDOS ASILADOS POR SOXHLET, SPE Y L-L .....	52
TABLA 11. IDENTIFICACIÓN Y DIMENSIONES DE LOS CUPONES EMPLEADOS EN LA PRUEBA DE PERDIDA DE PESO.....	56
TABLA 12. COMPOSICIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B.....	56
TABLA 13. CONDICIONES INSTRUMENTALES PARA EL ANÁLISIS CET DEL EXTRACTO ÁCIDO DEL CRUDO PETROCEDEÑO EXTRAÍDO A ESCALA.....	58
TABLA 14. CONDICIONES EMPLEADAS EN EL ESPECTRÓMETRO DE MASAS PARA EL ANÁLISIS DIP/MS .....	61
TABLA 15. MÉTODO DE DESORCIÓN UTILIZADO EN EL DPC .....	62
TABLA 16. CARACTERÍSTICAS DEL POLVO DE HIERRO .....	65
TABLA 17. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS EMPLEANDO EXTRACCIÓN SOXHLET .....	71
TABLA 18. RECUPERACIÓN DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS: UNDECANÓICO, BENZOICO Y FENOL DE LA MUESTRA A SINTÉTICA EMPLEANDO SPE .....	74
TABLA 19. COMPUESTOS IDENTIFICADOS A PARTIR DEL CROMATOGRAMA OBTENIDO POR GC/MS DEL EXTRACTO ÁCIDO DE LA MUESTRA DE CRUDO PETROCEDEÑO, EXTRAÍDA POR SPE .....	75
TABLA 20. PORCENTAJE DE EXTRACCIÓN DE LA FRACCIÓN ÁCIDA DEL CRUDO PETROCEDEÑO AISLADA MEDIANTE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO .....	78
TABLA 21. NÚMERO ÁCIDO Y NÚMERO BÁSICO DEL CRUDO PETROCEDEÑO ANTES Y DESPUÉS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN L-L..	79
TABLA 22. RESULTADOS DEL ENSAYO DE PÉRDIDA DE PESO CUPONES DE ACERO EN AUTOCLAVES EMPLEANDO EL CRUDO ANTES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO DE EXTRACCIÓN L-L .....	80
TABLA 23. CRITERIOS DE SELECCIÓN EXPERIMENTALES DE LAS METODOLOGÍAS EMPLEADAS EN LA EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DEL CRUDO PETROCEDEÑO .....	82
TABLA 24. VALOR TAN DEL EXTRACTO ÁCIDO AISLADO DEL CRUDO PETROCEDEÑO Y DEL AN COMERCIAL FLUKA.....	86
TABLA 25. CONTENIDO DE CARBONO, HIDRÓGENO Y AZUFRE DEL CRUDO PETROCEDEÑO ANTES Y DESPUÉS DE LA EXTRACCIÓN Y SU FRACCIÓN ÁCIDA .....	87
TABLA 26. IDENTIFICACIÓN DE ALGUNOS COMPUESTOS DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS AISLADA EN LA MINI-PLANTA.....	94
TABLA 27. ANÁLISIS SARA TLC-FID DEL EXTRACTO ÁCIDO EXTRAÍDO DEL CRUDO PETROCEDEÑO Y DEL CRUDO PETROCEDEÑO ANTES Y DESPUÉS DE SER EXTRAÍDO.....	97
TABLA 28. CLASIFICACIÓN DE LOS CRUDOS PETROCEDEÑO, MEREY 14, BOSCÁN Y LAGOTRECO POR SU POTENCIAL CORROSIVO DE ACUERDO EL VALOR TAN Y EL MÉTODO FeNCOR <sup>®47</sup> .....	103
TABLA 29. COMPOSICIÓN SARA DE LOS CRUDOS PETROCEDEÑO, MEREY 14, BOSCÁN Y LAGOTRECO .....	105
TABLA 30. RELACIÓN <i>FE DISUELTO/UNIDAD TAN</i> DE LOS EXTRACTOS ÁCIDOS DE LOS CRUDOS PETROCEDEÑO, MEREY 14, BOSCÁN, LAGOTRECO .....	126
POR SU PARTE, LA RELACIÓN <i>FE DISUELTO/UNIDAD DE TAN</i> PARA LOS EXTRACTOS AISLADOS DE LOS CRUDOS MEREY 14, BOSCÁN Y LAGOTRECO EN GENERAL ES CONSIDERABLEMENTE MENOR A LA DE LOS EA DE PETROCEDEÑO Y FLUKA, LO QUE QUIERE DECIR QUE ESTOS CRUDOS O QUE LOS ÁCIDOS DE ESTOS CRUDOS SON EVIDENTEMENTE MENOS CORROSIVOS QUE LOS QUE CONFORMAN PETROCEDEÑO Y LA MUESTRA DE REFERENCIA. ....	126
CONTINUANDO, SE GRAFICÓ EL LOGARITMO BASE 10 DEL CONTENIDO DE FE DISUELTO POR CADA EXTRACTO EN FUNCIÓN DE LA MASA MOLAR PROMEDIO MW CORRESPONDIENTE A CADA EXTRACTO OBTENIDA POR CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO PARA CADA UNO DE LOS EXTRACTOS. LA FIGURA 51 MUESTRA LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA. ....	126

TABLA 31. ÍNDICE DE ACIDEZ CORROSIVA PROPUESTO DE LOS CRUDOS PETROCEDEÑO, BOSCÁN, MEREY14, LAGOTRECO Y EL PRODUCTO COMERCIA.....	130
--	-----

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS PROMEDIO DE MEZCLAS DE AN EXTRAÍDAS DE CRUDOS, BITÚMENES Y ARENAS <sup>33</sup> .....	7
FIGURA 2. ESTRUCTURA DE UN ÁCIDO CARBOXÍLICO <sup>34</sup> .....	8
FIGURA 3. ESTRUCTURA DE UN ÁCIDO NAFTÉNICO <sup>34</sup> .....	9
FIGURA 4. DIAGRAMA DE UBICACIÓN TÍPICA DE LA CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS EN UNIDADES DESTILADORAS AL VACÍO, POR CAUSA DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS (MARRÓN) Y AZUFRE (AZUL) <sup>40</sup> .....	17
FIGURA 5. CURVA TÍPICA DE CONCENTRACIÓN DE HIERRO DISUELTO VERSUS TEMPERATURA, OBTENIDA A PARTIR DEL MÉTODO FENCOR <sup>47</sup> .....	27
FIGURA 6. CRECIMIENTO DESDE 1985 A LA FECHA DEL NÚMERO DE PUBLICACIONES DE TRABAJOS QUE PROPONEN MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS PRESENTES EN EL CRUDO .....	29
FIGURA 7. TÉCNICAS DE SEPARACIÓN Y EXTRACCIÓN EMPLEADOS PARA AISLAR ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE CRUDOS.....	30
FIGURA 8. ANÁLISIS FTIR DE EXTRACTOS ÁCIDOS DE ASFALTOS OBTENIDOS POR RAMLIJAK Y COL. ARRIBA: ESPECTRO INFRARROJO DE LA FRACCIÓN ACÍDICA Y METILADA. ABAJO: ESPECTRO INFRARROJO DE LA FRACCIÓN BÁSICA Y NEUTRA <sup>53</sup> .....	31
FIGURA 9. ESPECIES IDENTIFICADAS EN EL CRUDO CALIFORNIANO Y EN LAS AGUA DE DESECHOS DE LA REFINERÍA POR DZIDIC Y COLABORADORES <sup>58</sup> .....	34
FIGURA 10. SEPARACIÓN HPLC OBTENIDA POR BORGUND Y COL. CON MEZCLAS DE PATRONES ÁCIDOS. SUPERIOR: CROMATOGRAMA DE LOS ESTÁNDARES OCTADECANO, ÁCIDO OCTADECANOICO Y 1,12-ÁCIDO OCTADECANOICO. INFERIOR: CROMATOGRAMA DE LOS ESTÁNDARES OCTADECANO, ÁCIDO OCTADECANOICO Y 1,12-ÁCIDO OCTADECANOICO Y FENOL <sup>62</sup> .....	37
FIGURA 11. SEPARACIÓN HPLC OBTENIDA POR BORGUND Y COL. DE UN EXTRACTO ÁCIDO OBTENIDO POR SPE DE MUESTRAS DE CRUDO NORUEGO <sup>62</sup> .....	38
FIGURA 12. MODELO QUE ILUSTRRA LA ACTUACIÓN DEL INHIBIDOR DE CORROSIÓN BASADO EN FÓSFORO SOBRE LA SUPERFICIE METÁLICA DE UNA TUBERÍA <sup>66</sup> .....	39
FIGURA 13. EXTRACTOR SOXHLET EMPLEADO EN LA EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS EN CRUDO .....	43
FIGURA 14. EQUIPO DE EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA. A) CARTUCHO DE POLIPROPILENO. B) KITASATO. C) CONECTOR PTFE. D) TUBERÍAS DE TEFLÓN. E) BOMBA DE SUCCIÓN .....	45
48	
FIGURA 15. EQUIPOS UTILIZADOS EN EL DISEÑO DE LA MINI-PLANTA. A) TANQUE DE SOLUCIÓN BÁSICA. B) TANQUE DE CRUDO C) BOMBA DE INYECCIÓN D) AUTOCLAVE CON AGITADOR.....	48
FIGURA 16. ESQUEMA DE LA MINI-PLANTA DE EXTRACCIÓN L-L. B1 Y B2 BOMBAS, SEPARADOR (CONTENEDOR DE 20 LITROS) ...	49
FIGURA 17. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA PARA AISLAR LA FRACCIÓN ÁCIDA DEL EXTRACTO ACUOSO OBTENIDO EN LA MINI-PLANTA.....	49
FIGURA 18. EQUIPO FTIR THERMO NICOLET 6700 .....	51
FIGURA 19. CROMATÓGRAFO DE GASES MARCA THERMO, MODELO TRACE ULTRA ACOPLADO A UN ESPECTRÓMETRO DE MASAS. MODELO DSQ II.....	51
FIGURA 20. CROMATÓGRAFO LÍQUIDO MARCA AGILENT TECHNOLOGIES, MODELO HPLC 1200, CON DETECCIÓN RI, UTILIZADO EN EL ANÁLISIS CET .....	58
FIGURA 21. CROMATÓGRAFO DE GASES MARCA AGILENT MODELO 5890 PARA DISTSIM .....	60
FIGURA 22. EQUIPO IATROSCAN MODELO MK-6 TLC-FID PARA DETERMINACIÓN DEL FRACCIONAMIENTO SARA.....	63
FIGURA 23. EQUIPO UTILIZADO PARA EFECTUAR LOS ENSAYOS DE POLVO DE HIERRO .....	64
FIGURA 24. ESPECTRO INFRARROJO DEL EXTRACTO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS OBTENIDO DE LA MUESTRA DE CRUDO PETROCEDEÑO POR EXTRACCIÓN SOXHLET.....	72
FIGURA 25. CROMATOGRAMA DEL EXTRACTO ÁCIDO OBTENIDO DEL CRUDO PETROCEDEÑO POR EXTRACCIÓN SOXHLET OBTENIDO MEDIANTE GC/MS .....	73
FIGURA 26. ESPECTRO INFRARROJO DE LA FA DEL CRUDO PETROCEDEÑO AISLADA MEDIANTE SPE .....	75
FIGURA 27. CROMATOGRAMA Y ESPECTRO DE MASAS DEL EXTRACTO OBTENIDO DEL CRUDO PETROCEDEÑO MEDIANTE SPE.....	76

FIGURA 28. REACCIONES QUÍMICAS QUE OCURRE EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN L-L DE ÁCIDOS ORGÁNICOS EN CRUDOS .....	77
FIGURA 29. ESPECTRO INFRARROJO DE LA FRACCIÓN AISLADA MEDIANTE EXTRACCIÓN L-L DEL CRUDO PETROCEDEÑO.....	77
FIGURA 30. ESQUEMA E IMAGEN DE LA MINI-PLANTA PARA LA EXTRACCIÓN L-L DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DEL CRUDO PETROCEDEÑO .....	84
FIGURA 31. SUPERPOSICIÓN DE LOS ESPECTROS INFRARROJO DE EXTRACTO ÁCIDO OBTENIDO A ESCALA MINI-PLANTA Y EL AN FLUKA®.....	85
FIGURA 32. CROMATOGRAMA CET DEL EXTRACTO ÁCIDO AISLADO DEL CRUDO PETROCEDEÑO EN LA MINI PLANTA.....	89
FIGURA 33. CROMATOGRAMAS CET: A) CP EXTRAÍDO. B) CP SIN EXTRACCIÓN.....	90
FIGURA 34. DESTILACIÓN SIMULADA DEL EXTRACTO ÁCIDO AISLADO DEL CRUDO PETROCEDEÑO EN LA MINI PLANTA .....	91
FIGURA 35. CROMATOGRAMA GC/MS DEL EXTRACTO ÁCIDO DEL CRUDO PETROCEDEÑO AISLADO MEDIANTE EXTRACCIÓN L-L ..	93
FIGURA 36. ESPECTRO DE MASAS-IONIZACIÓN QUÍMICA MODO NEGATIVO EMPLEANDO METANO COMO GAS DE COLISIÓN. NCI/DIP/MS DEL EXTRACTO ÁCIDO PETROCEDEÑO .....	96
FIGURA 37. CONTENIDO DE FE DISUELTO POR EL EXTRACTO ÁCIDO DEL CRUDO PETROCEDEÑO Y EL AN COMERCIAL FLUKA EN LAS PRUEBAS DE POLVO DE HIERRO A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LA SOLUCIÓN ÁCIDA.....	100
FIGURA 38. CONSTANTE DE DISOCIACIÓN ÁCIDA $K_a$ EN FUNCIÓN DEL MW DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS LINEALES <sup>73</sup> .....	102
FIGURA 38. TAN, TBN, % DE AZUFRE Y GRAVEDAD API DE LOS CRUDOS PETROCEDEÑO, MEREY 14, BOSCÁN Y LAGOTRECO ..	103
FIGURA 39. ESPECTRO INFRARROJO DE LOS EXTRACTOS ÁCIDOS OBTENIDOS POR EXTRACCIÓN L-L DE LOS CRUDOS BOSCÁN, LAGOTRECO Y MEREY 14, SE INCLUYE PETROCEDEÑO.....	107
FIGURA 40. VALOR TAN DE LOS CRUDOS: PETROCEDEÑO, BOSCÁN, LAGOTRECO Y LA MEZCLA MEREY 14.....	107
FIGURA 41. ANÁLISIS SATA-TLC DE LOS EA DEL CRUDO PETROCEDEÑO, BOSCÁN, MEREY 14, LAGOTRECO Y EL PRODUCTO COMERCIAL FLUKA .....	109
FIGURA 42. DESTILACIÓN SIMULADA DE LOS EXTRACTOS ÁCIDOS AISLADOS DEL CRUDO PETROCEDEÑO, DEL CRUDO BOSCÁN, MEREY 14 Y LAGOTRECO SUPERPUESTOS SOBRE LA DS DE LOS CRUDOS RESPECTIVOS .....	111
FIGURA 43. DESTILACIÓN SIMULADA DEL PRODUCTO COMERCIAL FLUKA (MEZCLA DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS EXTRAÍDOS DE CRUDO) .....	114
FIGURA 44A. DISTRIBUCIÓN DE MASAS OBTENIDA POR DIP-MS DE LOS EXTRACTOS ÁCIDOS DEL CRUDO PETROCEDEÑO, SU HVGO Y LA MEZCLA MEREY 14 .....	115
116	
FIGURA 44B. DISTRIBUCIÓN DE MASAS OBTENIDA POR DIP-MS DE LOS EXTRACTOS ÁCIDOS DEL CRUDO BOSCÁN, LAGOTRECO Y EL PRODUCTO COMERCIAL FLUKA .....	116
FIGURA 45. MASA MOLAR PROMEDIO EN PESO DE LOS EXTRACTOS ÁCIDOS OBTENIDOS POR CET .....	118
FIGURA 46. ESPECTRO DE MASAS DEL ÁCIDO DECANÓICO. FRAGMENTACIONES DE UN ÁCIDO CARBOXÍLICO LINEAL OBTENIDA EN UNA FUENTE DE IONIZACIÓN DE $E_i$ A 70eV <sup>80</sup> .....	120
FIGURA 47. PORCENTAJE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NO SUSTITUIDOS EN POSICIÓN ALFA EN EL EXTRACTO ÁCIDO DE LOS CRUDOS: PETROCEDEÑO Y SU HVGO, MEREY 14, BOSCÁN Y LAGOTRECO .....	121
FIGURA 48. DISCRIMINACIÓN DE LOS ALQUIL-FENOLES PRESENTES EN LOS EXTRACTOS ÁCIDOS DE LOS CRUDOS: PETROCEDEÑO, MEREY 14, BOSCÁN Y LAGOTRECO.....	122
FIGURA 49. PORCENTAJE DE FE DISUELTO (FE QUE REACCIONÓ CON EL ÁCIDO) PARA CADA EXTRACTO EN LA PRUEBA DE SOLUBILIDAD DE POLVO DE FE.....	123
LA FIGURA 50 DEMUESTRA QUE LA CANTIDAD DE FE QUE REACCIONA CON LOS EXTRACTOS ÁCIDOS AISLADO DURANTE LA PRUEBA DEL POLVO DE HIERRO CRECE CUANDO EL VALOR TAN DEL EXTRACTO LO HACE, ES DECIR, QUE LOS EXTRACTOS CON MAYOR TAN DISUELVEN MAYOR CANTIDAD DE FE.....	125
FIGURA 51. CORRELACIÓN ENTRE LA CANTIDAD DE FE DISUELTO POR LOS EXTRACTOS Y EL PRODUCTO COMERCIAL FLUKA EN FUNCIÓN DE SU VALOR TAN.....	125
FIGURA 52. CORRELACIÓN ENTRE LA CANTIDAD DE FE DISUELTO EN LA PRUEBA DE POLVO DE HIERRO POR LOS EXTRACTOS ÁCIDOS Y EL PRODUCTO COMERCIAL FLUKA EN FUNCIÓN DE SU MASA MOLAR PROMEDIO EN PESO.....	127
FIGURA 53. CANTIDAD DE HIERRO DISUELTO EN FUNCIÓN DEL PARÁMETRO: % DE A-C NO SUSTITUIDO PARA LOS EA DEL CRUDO PETROCEDEÑO, BOSCÁN, MEREY 14, LAGOTRECO Y EL PRODUCTO COMERCIAL FLUKA .....	128

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla compleja constituida por una gran cantidad de compuestos, los cuales le aportan distintas propiedades a este recurso. La identificación y la determinación de las propiedades que estos compuestos le confieren al crudo permite entre otras cosas seleccionar formas adecuadas para su procesamiento, así como también, establecer su valor comercial<sup>1,2</sup>.

Una familia de compuestos contenida en el crudo y considerada importante corresponde a las especies ácidas orgánicas, específicamente la de los ácidos carboxílicos, conocidos como ácidos nafténicos (AN) en la industria petrolera, a los cuales se les atribuye ser los responsables de diversos problemas especialmente en los procesos de refinación y comercialización<sup>1-3</sup>.

Los AN son corrosivos y su ataque se conoce como “corrosión por ácidos nafténicos” (CAN). Por lo general, este tipo de corrosión ocurre en las unidades de destilación de crudo en donde la temperatura puede estar en un rango entre 220 y 350°C. Éste tipo de corrosión afecta a los procesos de forma drástica, a un punto que ha sido necesario llevar a cabo estrategias que mitiguen los efectos corrosivos causados por estos ácidos, implicando para la industria grandes esfuerzos y costos<sup>4-6</sup>.

La CAN se identificó en refinería por primera vez durante la década de los años veinte, por W. A. Derung, quien fue el primer investigador en documentar sistemáticamente un caso de corrosión causada por ácidos nafténicos. Posteriormente, Gutzeit y Piehl en sus respectivos trabajos describieron el proceso de una manera más detallada y dieron con un primer modelo de corrosión por ácidos nafténicos que más tarde se usó como referencia para predicciones de las tasas de corrosión por AN en las refinerías<sup>7-9</sup>.

Para medir la acidez de un crudo se emplea una titulación por neutralización con hidróxido de potasio (KOH) denominada Número Total de Ácidos (TAN, por sus siglas en Inglés, Total Acid Number). Este parámetro es aceptado a nivel internacional como la medida de acidez de un crudo y es empleado para predecir su

potencial corrosivo<sup>10-11</sup>. A partir de este valor un crudo es considerado corrosivo cuando posee un TAN mayor a 0,5 mg de KOH/ g de crudo. Sin embargo, algunos autores coinciden en que el uso del TAN es un pobre indicador de la severidad de corrosión por AN de un crudo, ya que la neutralización toma en cuenta a todas las especies presentes en el crudo que pueden participar en una reacción ácido-base, y no de forma específica a los AN. Pese a esto, el TAN se sigue empleando para calcular las depreciaciones al valor comercial de un crudo por riesgo de procesamiento de crudos ácidos<sup>5</sup>.

El desarrollo de estrategias para controlar la CAN requiere un mayor entendimiento del proceso. Es necesario adquirir nueva información que complemente los métodos de predicción que se han empleado hasta ahora para medir tanto las tasas de corrosión (Curvas de McConomy<sup>12</sup>, las Curvas de Iso-Corrosión<sup>13</sup> y la Prueba del Polvo de Hierro<sup>14</sup>) como para la determinación de la corrosividad de los crudos, o de otra forma, diseñar nuevas propuestas que contemplen a la mayoría de los factores que pueden influir en la proceso corrosivo.

Hasta ahora, la presencia de compuestos azufrados<sup>14</sup>, la temperatura<sup>6,15</sup>, la velocidad de flujo<sup>18</sup>, y la presión<sup>6</sup> son temas que han sido abordados. No obstante, el impacto que tiene la estructura molecular de los AN en el proceso de CAN es un tema con poca información concluyente. Por ejemplo, Slacheva, y colaboradores han estudiado la corrosividad de diferentes AN (comerciales) por separado y en mezclas, su hipótesis sugiere que la actividad del grupo carboxilo está influenciada por las características del resto de la molécula. En el trabajo los autores asumen que a medida que el tamaño de la molécula aumenta, factores como el impedimento estérico disminuyen su capacidad de atacar al metal<sup>6</sup>. Sin embargo, esto no ha sido comprobado con especies ácidas extraídas directamente del crudo por lo que avances en este punto pueden llevar a confirmar la real dependencia de la corrosividad con el tamaño de la molécula del ácido. La importancia que pueda tener la estructura molecular de los AN en los procesos de corrosión no ha sido reportada hasta ahora para crudos venezolanos.

Venezuela posee en gran medida crudos considerados ácidos, cuyo TAN pueden alcanzar valores de 5,3 mg de KOH/gr de crudo. Esta característica coloca de forma inmediata a nuestros crudos en los niveles inferiores de las escalas de comercialización y los describen junto con el contenido de azufrados como altamente corrosivos. El uso del TAN como indicador de la corrosividad de un crudo y la falta de comprensión de las estructuras que realmente son activas durante la CAN, propiciarán que la pérdida de importantes ingresos continúe, asimismo, persistirán los problemas en refinería asociados a este fenómeno que se estudian desde hace ya más de cuatro décadas<sup>20,21</sup>.

Es así como basados en lo antes expresado, se propuso en el presente trabajo aislar ácidos carboxílicos de crudos ácidos venezolanos, con la finalidad de evaluar la influencia que tiene su estructura química molecular en los procesos de CAN. Para llevar a cabo este planteamiento, fue necesario establecer un método de extracción y/o separación que permitiera aislar fracciones de AN de crudos venezolanos, que luego se caracterizaron haciendo uso de la Química Analítica y de las herramientas disponibles para este proyecto en el área de separaciones y caracterización molecular. Por su parte, la corrosividad de las fracciones aisladas se evaluó empleando pruebas de solubilidad de hierro, para finalmente correlacionar los resultados obtenidos y alcanzar de esta manera el objetivo planteado.

## CAPÍTULO II

### 2. MARCO TEÓRICO

#### 2.1 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN EL CRUDO

Dentro del complejo y largo número de componentes que el crudo contiene existe la sub-clase conocida como ácidos nafténicos. Estas especies son descritas como una mezcla compleja isomérica de ácidos carboxílicos que pueden contener uno o más anillos alicíclicos fusionados. Sin embargo, la industria petrolera hace uso de este término para describir a todo el rango de ácidos orgánicos presentes en el crudo, y no, exclusivamente a los ácidos carboxílicos de estructura nafténica. Por ejemplo, compuestos como el fenol y otras especies ácidas no nafténicas están incluidas en la categoría ácidos nafténicos de acuerdo con la terminología de la industria. En este sentido, en el presente trabajo se dará uso al término más amplio, AC, cuando se refiera a todo el rango de estructuras que contenga al grupo, ácido carboxílico, y para aquellos ácidos carboxílicos que contengan uno o más anillos saturados fusionados, AN, de acuerdo con las correctas definiciones<sup>1-6</sup>.

Un crudo ácido es calificado como tal, cuando contiene ácidos carboxílicos y otras especies que aporten acidez a este recurso. Tal y como se menciona en la parte introductoria de este trabajo, el contenido de ácido en el crudo se mide a través del Número Total Acido, el cual, se expresa en miligramos de KOH por gramos de crudo. Arbitrariamente, está establecido que un crudo es ácido cuando su TAN es superior a 0,5 mg de KOH/por gr de crudo. Cuando el valor TAN es mayor a 1 mg de KOH/ gr de crudo comercialmente comienza una depreciación importante sobre el precio final del recurso. Por lo regular, un crudo ácido contiene baja proporción de azufre y un API >29, sin embargo, en países como Venezuela y Estados Unidos se producen crudos ácidos con alta proporción de azufre<sup>22-23</sup>.

Los ácidos nafténicos en el crudo son activamente corrosivos en los procesos de refinación, especialmente en las torres de destilación atmosférica y al vacío, allí, causan corrosión en fase líquida a temperaturas entre 220-400°C. Las

consecuencias económicas que este resultado genera son importantes, y en términos de comercialización son asumidas por los clientes o usuarios finales del producto refinado<sup>23,24</sup>.

### **2.1.1 Origen y presencia de los ácidos carboxílicos en el crudo**

Los AC son constituyentes naturales del crudo. Inicialmente se sugirió que estas especies eran el producto de ciertos procesos durante el proceso de refinación, lo cual pudiera ser cierto en algunos casos. Sin embargo, estudios realizados a finales de los años 70 y principio de los 80, confirman que existen tres fuentes principales de ácidos carboxílicos en el crudo. En primer lugar, compuestos ácidos provenientes de la roca madre, derivados de materia orgánica. De aquí que los AC sean empleados como biomarcadores de la madurez de un crudo. En segundo lugar, ácidos nuevos formados durante procesos de biodegradación, lo cual es más común en reservorios fríos (80°C). Este proceso depende fuertemente de la temperatura, la salinidad del agua, la disponibilidad de oxígeno y las características del reservorio. Por último, ácidos derivados de paredes celulares de bacterias que quedaron atrás una vez que su ciclo de vida terminó<sup>25-26</sup>.

Existe un diverso grupo de ácidos carboxílicos saturados monocíclicos y policíclicos en el crudo, que puede alcanzar hasta el 3% en peso de su composición total. El contenido de estas especies en el crudo es especialmente importante al momento de introducir crudos ácidos como dieta en una determinada refinería, así como también, al momento de disponer los desechos que este tipo de crudo genera. Los ácidos carboxílicos también se encuentran en el bitumen y en las arenas bituminosas<sup>26</sup>.

La inclusión substancial al mercado internacional de crudos altamente ácidos se viene proyectando desde hace ya más de una década, y su volumen o producción ha incrementado. Hoy en día, poco más de 9 millones de barriles diarios de crudos ácidos son producidos en el mundo<sup>23,27-28</sup>. Como ya se ha mencionado, la presencia

de ácidos nafténicos en el crudo afecta el precio del petróleo, esto no quiere decir que sea el único factor a ser tomado en cuenta para valorizar el recurso. Otros factores como, la demanda a nivel mundial de ciertos productos derivados del crudo, la disponibilidad de refinería para procesar y obtener los productos en demanda, los costos de transporte, la situación socio política de los países productores, entre otros factores, determinan el precio de venta final<sup>4, 23</sup>.

Existen compradores que debido a la capacidad que tienen de mitigar los efectos que los ácidos carboxílicos pueden producir, se encuentran interesados en adquirir crudos ácidos, principalmente por sus bajos precios. Generalmente, estos crudos son comprados por refinerías que cuentan con la estructura adecuada para procesarlos (Metalurgia), o por grandes refinerías con capacidad de diluir y minimizar la acidez, entre otras razones<sup>29, 30</sup>.

Algunos crudos ácidos disponibles en el mercado mundial se listan en la Tabla 1. En Suramérica existen crudos ácidos a lo largo de la región, y en Venezuela la gran reserva mundial localizada en la Faja Petrolífera del Orinoco, está compuesta por crudos considerados ácidos de acuerdo a su valorización por TAN<sup>23</sup>.

Tabla 1. Algunos crudos ácidos disponibles en el mercado mundial<sup>23</sup>

<b>Noroeste Europa</b>	Alba	Gryphon
	Captain	Harding
	Clair	Heidrun
	Grane	Mezcla Troll
<b>Suramérica</b>	Marlim	Mezclas Venezolanas
	Roncador	Ceiba
<b>África</b>	Benguela pesado	Kuito
	Dalia	Lokele
	Kome	Rosalita

## 2.1.2 Propiedades fisicoquímicas de los ácidos carboxílicos presentes en crudos

Hasta ahora, numerosos trabajos se han enfocado en el análisis y determinación de las propiedades fisicoquímicas de los AC y sobre las propiedades que le aportan a los crudos. Entre los compuestos hasta ahora identificados incluyen AC grasos o lineales, isoprenoides, monocíclicos y policíclicos o nafténicos. Existen otros grupos ácidos orgánicos que contribuyen a la acidez de un crudo, estos incluyen a los ácidos inorgánicos o minerales, a los fenoles, entre otros<sup>31-33</sup>.

En general, no es posible determinar características físicas y químicas específicas que permitan identificar a los AN de un crudo por molécula, como por ejemplo el punto de ebullición o de fusión, puesto que el resultado de aislar ácidos de crudos, es una mezcla altamente compleja y nunca compuestos puros. Un promedio de las principales características físicas y químicas que se han determinado a mezclas de AN aislados de diferentes crudos, bitúmenes y arenas bituminosas se muestran en la Figura 1.

<b>Propiedades fisicoquímicas de los AC extraídos de crudos ácidos</b>	Olor: Hidrocarburos
	Color: Amarillo, ambar, oscuro
	Índice de refracción: 1,5
	Estado: Líquido
	Densidad: 0,97-0,99 g/cm <sup>3</sup>
	Masa molar: 150-500 uma
	Solubilidad en agua: 0,5 mg/L a pH 7

Figura 1. Propiedades fisicoquímicas promedio de mezclas de AN extraídas de crudos, bitúmenes y arenas<sup>33</sup>

Entre otras características, los AC pueden ser solubles en agua o en aceite dependiendo de su masa molecular promedio, de la salinidad del agua, de condiciones de presión, de temperatura, entre otros factores, Es decir, que sus propiedades fisicoquímicas también dependen del medio en que se encuentren. Los AC son ácidos débiles con valores de  $pK_a$  entre 5-6, buena parte de ellos son ionizables en medio acuoso y su solubilidad aumenta en soluciones básicas<sup>34</sup>.

Por otra parte, es ampliamente conocido que los AC tienen propiedades tensoactivas, actúan como surfactantes en la formación y estabilización de emulsiones agua en crudo (W/O, water in oil, por sus siglas en inglés). La estabilización de dichas emulsiones es un efecto indeseado, ya que causa problemas en términos de producción, de transporte y de refinación<sup>35</sup>.

### 2.1.3 Estructura Química de los ácidos carboxílicos en crudos

Los ácidos carboxílicos se caracterizan por poseer un grupo funcional llamado grupo carboxilo o grupo carboxi ( $-\text{COOH}$ ). En estas moléculas coinciden sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) y un grupo carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ). Su estructura se puede representar como  $-\text{COOH}$  ó  $-\text{CO}_2\text{H}$ <sup>34</sup>.

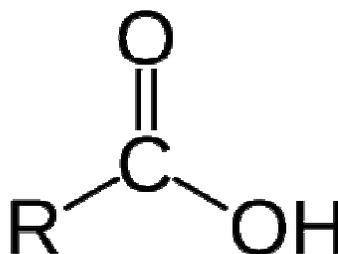


Figura 2. Estructura de un ácido carboxílico<sup>34</sup>

Un ácido nafténico tiene la misma estructura de un AC, pero en este caso, R puede ser un grupo alifático monocíclico o policíclico<sup>34</sup>, por ejemplo:

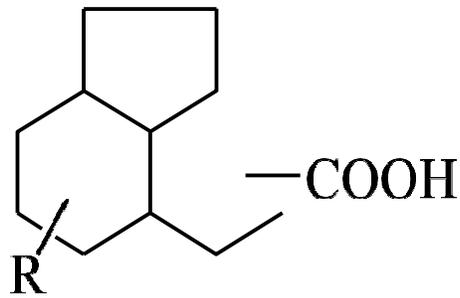
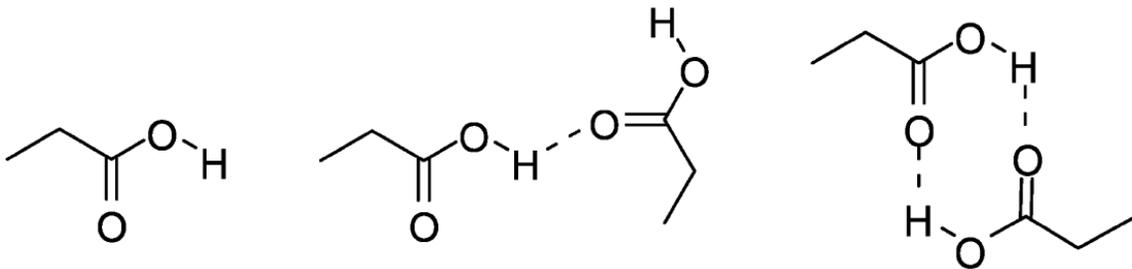


Figura 3. Estructura de un ácido nafténico<sup>34</sup>

Existen distintas formas de clasificar a los AC en un crudo, una de ellas, puede ser de acuerdo al número de carbonos que contienen, y como estos están dispuestos en su estructura.

### Estructura de las especies ácidas en la corrosión nafténica

Los ácidos carboxílicos/nafténicos cuando se encuentran de forma sólida, puros o en dilución forman dímeros:



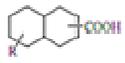
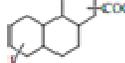
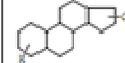
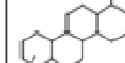
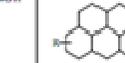
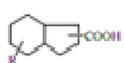
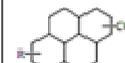
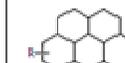
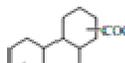
Esta característica hace que la volatilidad y la polaridad de estas especies aumenten, ya que se comportan como moléculas de mayor tamaño y/o mayor número de carbonos y en consecuencia menor polaridad. Así mismo, aumenta el punto de ebullición y esta es la razón por la que estas especies persisten a altas temperaturas.

Una vez alcanzadas las temperaturas necesarias para romper los enlaces que mantiene a estos dímeros unidos, otros factores estructurales como el tamaño de

la molécula o el impedimento estérico juegan un rol en la reacción. Al respecto no está claro la influencia exacta que estos tienen en la CAN.

Por otro lado, el tamaño de estas especies afecta a la CAN en términos de solubilidad cuando se forman carboxilatos o naftenatos de hierro, los primeros insolubles en el crudo y los segundos muy solubles en el. Adicionalmente, la masa de estas especies afecta el punto de ebullición, tal y como ya se ha mencionado. Esto significa que crudos con especies ácidas de baja masa molar promedio crea mayor puntos de condensación que promueven la CAN con mayor probabilidad. En la Tabla 2, se muestran algunas estructuras químicas de los ácidos nafténicos que han sido identificados en diferentes crudos.

Tabla 2. Estructuras químicas de los ácidos nafténicos frecuentemente identificados en crudo<sup>28, 32</sup>

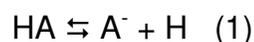
1 anillo	2 anillos	3 anillos	4 anillos	5 anillos	6 anillos	C <sub>22</sub> -C <sub>33</sub>
						C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub> O <sub>2</sub>
						C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub> O <sub>2</sub>
						C <sub>n</sub> H <sub>2n-6</sub> O <sub>2</sub>
						C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub> O <sub>2</sub>

La identificación de los AN en el crudo es una tarea compleja, existen varios trabajos reportados enfocados en lograrlo. Por ejemplo, Piehl y colaboradores, en su trabajo publicado en 1988 señala que un crudo puede contener hasta 1500 tipos de ácidos diferentes, con pesos moleculares que van desde los 200 hasta los 700 g/mol<sup>9</sup>. Trabajos más recientes han identificado fracciones de AN en crudos

que reportan tienen rangos de masa de entre 115-1500 g/mol con un contenido de carbono de C20 a C33<sup>32</sup>

#### 2.1.4 Fuerza ácida

La fuerza del ácido se refiere por lo general a la capacidad que tiene este de disociarse en agua (mayor disociación, mayor acidez) y viene dada al calcular su constante de acidez o constante de disociación ácida ( $K_a$ ), de la reacción química generada por el ácido en un medio acuoso. De esta manera ocurre el equilibrio mostrado en la Reacción (1)<sup>34</sup>.



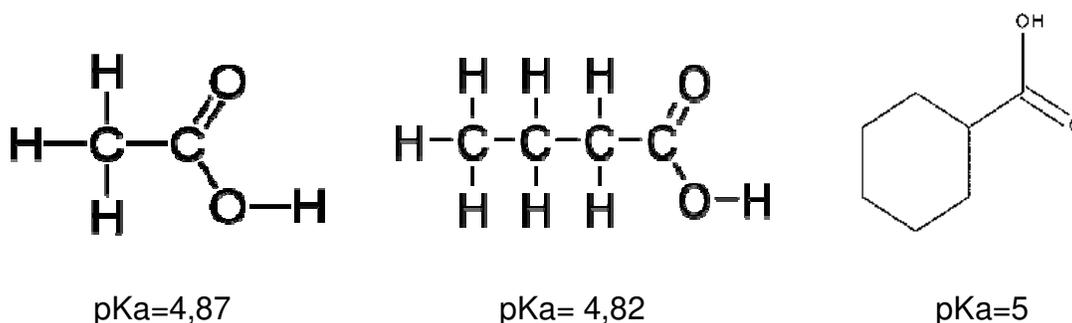
En donde HA es un ácido genérico que se disocia en  $A^-$  (base conjugada del ácido), y el ion hidrógeno o protón,  $H^+$ , especie de gran reactividad que en medio acuoso se incorpora a una molécula de agua para generar el ion hidronio,  $H_3O^+$ . Esta ecuación igualmente sirve para explicar el equilibrio de los ácidos orgánicos en medio acuoso. Las especies químicas HA,  $A^-$  y  $H^+$  se consideran en equilibrio cuando sus concentraciones no cambian con el paso del tiempo. La constante de disociación se escribe normalmente como un cociente de las concentraciones de equilibrio (en mol/L), representado por [HA],  $[A^-]$  y  $[H^+]$ , tal como se muestra en la Ecuación 2<sup>34</sup>.

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (2)$$

La disociación de un ácido carboxílico implica la ruptura del enlace O-H, dando lugar a un ión carboxilato con carga negativa estabilizada por resonancia. Para indicar la acidez relativa de los distintos ácidos se utiliza el  $pK_a$  (logaritmo cambiado de signo del  $K_a$ ), en los ácidos carboxílicos simples los valores de  $pK_a$  están alrededor de 5. A pesar de que los ácidos carboxílicos no son tan fuertes como la mayoría de los ácidos minerales, son mucho más que los alcoholes que son especies orgánicas también consideradas ácidas<sup>34</sup>.

Un sustituyente que estabilice al ión carboxilato hace que se incremente la disociación y en consecuencia la fuerza del ácido. Átomos sustractores de

electrones pueden causar un efecto de este tipo, sobre todo si están cerca del carbono  $\alpha$ . En el caso de los AN simples, los sustituyentes en carbono  $\alpha$  son en muchos casos anillos alifáticos que no se consideran atractores de electrones, de manera tal que su efecto en la acidez de la molécula no está asociado a esta razón en particular<sup>34</sup>. Por ejemplo:



### 2.1.5 Efectos en el ambiente de los ácidos carboxílicos

Los ácidos nafténicos son contaminantes ambientales, cuando desechos de hidrocarburos que contienen ácidos nafténicos se descargan en cuerpos de agua afectan a las algas y a otros microorganismos que habitan en estos. Esto se debe a que las moléculas ácidas tienen grupos hidrófilos e hidrófobos que penetran las membranas celulares irrumpiendo la función celular. En estos casos, se ha determinado que la muerte celular está asociada, no a la concentración del AC, sino más bien al tipo de ácido y la complejidad de su estructura<sup>33</sup>.

## 2.2 IMPACTO ECONÓMICO DE LOS ACIDOS CARBOXÍlicos/NAFTÉNICOS EN LA COMERCIALIZACIÓN DE CRUDOS

La creciente producción de crudos pesados altamente ácidos es tendencia actualmente en el mercado petrolero mundial. La razón principal de este hecho es que su precio de venta se reduce toda vez que se hace atractiva su compra al negocio petrolero aguas abajo, especialmente, para quienes tienen la capacidad de refinación o procesamiento de estos crudos y que pueden enfrentar los retos que esto conlleva<sup>21-23</sup>.

En Venezuela, la refinería de Amuay ha estado procesando crudos ácidos venezolanos desde 1954, algunos con TAN mayor a 2,5 mg de KOH/g de crudo. En ésta refinería las torres de destilación han sido diseñadas (materiales) para soportar crudos con TAN de hasta 2,5 mg de KOH/g de crudo, y a la fecha no se han presentado problemas graves de corrosión por ácidos nafténicos fuera de las ya estimados<sup>21</sup>.

Venezuela produce, comercializa y procesa crudos considerados altamente ácidos. Por ejemplo, la Faja Petrolífera del Orinoco produce crudos con TAN mayores a 1,40 mg de KOH/g de crudo (Carabobo= 2,34 mg KOH/g de crudo, Crudo Ayacucho: 1,41 mg KOH/g de crudo, crudo Junín= 3,83 mg KOH/g de crudo). Esto nos lleva a enfrentar situaciones desfavorables durante la comercialización del recurso por todas las razones antes expuestas. El descuento al valor de nuestros crudos por cada unidad de TAN por encima de las del crudo marcador Brent (TAN=0,07 mg de KOH/g de crudo) representa para el país pérdidas económicas importantes de acuerdo con la Ecuación 3 (D: depreciación)<sup>20-21,23</sup>.

$$D = (\text{TAN}_{\text{crudo}} - \text{TAN}_{\text{Brent}}) [\text{unidadTAN}] \times 0,051 [\$/\$Brent \times \text{UnidadTAN}] \times \text{Precio Brent} \\ \$Brent/Bbl \quad (3)$$

Ahora bien, la medida de la acidez de un crudo y en consecuencia su corrosividad son determinadas por el TAN. Adicionalmente, es un parámetro que forma parte de la ecuación del descuento que se realiza al valor comercial de los crudos ácidos, tal y como se describió en la ecuación 3. No obstante, este valor no es medida real de la corrosividad por ácidos nafténicos de un crudo, ya que, no es una medida específica de ácidos orgánicos, ni de ácidos carboxílicos en el crudo. En consecuencia, su uso puede ocasionar una sobre-estimación de la corrosividad por AN de un crudo y por ende altas depreciaciones al valor de los crudos con TAN superiores a 0,5, entre otros aspectos. Para dar soluciones a esto, la mayoría de las investigaciones apuntan a que es conveniente cuantificar a los ácidos carboxílicos (nafténicos y no nafténicos) presentes en el crudo, es decir, sin incluir

otras especies ácidas como fenoles, ácidos minerales, etcétera, de manera que pueda darse el justo valor al recurso y de acuerdo a los riegos exactos que implica su procesamiento<sup>10,24</sup>. Por otra parte, es necesario identificar dentro del contenido de ácidos carboxílicos las estructuras que realmente son activas a ataques corrosivos y dentro de estas definir cuáles de ellas verdaderamente causan el problema, de manera que sea posible controlar el proceso desde el punto de vista químico, de diseño estructural y desde los parámetros del proceso, lo cual no se ha logrado hasta ahora.

### **2.3 CORROSIÓN**

La corrosión es el deterioro o destrucción de un metal o aleación por medios químicos o electroquímicos en un ambiente determinado. En un concepto un poco más amplio, la corrosión puede definirse como la reacción interfacial irreversible de un material metálico, cerámico o polimérico, lo cual resulta en su consumo o disolución. En el proceso de corrosión no sólo se produce cambios en las propiedades químicas de un material, si no también, en sus propiedades físicas y mecánicas<sup>33-34</sup>. Químicamente la capacidad de un metal para ser corroído está asociada a la estabilidad del estado de oxidación del metal (Estado de oxidación 0). Es por esta razón que muchas veces se realiza la combinación de metales para generar aleaciones que logren ser más estables y en consecuencia resistentes a ciertos ataques corrosivos, en los que se incluye la corrosión por ácidos nafténicos (CAN). Al igual que su definición, existen diferentes formas de clasificar a la corrosión. Una de ellas, la clasifica de acuerdo al daño que ésta puede causar al material en: Corrosión uniforme, localizada y por estrés<sup>36-38</sup>:

La corrosión uniforme es la más común y la menos peligrosa entre todos los tipos, en ella, el espesor de metal se reduce en la superficie expuesta tras el ataque de manera más o menos uniforme. Por su parte, la corrosión localizada es aquella donde el ataque ocurre de manera intensa en una zona en particular del metal, dejando el resto de la superficie intacta. Finalmente, la corrosión por estrés, produce la ruptura del metal sin pérdida considerable de material y ocurre cuando el metal está sometido a ciertas condiciones (la CAN se encuentre en esta

definición). La corrosión es un fenómeno que está siempre presente en las refinerías, pero su extensión o impacto dependerá de la alimentación que se dé a la planta, de la naturaleza del crudo y de los parámetros del proceso<sup>36</sup>.

### **2.3.1 Fenómenos de corrosión en el procesamiento de crudos**

El petróleo debe someterse a una serie de tratamientos para obtener derivados o productos que pueden ser utilizados en los motores de combustión y en diversas ramas en el parque industrial. En general, la calidad del producto que se obtenga luego de refinar a un crudo es altamente dependiente de su calidad inicial, que a su vez depende como ya se ha mencionado anteriormente de su origen, viscosidad, acidez, contenido de azufre, punto de fluidez y el contenido de metales<sup>15,37</sup>.

La refinación del petróleo se inicia con la separación del crudo en distintas fracciones durante la destilación, así como con transformaciones químicas de éste para producir derivados comerciales. En general, estos procesos se realizan juntos en una refinería, por tanto, la refinería debe ser diseñada para tratar de la manera más amplia posible distintos tipos de crudos en función de sus componentes principales y su contenido de azufre<sup>4,13,16</sup>. La clasificación de los crudos en función del contenido de azufre se muestra a continuación:

- De muy bajo contenido en azufre, SELV
- De bajo contenido en azufre, BTS
- De contenido medio en azufre, MTS
- De alto contenido en azufre, HTS
- De muy alto contenido en azufre, THTS

Generalmente, se proyecta un procesamiento de crudo continuo de similar calidad cuando se diseña una refinería, por lo que normalmente son concebidas para tratar un tipo de crudo o un grupo específico de crudos. Existen refinerías simples (con algunas unidades básica de procesamiento) y complejas (con un gran número de unidades)<sup>38</sup>. Las unidades que componen una refinería son las listan a continuación:

- Destilación atmosférica.
- Destilación al vacío del residuo.
- Unidades de hidrodesulfuración (eliminación del azufre) de GLPs, Naftas, Kerosene y Gasoil para permitir la posterior reformación.
- Unidad de Isomerización de naftas livianas en isoparafinas de alto índice de octano.
- Unidad Merox. Tratamiento con soda cáustica de nafta o kerosene.
- Unidad de reformado de naftas pesadas de bajo octanaje en hidrocarburos aromáticos de alto índice de octano.
- Planta de MTBE. Producción del aditivo para incrementar el octanaje de la nafta sin plomo.
- Unidad de coquización para reducir los excedentes de fueloil.
- Unidad de alquilación. Producción de livianos con un número de octanos superior.
- Unidad de hidrocraqueo de gas oil resultante de la Unidad de Vacío (en presencia de hidrógeno y de un catalizador) en gasoil de mayor valor añadido.
- Planta de Hidrógeno. Procesos de hidrodesulfuración e hidrocraqueo.
- Unidad de mezcla (Blending). Calidad final con agregado de aditivos y colorantes.

Durante el tratamiento de crudos para obtener distintos destilados y gasóleos se han reportado principalmente ataques de corrosión por ácidos nafténicos y azufre, en las torres de destilación al vacío, en los intercambiadores de calor, hornos de calentamiento, líneas de transferencia, bombas, válvulas y otros equipos asociados a las unidades de destilación de las plantas de refinación<sup>4,38</sup>. La Figura 4 muestra de manera esquematizada los puntos más comunes donde ocurren problemas de corrosión asociados a ácidos nafténicos (color marrón).

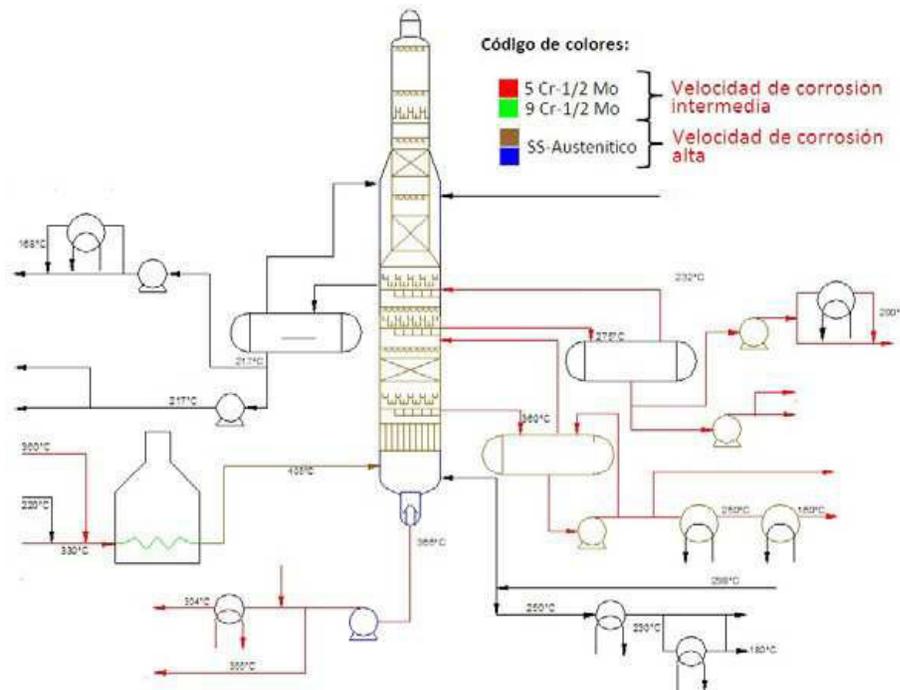


Figura 4. Diagrama de ubicación típica de la corrosión a altas temperaturas en unidades destiladoras al vacío, por causa de ácidos nafténicos (marrón) y azufre (azul)<sup>40</sup>

### 2.3.2 Corrosión por ácidos carboxílicos

Como todos los procesos de corrosión, en la corrosión por ácidos carboxílicos/nafténicos la severidad depende de la temperatura, el pH del sistema y de la cantidad de ácidos presentes. Vale la pena destacar, que aunque los AC están presentes en el crudo de forma natural, otra fuente de ácidos que pueden contribuir a la corrosión del material proviene los aditivos añadidos en las unidades de desalación durante procesos de producción aguas abajo<sup>38</sup>. Una forma de mitigar la corrosión por AC a bajas temperatura incluye agregar aditivos con agentes neutralizantes, pero sus efectos en ocasiones son bloqueados por ácidos minerales y se prevé que su descomposición ocurra con el aumento de la temperatura<sup>37-38</sup>.

Algunos autores señalan que la corrosividad por ácidos carboxílicos puede dividirse en dos tipos, corrosión nafténica y corrosión por ácidos carboxílicos no

nafténicos. La diferencia radica en la temperatura a la cual ocurre cada una, lo cual determina el lugar de la refinería en donde ocurrirán. La primera se ha manifestado entre los 220 y 400°C y la segunda a temperatura ambiente<sup>39</sup>.

### 2.3.3 Corrosión por ácidos nafténicos, CAN

La CAN se refiere a la corrosión producida por los AN, su concepto engloba el rango amplio de AC. Representa un gran reto en las refinerías cuando crudos altamente ácidos y/o de oportunidad son procesados en ellas, particularmente, a condiciones de altas temperaturas y velocidades de flujo típicas de los hornos de calentamiento, líneas de transferencias y torres de destilación, tal y como se menciona anteriormente<sup>39</sup>.

#### 2.3.3.1 Mecanismo de CAN

El mecanismo de reacción química que describe a la CAN implica la reacción de los ácidos nafténicos con la superficie metálica para producir naftenatos de hierro, los cuales son solubles en el crudo. Estos naftenatos, al disolverse en el hidrocarburo dejan la superficie metálica expuesta al ataque continuo de los ácidos<sup>43</sup>. El mecanismo puede ser representado de la siguiente manera<sup>6-7</sup>:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Obteniéndose que la reacción general de la corrosión nafténica es:



En la Reacción (4) ocurre la oxidación del metal con la formación de hierro II (ferroso) cuando la superficie metálica es atacada por el AN. La Reacción (5) comprende la reacción entre esos electrones libres y el ácido nafténico, liberando hidrógeno. La última reacción (7) constituye la reacción general de la corrosión por ácidos nafténicos, donde se forma el naftenato de hierro soluble en el hidrocarburo

y se libera hidrógeno molecular como resultado final del proceso<sup>7</sup>. Numerosos trabajos se han realizado con el fin de estudiar todos los factores específicos involucrados en la CAN, hasta la fecha la naturaleza de este tipo de corrosión y los factores que la controlan siguen sin ser completamente comprendidos. Por ejemplo, se desconoce la verdadera dependencia de la corrosividad del crudo con el TAN, ya que se ha visto que la tasa de corrosión por AN no aumenta necesariamente con el incremento de este valor para varios crudos<sup>4,24</sup>.

Por su parte, la dependencia de los parámetros involucrados en los procesos de refinación (temperatura y velocidad de flujo) y la alimentación que se introduce a las refinerías dificulta el control del fenómeno. Adicionalmente, no está bien definido el efecto que tiene en la CAN tanto el contenido total de azufre como la presencia de compuestos azufrados específicos<sup>12,16,14</sup>. No menos importante es el hecho de que dentro del amplio rango de AN existente en el crudo, no está claramente establecido cuales especies en particular y en qué extensión producen el ataque corrosivo. De acuerdo con lo establecido en la teoría, moléculas de bajo masa molecular y de bajo impedimento estérico serían las más favorecidas para llevar a cabo el ataque. Sin embargo a las altas temperaturas a las cuales ocurre el fenómeno de corrosión, sólo moléculas de media y alta masa molecular son las que pueden prevalecer en función de sus propiedades físicas<sup>39-40</sup>.

### **2.3.3.2 Morfología de la CAN**

Casos de refinerías que procesan crudos ácidos por largos períodos de tiempo han permitido caracterizar la morfología de la corrosión causada en el material por el ataque de AN. La morfología de la corrosión en estas torres varía significativamente, ya que, este tipo de corrosión se caracteriza por dejar hoyos afilados y boquetes alineados en lugares donde la corriente de vapor ha pasado a altas velocidades<sup>18,36</sup>. Bajo ciertas condiciones, la superficie corroída del metal es generalmente lisa y a veces pulida, siendo difícil determinar su magnitud, ya que, el material se desgasta uniformemente. Otras veces se produce un efecto de piel de “naranja” sobre la superficie metálica. También hay condiciones que conducen a obtener picaduras sobre la superficie del metal o aleación, las picaduras pueden

tener bordes agudos y/o formas esféricas en el metal. Los aspectos morfológicos de corrosión descritos anteriormente se consiguen por lo general, en la parte media de las torres de destilación al vacío, incluyendo los platos, rejillas, distribuidores, etcétera<sup>7</sup>. La morfología de la corrosión por azufre es diferente a la producida por ácidos nafténicos, en los casos en donde el azufre ataca generalmente se observa una pérdida de masa, seguida de la formación de sulfato de hierro directamente en la superficie del metal<sup>12,14,17</sup>.

### **2.3.3.3 Variables que afectan a la corrosión nafténica**

La corrosión por ácidos nafténicos se ve influenciada por distintos factores, entre ellos destacan los siguientes:

#### **Composición Ácida**

La severidad y velocidad de la corrosión nafténica varía de acuerdo a los tipos de ácidos nafténicos (diferentes estructuras moleculares) contenidos en un crudo, esto quiere decir, que en un crudo pueden existir ácidos nafténicos que son más activos a atacar al metal que otros, y que esto depende del origen o del tipo de crudo que será refinado<sup>5,25,28</sup>.

En general, la reactividad química de los ácidos nafténicos o carboxílicos como en la mayoría de las reacciones químicas depende en gran medida de la masa molecular y la estructura alifática o de anillos saturados unidos al grupo carboxílico de los ácidos presentes en determinado crudo<sup>10,13</sup>.

Por otra parte, dependiendo de los tipos de AN o AC presentes en el crudo las propiedades fisicoquímicas promedio (ver Figura 1), tales como el punto de ebullición y el peso molecular pueden afectar a la velocidad con la que ocurre la corrosión. En el caso del punto de ebullición, si este es más bajo (por ejemplo, mezclas de bajo masa molar) la mezcla de ácidos tendrá mayor cantidad de puntos de fusión-condensación a lo largo del proceso de refinación, generando mayor cantidad de puntos críticos de corrosión, incluso, en una etapa más temprana que para aquellos ácidos de mayor punto de ebullición o masa molar<sup>13</sup>.

De acuerdo con algunos autores, la masa molar es un factor que afecta directamente a la corrosividad de los ácidos nafténicos. Esto se atribuye en lo reportado hasta ahora, al impedimento estérico, que afectará en menor o mayor medida la orientación o exposición de los grupos activos de una molécula de AN para llevar a cabo el ataque al metal. Por tanto, de acuerdo con lo registrado hasta ahora la masa molecular de los AN es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, sin embargo, esto no ha sido demostrado hasta ahora<sup>7,8,10</sup>.

### **Número ácido total (por sus siglas en inglés, TAN)**

En la industria del petróleo se utiliza el TAN como indicador para determinar la corrosividad de un crudo<sup>29</sup>. Anteriormente, se ha descrito el valor TAN como el resultado de una titulación por neutralización con hidróxido de potasio (KOH), denominado Número Total de Ácido. Aun y cuando el valor TAN es aceptado internacionalmente como un indicador de la corrosividad de un crudo, es claro que esta medida no representa el potencial corrosivo de un crudo, por lo que es inadecuado para el uso que se ha dado hasta ahora. Esto se debe a dos razones principales: En primer lugar, el valor TAN representa o mide a todos los ácidos orgánicos carboxílicos, nafténicos, no nafténicos y minerales presentes en el crudo y en segundo lugar, este valor muchas veces incluye a todos los ácidos orgánicos y no orgánicos añadidos durante el proceso de producción<sup>22</sup>.

Dadas las desventajas arriba mencionadas, existen claras razones que aprueban la desestimación del valor TAN como indicador de la severidad de corrosión por AN de un crudo. Hoy en día, se cuenta con varios métodos que miden el TAN en hidrocarburos, todos basados en la reacción de neutralización. Básicamente están divididos en dos tipos: Métodos potenciométricos y métodos colorimétricos<sup>10-11</sup>. En la Tabla 3 se muestra los métodos normalizados (basados en reacción de neutralización) disponibles para la determinación del valor TAN, encontrados durante la revisión bibliográfica.

Tabla 3. Métodos para medir TAN en hidrocarburos basados en la reacción de neutralización<sup>10-11,41-44</sup>

Método	Descripción
ASTM D664	Titulación potenciométrica para productos del petróleo, lubricantes, biodiesel y sus mezclas
ASTM D974	Titulación colorimétrica para productos del petróleo y lubricantes
ASTM D3339	Colorimétrica para productos del petróleo y lubricantes con cantidades pequeñas de muestra
ASTM D1534	Titulación colorimétrica para muestras de aceites de transformadores
UOP 565	Titulación potenciométrica para destilados y productos del petróleo
UOP 587	Titulación colorimétrica para destilados y productos del petróleo

### Concentración de Azufre

El azufre usualmente es el elemento más abundante en el petróleo, después del carbono y el hidrógeno. El contenido de azufre en los crudos normalmente se encuentra en el rango de 0,5 a 2,5 % en peso, aunque se han conseguido crudos con poco más de 6 % de azufre<sup>27</sup>. Este elemento normalmente se presenta en compuestos como los mercaptanos, disulfuros orgánicos y sulfuro de hidrógeno. No obstante, es posible conseguirlo en el crudo formando otros tipos de sulfuros así como también, polisulfuros, sulfóxidos y tiofenos<sup>12,14</sup>. A temperaturas por encima de los 260°C, el sulfuro de hidrógeno reacciona directamente con la superficie del hierro y se genera la siguiente reacción:



Este ataque ocurre en el mismo rango de temperatura en que normalmente ocurre la corrosión nafténica, produciendo una película pasiva de sulfuro de hierro que

actúa como barrera física a los ácidos nafténicos que pueden atacar a la superficie metálica. La corrosión por ácidos nafténicos y por azufre suceden simultáneamente, siendo las velocidades de corrosión de cada mecanismo y la cantidad de película de sulfuro de hierro que se forma las que determinan que reacción prevalece. La magnitud de cada tipo de corrosión también depende de la concentración de las especies reactivas. En las reacciones 9, 10 y 11 se muestra la reacción combinada de ambos procesos de corrosión<sup>14</sup>.



Compuestos como los mercaptanos, sulfuros, disulfuros y polisulfuros son considerados agentes inhibidores de la corrosión nafténica. Los mismos, como se ha mencionado antes, se reducen para formar  $\text{H}_2\text{S}$ , protegiendo al metal. Así, la facilidad con que los compuestos azufrados se reduzcan para formar sulfuro de hidrógeno, determinará su potencial para inhibir la corrosión por ácidos nafténicos. Los sulfóxidos por el contrario parecen promover la corrosión nafténica por facilitar la reacción entre los AN y la superficie metálica. Estos compuestos al reducirse y combinarse con otros compuestos de azufre, pueden generar agua líquida “in situ” que provee protones al medio corrosivo para asistir a la reacción catódica en la corrosión nafténica. Esto se ha evidenciado con la magnitud con que este tipo de corrosión aparece alrededor de los 280 °C al mismo tiempo que se hace más eficiente el ataque de los ácidos nafténicos. En un crudo, los sulfóxidos pueden aparecer con diversas estructuras moleculares, cada una de diferente reactividad para reducirse y producir agua. En cuanto a los compuestos tiofénicos, debido a su elevada estabilidad química, se tiene que los mismos no causan ningún efecto sobre la corrosión por ácidos nafténicos<sup>30,33,40</sup>.

### **Temperatura**

La temperatura es uno de los factores que más influye sobre la CAN. Se ha demostrado en diversos estudios que los AN aumentan su velocidad de corrosión

a temperaturas cercana a su punto de fusión, esto se debe a que los ácidos nafténicos presentan una mayor cinética de reacción en este punto. El ataque al hierro generalmente comienza a manifestarse alrededor de los 220 °C alcanzando su máximo efecto entre 270 y 300 °C, para luego disminuir al superarse esta temperatura como consecuencia de la descomposición térmica de dichos ácidos<sup>15,39</sup>.

Para los procesos de destilación atmosférica cuyo rango de temperatura en las torres es de 220-400 °C se considera que un crudo es corrosivo si el valor de TAN es mayor de 0,5 mg de KOH por gramo de crudo. Por su parte, para la destilación al vacío los crudos se convierten en corrosivos cuando tiene valores de TAN entre 1,5 y 2 mg de KOH por gramo de crudo. Esto se debe principalmente a la tendencia de los AN a descomponerse bajo las condiciones de destilación al vacío, se requiere una mayor concentración y tipos de ácidos que soporten estas condiciones para así activar los mecanismos de corrosión<sup>39,45</sup>.

### **Velocidad del Fluido**

La velocidad del fluido es también directamente proporcional a la velocidad de corrosión en la CAN, esto se debe a que a mayor velocidad del fluido incrementan los fenómenos de turbulencia con lo que la disolución de los naftenatos se ve favorecida, dejando expuesta la superficie al ataque continuo de los AN y/o produciendo el desgaste o daño acelerado de la superficie metálica. Caso contrario ocurre a una velocidad de fluido baja (<1,95 m/s) en donde la velocidad de corrosión es muy leve<sup>45</sup>.

El gradiente de velocidades que se establece a lo largo de las tuberías por donde se transporta el fluido y las proximidades de un elemento fijo (una pared de acero, por ejemplo), se traduce en un esfuerzo de corte llamado *shear stress*. Si la superficie metálica está recubierta por una capa pasiva de FeS y el esfuerzo de corte es suficientemente grande, la capa pasiva es removida y deja al metal expuesto para un nuevo ataque. Es por esto que las líneas de transferencias de hornos, donde las velocidades son muy altas y el flujo es bifásico, requieren particular atención en las refinerías<sup>15,45</sup>.

### **Efecto de la vaporización y la condensación**

Los AC tiene sus efectos más severos cerca de su punto de ebullición y por ello es importante determinar si el cambio de estado físico tiene influencia en la corrosión nafténica<sup>15</sup>. Al respecto, Derung y colaboradores en un completo estudio determinaron que la tasa de corrosión es más alta cuando las condiciones alcanzan el punto de condensación de los ácidos<sup>7</sup>. En este trabajo también se reporta que la corrosión no ocurre si el ácido se encuentra completamente en su fase de vapor. Esta información, fue complementada por Guzeit quién realizó experimentos vaporización-condensación con AN y consiguió que la corrosión en fase de vapor fuera causada por la formación de un condensado sobre la superficie del metal y no por los vapores. La CAN ocurre sólo cuando el ácido está en fase líquida<sup>8</sup>.

### **Efecto de la presión**

De acuerdo con literatura la presión tiene sólo un ligero efecto o ninguno sobre la CAN. Sin embargo, en las unidades de destilación al vacío cualquier variación de presión produce la modificación en la vaporización de los ácidos carboxílicos o nafténicos y en consecuencia puede afectar la corrosión que estos producen<sup>15</sup>.

#### **2.3.3.4 Determinación de la corrosión nafténica**

Se describen en este apartado los métodos más utilizados para medir la corrosividad de los ácidos presentes en los crudos a nivel de laboratorio.

#### **Cupones Metálicos en Autoclaves**

Este es uno de los métodos más utilizados para evaluar la corrosión nafténica, ya sea de forma estática o dinámica. Para ello, se emplean cupones metálicos que son sometidos a condiciones de operación utilizando autoclaves con agitación, mientras están en contacto con el agente corrosivo. El tiempo de permanencia de los cupones en el equipo varía según las necesidades de las pruebas; sin embargo, se ha encontrado que cuando se realizan pruebas en las cuales el único agente corrosivo es el ácido nafténico, basta con ensayar los cupones de 36 a 72

horas. Posteriormente se determina la pérdida de peso siguiendo los pasos establecidos en la norma ASTM G1<sup>46</sup>.

### **Método FeNCOR®**

Este es el método más reciente para determinar la influencia de los ácidos nafténicos en la corrosión. Para ello se utilizan autoclaves a los cuales se les añade hierro en polvo con una granulometría controlada. Los resultados obtenidos en estas pruebas son influenciados directamente por el área de contacto entre el metal y el ácido nafténico<sup>47-48</sup>.

El método FeNCOR® fue un método desarrollado por PDVSA-Intevep, con el objetivo de explorar la cinética de corrosión por ácidos nafténicos de diferentes crudos y cortes de destilación. Este método se fundamenta en el producto de la corrosión nafténica, es decir, los naftenatos de hierro solubles en los hidrocarburos<sup>47-48</sup>.

Este ensayo consiste de diez pruebas a siete temperaturas diferentes, repitiéndose las tres temperaturas más críticas. Las temperaturas evaluadas son: 140, 180, 220, 260, 300, 340 y 380 °C. Cada prueba se realiza con 25 g de la sustancia que desee ensayarse (crudo, mezcla de crudos, destilado, entre otros) y 2,5 g de polvo de hierro de alta pureza, colocados en un autoclave de 50 ml de capacidad con un agitador que rota a 100 rpm para homogeneizar la mezcla. Cuando se alcanza un 90 % de la temperatura de ensayo comienza a registrarse el tiempo de reacción, al final del tiempo de reacción, el autoclave se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Cabe destacar, que la presión interna del reactor es igual a la atmosférica a temperatura ambiente y aumenta conforme se incrementa la temperatura del mismo. La concentración de hierro disuelto en el líquido filtrado se determina por espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP), conforme a la norma ASTM D-5708<sup>49</sup>. Luego de obtenerse los valores de concentración de hierro disuelto para cada temperatura, se elabora una curva de hierro disuelto versus temperatura tal como la mostrada en la Figura 5. Dicha curva se obtiene ajustando los datos experimentales a un polinomio de tercer

grado, utilizando un programa de ajuste de curvas. La respuesta final del ensayo es la cantidad máxima de hierro disuelto, es decir, el máximo de la curva<sup>47,48</sup>.

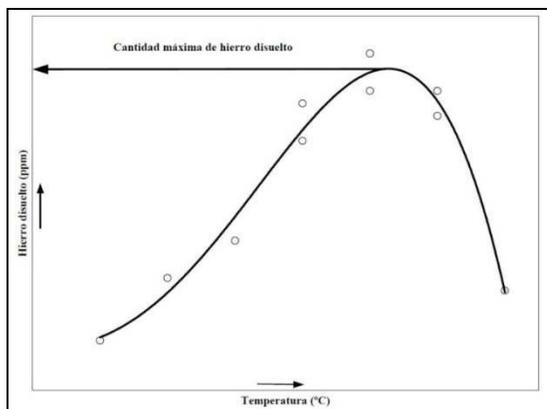


Figura 5. Curva típica de concentración de hierro disuelto versus temperatura, obtenida a partir del método FeNCOR®<sup>47</sup>

Como puede verse, en este ensayo se determina solamente a los productos de corrosión que son solubles en hidrocarburos. Este método da una mejor idea del potencial de corrosión por ácidos nafténicos de un crudo sobre el hierro. Cada gramo de polvo hierro de alta pureza representa 0,1 m<sup>2</sup> de superficie expuesta al medio corrosivo. De esta manera, el ensayo del polvo de hierro es equivalente a colocar un cupón de hierro de alta pureza con 0,25 m<sup>2</sup> de área de exposición. Esto último, unido al hecho de que la cantidad de crudo, destilado o solución ácida a ensayar es 10 veces mayor que la cantidad de hierro en polvo, aumenta la probabilidad de ocurrencia de la reacción entre el hierro y los ácidos nafténicos en comparación con los ensayos convencionales, como los de pérdida de peso. La recopilación de resultados obtenidos con el método FeNCOR® ha proporcionado la información necesaria para elaborar una escala de la corrosividad asociada a la máxima cantidad de hierro disuelto por cada muestra y que ha sido validado por ensayos de velocidad de corrosión como el que se describe en la norma ASTM G151<sup>48</sup>. En la Tabla 4 se presenta esta clasificación para la corrosividad de crudos, mezclas y destilados.

Tabla 4. Clasificación de la corrosividad nafténica según la máxima cantidad de hierro disuelto mediante FeNCOR®<sup>47</sup>

Clasificación	Cantidad máxima de hierro disuelto (ppm)
No corrosivo (NC)	< 10
Poco corrosivo (PC)	10-20
Moderadamente corrosivo (MdC)	21-30
Corrosivo (C)	31-100
Muy corrosivo (MC)	101-250
Extremadamente corrosivo (EC)	> 250

## 2.4 EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE CRUDOS

El esfuerzo continuo dedicado en la caracterización del crudo se debe principalmente a que este recurso está conformado por una matriz sumamente compleja, lo cual no facilita su estudio y análisis desde cualquier punto de vista, sea químico o físico<sup>3</sup>. Dentro de las distintas alternativas para enfrentar su caracterización ha resultado útil separar o fraccionar el crudo de acuerdo a su afinidad con solventes orgánicos, o utilizando medios cromatográficos como por ejemplo el fraccionamiento SARA<sup>51</sup>. Dicha estrategia puede ser utilizada de igual manera en la caracterización y estudio de los ácidos orgánicos presentes en el crudo, incluyendo los ácidos nafténicos. La cantidad de trabajos que reportan métodos de separación para aislar especies ácidas de crudos o sus fracciones ha aumentado a través de los años y puede evidenciarse en la Figura 6, donde se muestra un gráfico de barra sobre la frecuencia quinquenal de trabajos que proponen distintas formas de aislar AC del crudo desde finales de los años ochenta hasta la actualidad.

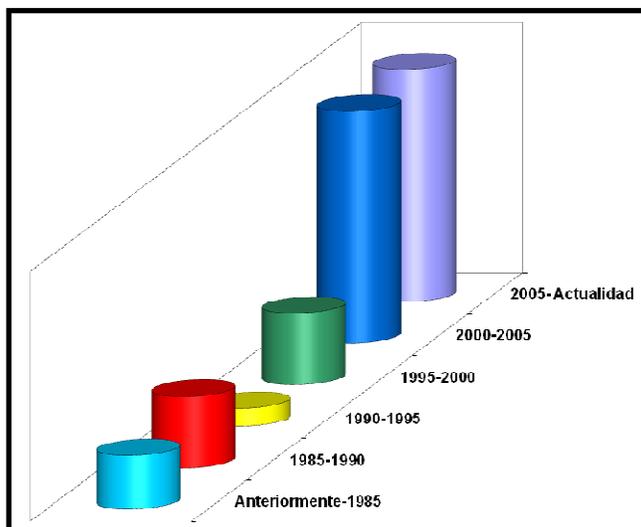


Figura 6. Crecimiento desde 1985 a la fecha del número de publicaciones de trabajos que proponen métodos de extracción de ácidos orgánicos presentes en el crudo

Por su parte, la Figura 7 muestra de manera proporcional las diferentes técnicas de separación y extracción para aislar la fracción ácida del crudo empleadas en las publicaciones consultadas, durante la revisión bibliográfica realizada para desarrollar este trabajo, alguna de ellas se describen brevemente en las siguientes secciones.

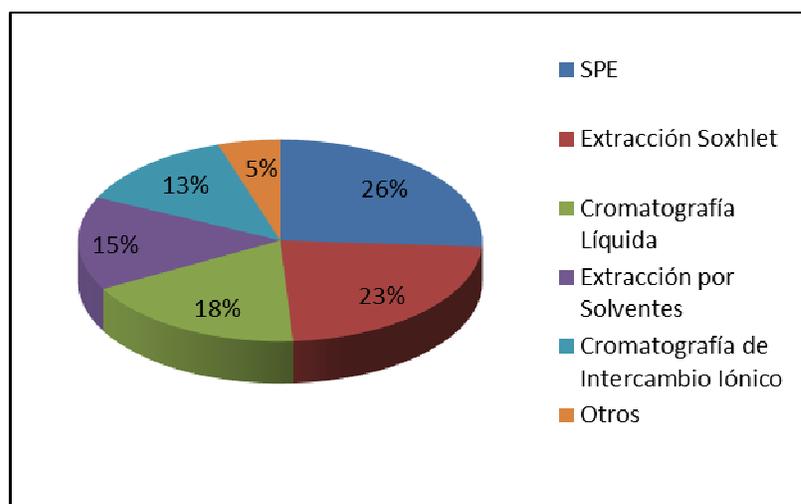


Figura 7. Técnicas de separación y extracción empleados para aislar ácidos carboxílicos de crudos

### 2.4.1 Extracción Soxhlet

Para comienzos de los años sesenta un grupo de investigadores interesados en conocer la actividad de ciertos ácidos grasos en lípidos sintéticos llevaron a cabo su aislamiento empleando extracción Soxhlet. Para ello, empacaron una columna con sílice modificada por una mezcla KOH-isopropanol. Durante el procedimiento, una cantidad de muestra se diluyó en éter etílico (EE) y se puso en contacto con el sólido modificado. La fracción no acídica se extrajo con EE, y para extraer la fracción ácida se empleó una mezcla al 2% de ácido fórmico en EE. El solvente de extracción se removió fácilmente empleando corriente de nitrógeno y baño de calentamiento. Las fracciones se analizaron por FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, por sus siglas en inglés) y GC/MS<sup>52</sup>. A partir de este trabajo, Ramljak en 1977 toma la idea de separar ácidos grasos de asfaltos empleando el método reportado para lípidos. Dentro de las modificaciones planteadas por el grupo de Ramljak se encuentra el uso de cloroformo como fase móvil en lugar de EE. Para extraer la fracción acídica emplearon una mezcla de 20% de ácido fórmico en cloroformo. Los extractos ácidos obtenidos fueron sometidos a una metilación, disueltos en tetracloruro de carbono y analizados por FTIR, empleando un equipo Perkin Elmer 277. Los resultados por FTIR pueden verse en la Figura 8. El cambio de la banda en  $1705\text{ cm}^{-1}$  (característica de los ácidos carboxílicos libres) posterior a la derivatización permitió a los autores evidenciar la presencia de los ácidos en los extractos<sup>53</sup>.

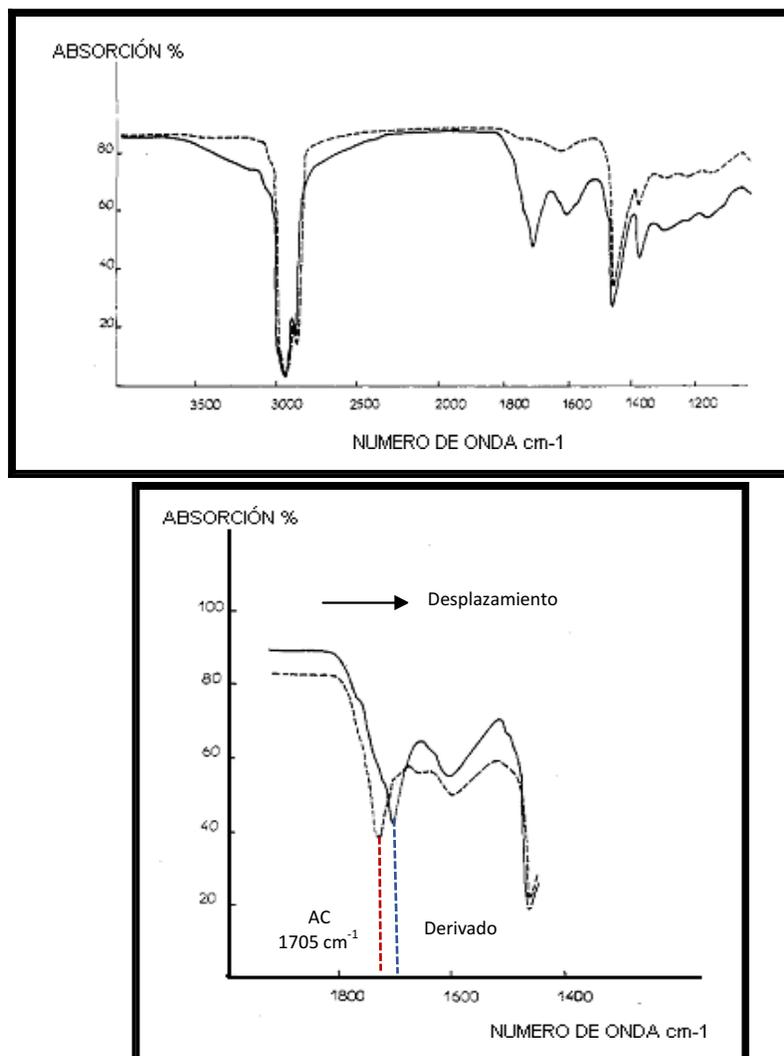


Figura 8. Análisis FTIR de extractos ácidos de asfaltos obtenidos por Ramljak y col. Arriba: Espectro infrarrojo de la fracción ácida y metilada. Abajo: Espectro infrarrojo de la fracción básica y neutra<sup>53</sup>

Para finales de los años ochenta pueden encontrarse trabajos dedicados a fraccionar el crudo en compuestos ácidos, neutros y básicos. Por ejemplo, Pearson y su grupo compararon las características de dos residuos de los crudos Maya y Wilmington luego de su procesamiento en función de su composición química. Para lograrlo, emplearon el fraccionamiento ABN NIPER, en el que el crudo se somete a hidrotreamiento previo y los líquidos pesados son separados

de los sólidos, que luego se disuelven en benceno para ser filtrados. Los solubles en benceno se separaron en ácidos, bases y neutros por cromatografía de intercambio iónico empacando un dedal de celulosa e introduciéndolo a un extractor Soxhlet. Las fracciones obtenidas se caracterizaron realizando Análisis Elemental por combustión con una metodología específica para líquidos pesados y sólidos. Se empleó Destilación Simulada con la finalidad de poder calcular el contenido de carbono del residuo no destilable<sup>54</sup>.

Otro trabajo en el que los autores aíslan y caracterizan las fracciones ácidas, neutras y básicas de crudos pesados con la finalidad de estudiar a los ácidos orgánicos, considerados como surfactantes naturales, es realizado por Vivas y colaboradores en la Universidad del Zulia en el año 2003. En este trabajo, los autores prepararon lodos crudo-alúmina neutra/ácida/ básica y en un equipo Soxhlet obtuvieron cinco fracciones de la siguiente manera: Fracción 1, extracción con acetonitrilo, para obtener la porción más polar de las resinas. Fracción 2: Extracción con metanol para obtener la porción de menor polaridad de las resinas. Fracción 3: Extracción con n-heptano para obtener la porción de saturados y alquil-aromáticos. Fracción 4: Extracción con tolueno para obtener la porción asfáltica, el resto de aromáticos y poliaromáticos no polares. Fracción 5: Extracción con THF para obtener la porción restante retenida en las alúminas ácida y neutra<sup>3</sup>.

Durante largo tiempo el trabajo de MacCarty y Ramljak ha sido la metodología más empleada para extraer ácidos de crudos y sus fracciones. Varias publicaciones emplean la metodología con sílice modificada realizando leves variaciones<sup>52-53</sup>. Por ejemplo, Ovalles lo emplea en estudios de actividad interfacial con el crudo venezolano Cerro Negro, actualmente crudo Carabobo<sup>35</sup>. Acevedo y colaboradores con los mismos intereses que Ovalles, aíslan las fracciones ácidas, básicas y neutras del crudo; en este trabajo llevan a cabo la caracterización de las fracciones por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Elemental y VPO (tolueno a 50°C)<sup>55</sup>.

Un poco más reciente, Yahe Zhang y colaboradores sometieron un crudo a una extracción Soxhlet, con el fin de obtener diversos compuestos ácidos en varias fracciones y para ello prepararon un dedal de extracción y empacaron en él sílice modificada con potasa alcohólica. La muestra de crudo se separó en nueve sub-fracciones donde las primeras cinco fueron obtenidas por recirculación de  $\text{CHCl}_3$  en tiempos establecidos por los autores y las últimas se obtuvieron por recirculación de una mezcla  $\text{CHCl}_3/\text{HCOOH}$ . El análisis de las sub-fracciones se realizó por cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS) y para ello emplearon un equipo Thermo Finnigan Trace GC 2000 acoplado a un detector de un cuádruplo (DSQ, por sus siglas en Inglés Single Quadrupole Detector). El espectrómetro estaba equipado con una fuente de Impacto de Electrones que empleó una energía de ionización de 70 eV, se programó para realizar un barrido de 35 a 500 Da y se empleó una columna capilar de sílice fundida HP-5MS (30mx0,25mmx0,25 $\mu\text{m}$ ). Los resultados obtenidos muestran que el sistema por extracción Soxhlet es una técnica de separación que puede resultar adecuada para la partición de crudos en compuestos acídicos en diferentes sub-fracciones<sup>56</sup>.

#### **2.4.2 Extracción Líquido-Líquido**

En la extracción líquido-líquido se separa componentes de una mezcla líquida. Para ello se utiliza un solvente que disuelve preferentemente a uno de los componentes de la mezcla y que es inmiscible con el solvente en el que la mezcla está disuelto. A menudo, la separación se lleva a cabo mediante un ajuste de pH para controlar la ionización y luego se realiza una re-extracción a diferente pH para mejorar la selectividad y recuperación. La extracción L-L está expuesta a numerosos problemas (formaciones de emulsiones, manipulación de grandes cantidades de solvente tóxicos e inflamables, entre otros). Fuera de todo esto, es una alternativa de extracción que no requiere de equipamiento sofisticado, complejo o costoso, además, si se cuenta con una marcha de extracción adecuada la calidad de los extractos puede resultar aceptable y en cantidades que permitan caracterizarlos o emplearlos en otros estudios. Algunos ejemplos de su uso en la extracción de AC de crudos se muestran a continuación<sup>57</sup>.

En 1988 Dzidic y colaboradores diluyeron un crudo de California y su desecho acuoso producto de la refinación, en heptano, con ayuda de un ultrasonido. Adicionalmente, añadieron a la mezcla una solución de etanol con NaOH al 1% y entonces toda la solución se transfirió a un embudo de adición. Luego de esto, la mezcla se separó en dos fases: Una fase acuosa/alcohólica (solución de NaOH en etanol, agua y ácidos extraídos) y una fase orgánica (Crudo de California). A la fase acuosa con pH aproximado de 11 (contenía ácidos, bases y neutros) se le adicionó freón (NF<sub>3</sub>) para eliminar de ella a las especies básicas y neutras y se ajustó el pH a 2 con HCl 6M, seguidamente, se añadió nuevamente freón para extraer en esta ocasión a la fracción ácida. Finalmente, se llevó a cabo su análisis por GC/MS. Para ello, se empleó un equipo Finnigan 4500 equipado con un detector de ionización química modo positivo y negativo. Las especies identificadas en el crudo californiano y en las aguas de desechos pueden verse en la Figura 9<sup>58</sup>.

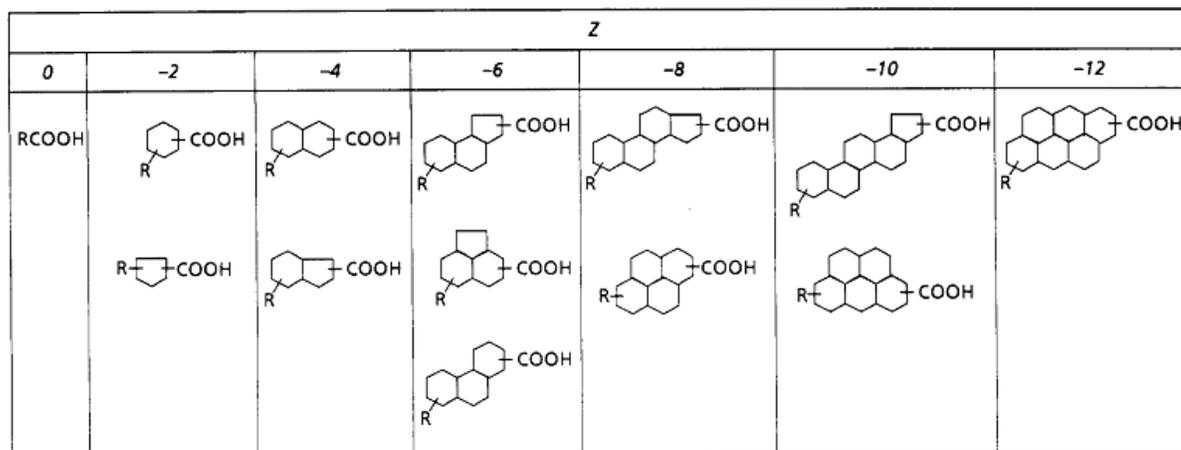


Figura 9. Especies identificadas en el crudo californiano y en las agua de desechos de la refinería por Dzidic y colaboradores<sup>58</sup>

Por otra parte, Tomczyk y colaboradores en el año 2001, intentaron determinar la distribución de los tipos de ácidos nafténicos en crudos del Valle de San Joaquín, California. En este caso, para la extracción líquido-líquido la muestra se disolvió en isopentano y fue extraída en primer lugar con una solución básica al 1% NaOH en

etanol al 70 % en H<sub>2</sub>O, la fracción obtenida se reservó para su análisis. Luego, en una segunda extracción la muestra disuelta en isopentano se extrajo con una solución al 70% etanol. Por último, los extractos se acidificaron y juntos se extrajeron con éter etílico. La fracción extraída se analizó por FTIR, RMN, HRMS (por sus siglas en inglés, HighResolution Mass Spectrometry) y Análisis Elemental<sup>1</sup>.

Una metodología de extracción líquido-líquido que vale la pena mencionar, implica el uso de líquidos iónicos. LijuanJ.Shi y colaboradores, tomaron un crudo de Beijang altamente ácido, lo colocaron en contacto con el reactivo 2-metilimidazol (líquido iónico) bajo reflujo a temperatura controlada. El producto obtenido se dejó reposar y se transfirió a un embudo de separación y luego de un tiempo se formaron dos fases: La fase 1 contenía a las especies ácidas y la fase 2 al crudo sin ácidos. La extracción fue alcanzada con éxito de acuerdo con los autores, el seguimiento de la extracción se realizó cuantificando el TAN. Este tipo de extracciones apela a la reacción selectiva de una sal iónica con los ácidos carboxílicos presentes en el crudo<sup>59</sup>.

### **2.4.3 Extracción en fase sólida**

La extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés Solid Phase Extraction) se ha convertido en una de las técnicas más empleadas para el pretratamiento de muestras complejas. Esta técnica consiste en hacer pasar un volumen de muestra a través de un sorbente sólido bajo condiciones cuidadosamente controladas y de esta manera aislar, purificar y/o preconcentrar con éxito analitos contenidos en la muestra para su posterior análisis. Los componentes de la muestra se separan por intercambio de los analitos desde la fase estacionaria hacia los solventes de lavado y elución, esto ocurre debido a las diferencias físicas y químicas que favorecen las fuerzas de retención para algunos compuestos y las fuerzas de elución para otros<sup>60</sup>.

A inicios del siglo XXI creció el interés especial por emplear nuevas técnicas y materiales para aislar ácidos del crudo con el objetivo encontrar metodologías más

selectivas y que además permitieran simplificar la extracción. En este sentido, la SPE representó una excelente alternativa que cumplía con estos requerimientos, por lo que su uso se incrementó, lo cual puede verse en numerosas publicaciones desde hace ya varios años. Como ejemplo, en el trabajo realizado por Meredith W y colaboradores en el que estudian la influencia de la acidez y la composición de ácidos carboxílicos en la degradación de un crudo. En este trabajo los autores extraen ácidos carboxílicos aprovechando una columna de intercambio iónico SAX (Strong Anionic Exchanger) empacada con una amina cuaternaria. En la columna se siembra una cantidad de muestra y se realizaron lavados con hexano y diclorometano (DCM) para eliminar las interferencias. La fracción ácida se eluyó con ácido fórmico al 2% en dietil éter, se evaporó el solvente y redisolvió con DCM. Finalmente, se llevó a cabo una derivatización con  $\text{BF}_3$  en metanol y el producto se purificó con sílice. Las fracciones se analizaron por GC/MS<sup>60</sup>.

Farooq y colaboradores obtuvieron el perfil del contenido total de ácidos nafténicos y del contenido de azufre de los crudos Maya e Isthmus de México. Los autores presentan en el trabajo la caracterización de los ácidos presentes en el crudo con la intención de explicar el origen de la corrosión en las unidades de destilación en la que estos crudos son tratados. Para lograr esto, la muestra se sometió a una SPE utilizando  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  como sorbente, en primer lugar, los componentes no ácidos son removidos haciendo pasar DCM. Seguidamente, se llevó a cabo una segunda SPE empleando para ello Amberlita A-26 en cloroformo, aquí, la fracción de los componentes medianamente ácidos es eluída con tolueno. Posteriormente, se hizo pasar metanol para obtener un extracto de ácidos débiles. Por último, para obtener el extracto ácido retenido en el sorbente se realizó una elución con ácido fórmico al 10% en metanol<sup>61</sup>.

Por su parte, la combinación SPE-HPLC se ha empleado frecuentemente como una metodología efectiva para el aislamiento de ácidos y su posterior separación e identificación por HPLC. Borgund, y colaboradores en el año 2007, emplearon dicha combinación con la finalidad de separar los componentes de extractos ácidos aislados previamente por SPE. Para ello, utilizaron cartuchos empacados con ciano (material de polaridad media) y eluyeron con mezclas:

- Hexano:DCM 90:10, DCM/ MeOH:DCM 70:30 /MeOH: Ácido fórmico 95:5.

El extracto obtenido de la mezcla MeOH:Ácido fórmico se inyectó en un sistema HPLC compuesto por columnas Hypersil Ciano enlazadas y detección ELSD (por sus siglas en inglés, Evaporative Light Scattering Detector) en línea con detección UV a 230 nm. Con ello se logró la separación por familias de los ácidos extraídos. En la Figura 10 y puede observarse la separación por familia obtenida tanto para una muestra sintética utilizando ácidos puros, y el análisis del extracto obtenido de un crudo Noruego<sup>62</sup>.

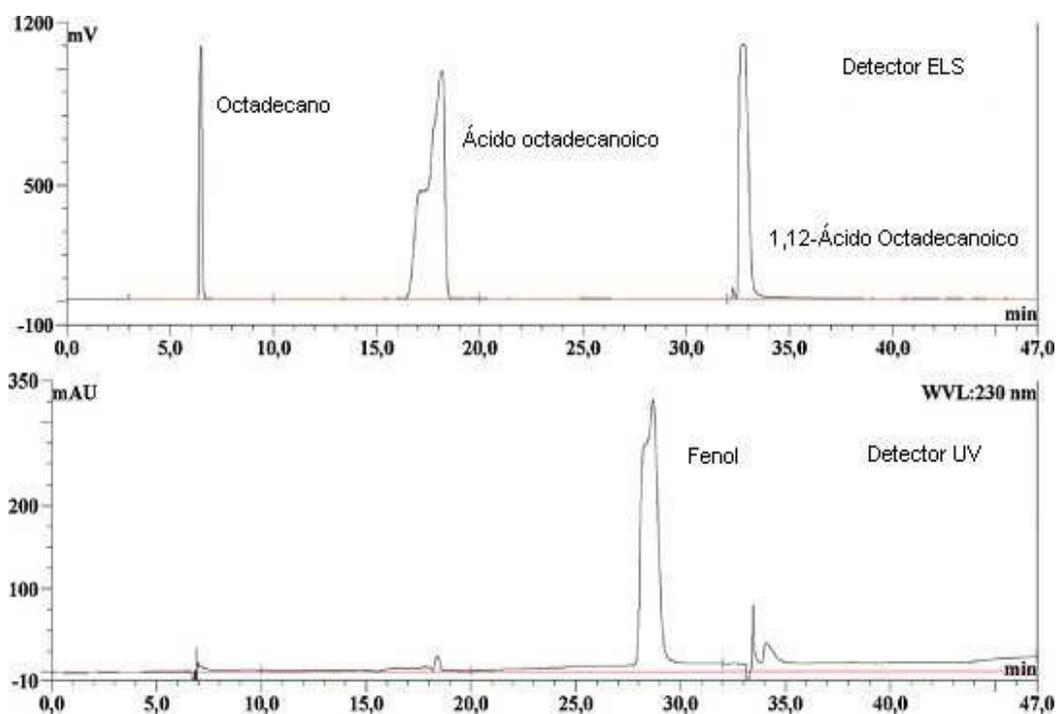


Figura 10. Separación HPLC obtenida por Borgund y col. con mezclas de patrones ácidos. Superior: Cromatograma de los estándares Octadecano, Ácido octadecanoico y 1,12-Ácido octadecanoico. Inferior: Cromatograma de los estándares Octadecano, Ácido octadecanoico y 1,12-Ácido octadecanoico y fenol<sup>62</sup>

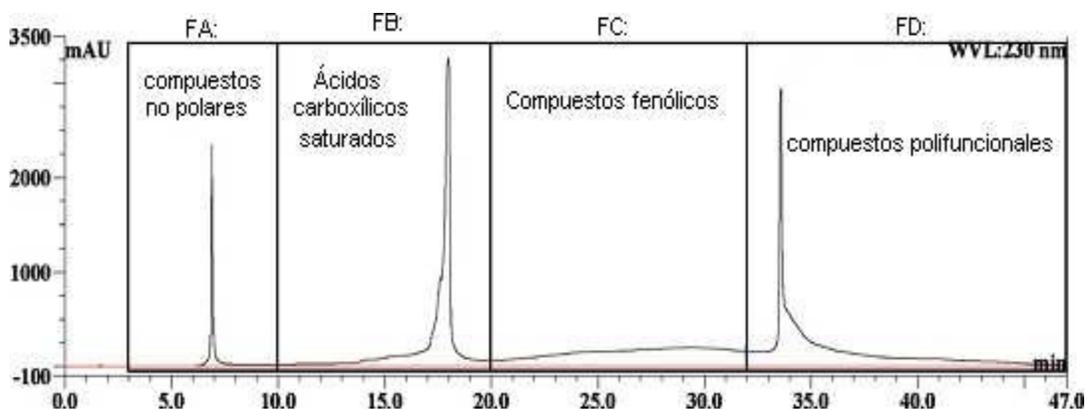


Figura 11. Separación HPLC obtenida por Borgund y col. de un extracto ácido obtenido por SPE de muestras de crudo Noruego<sup>62</sup>

## 2.5 CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS. ACTUALIDAD

En el año 2016, la conferencia internacional de corrosión organizada por la NACE (por sus siglas en Inglés, National Association of Corrosion Experts) en la cual se reúnen científicos y expertos en el ámbito mundial en temas de corrosión a nivel de refinerías demostró la vigencia que tiene el tópico de corrosión por ácidos nafténicos<sup>64-68</sup>.

Los trabajos presentados se enfocaron en el diseño de nuevos materiales que mostraran mayor resistencia a la CAN, algo habitual desde que el problema se hizo evidente e importante hace más de treinta años. Otra tendencia relacionada a este tema, es el desarrollo de inhibidores de corrosión nafténica a base de fósforo (surfactantes), los cuales funcionan formando redes entrecruzadas de fosfato de hierro que recubren el interior de las tuberías. Esto disminuye la porosidad de la tubería e incrementa su resistencia al estrés de flujo, evitando que quede expuesta al ataque de los AN<sup>66</sup>. En la Figura 12 se muestra un ejemplo de los compuestos que se forman en la superficie metálica, y que posteriormente protegen contra el ataque de los AN.

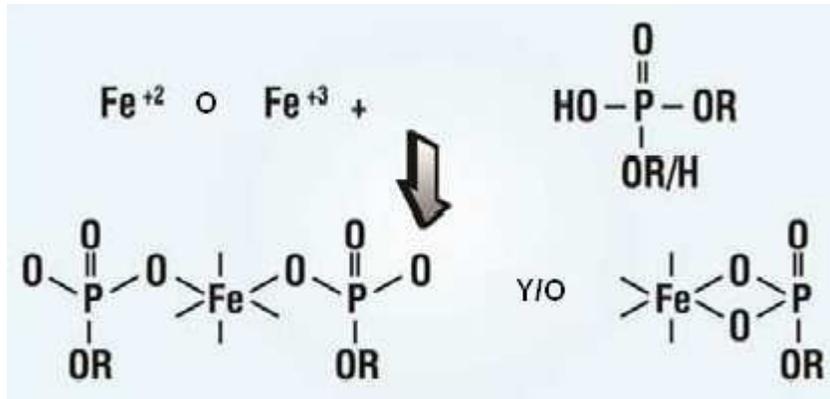


Figura 12. Modelo que ilustra la actuación del inhibidor de corrosión basado en fósforo sobre la superficie metálica de una tubería<sup>66</sup>

La gran mayoría de los trabajos en materia de CAN siguen estudiando el efecto de los parámetros de procesamiento sobre ésta, entre los que se destaca la importancia de la velocidad del fluido, llegando a considerar mejoras en la geometría de las tuberías que conforman las unidades de las refinerías a fin de disminuir el problema. Asimismo, el efecto combinado de la corrosión por azufre y la CAN no deja de ser material en numerosos trabajos. En la Tabla 5 se listan algunos de los trabajos presentados en la conferencia en el año 2016 y publicados recientemente en la revista que publica la NACE.

Tabla 5. Algunos trabajos presentados en la conferencia NACE, 2016<sup>64-68</sup>

<b>Autor principal, Lugar</b>	<b>Título del trabajo</b>
James Ondyak, Mahesh. Dorf Ketal Chemicals, LLC	Changing Perspectives on TAN Management in Refining
Peng Jin. Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio University	Mechanism of High Temperature Corrosion by Model Naphthenic Acids
Yuhchae Yoon. Honeywell Corrosion Solutions	Naphthenic Acid and Sulfur Containing Crude Oil Corrosion: A Comparative Review
Nicolas Jauseau. Kongsberg Oil & Gas Technologies, Inc	A Study of the Flow Effect on Naphthenic Acid Corrosion of Mild Steel

## **CAPÍTULO III**

### **3. OBJETIVO GENERAL**

Aislar y caracterizar a nivel molecular la fracción de ácidos orgánicos de crudos ácidos venezolanos, con la finalidad de evaluar la influencia de su estructura molecular en el proceso de corrosión por ácidos nafténicos.

#### **3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Los objetivos específicos que se desarrollaron en presente Proyecto de Tesis Doctoral se listan a continuación:

1. Obtener el extracto ácido de un crudo extra-pesado a través de la aplicación de tres métodos establecidos en la literatura.
2. Caracterizar los extractos ácidos aislados, empleando para ello métodos espectrométricos y cromatográficos que permitan separar e identificar la mayor cantidad de especies ácidas presentes, con el objetivo de seleccionar la metodología más idónea para su aplicación a escala banco.
3. Escalar a una mini-planta la metodología de extracción seleccionada, con el fin de obtener cantidades que permitan evaluar su corrosividad a través de pruebas de solubilidad de hierro.
4. Evaluar la solubilidad del hierro en la fracción aislada y en una mezcla comercial de ácidos nafténicos a diferentes concentraciones a través de la prueba del Polvo de Hierro empleando como matriz aceite mineral, con el fin de evaluar su potencial corrosivo.
5. Correlacionar la data adquirida de la caracterización molecular con los resultados de la pruebas de corrosividad, para determinar la influencia de la estructura molecular de las fracciones ácidas sobre el proceso de corrosión por ácido nafténicos.

## CAPÍTULO IV

### 4. PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1 SELECCIÓN DE LA METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO

Se evaluaron tres metodologías de extracción y/o separación de ácidos orgánicos. A continuación se describen los materiales, equipos y el procedimiento realizado en cada una de ellas.

##### 4.1.1 Metodología 1. Extracción Soxhlet

###### Materiales y reactivos

Se listan en la Tabla 6 los materiales y reactivos empleados en el procedimiento experimental llevado a cabo durante la extracción Soxhlet de la fracción de ácidos orgánicos un crudo ácido venezolano.

Tabla 6. Materiales y reactivos empleados en la extracción Soxhlet de la fracción ácida de crudos

Materiales y reactivos	
Hidróxido de potasio KOH	Fenol
2-propanol	Ácido undecanoico
Cloroformo (CHCl <sub>3</sub> )	Acido Fórmico
Diclorometano (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , DCM)	Manta de calentamiento
Gel de Sílice	Balones de 10 ml
Balanza analítica	Material de vidrio
Extractor Soxhlet: Matraz de destilación, sifón, condensador, recirculador, manta de calentamiento con reostato.	

###### Muestras

La metodología 1 se ensayó sobre una muestra sintética de ácidos orgánicos comerciales que se disolvieron en aceite mineral para el ensayo, y sobre una

muestra real de crudo extra-pesado Petrocedefío. Las muestras se prepararon previamente de acuerdo con la siguiente descripción:

Muestra de ácidos orgánicos comerciales al 3%: Se utilizó como soluto una mezcla de ácido undecanóico, y fenol en partes iguales para una concentración final de 3%. Como solvente se utilizó aceite mineral.

Muestra de crudo Petrocedefío: Crudo proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco, sin tratamiento previo.

### **Procedimiento**

Preparación/Modificación de la fase estacionaria: Una solución de KOH en 2-propanol en una proporción de 1:25 m/v en caliente se preparó y mezcló con una suspensión de sílice gel en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) en una relación de 1:2 m/v, manteniéndose en agitación durante 15 minutos. La relación final KOH:sílice gel fue de 1:10. Esta mezcla o *slurry* se transfirió a un dedal de extracción, y se lavó calentando moderadamente ( $50^\circ\text{C}$ ) con 600 ml de  $\text{CHCl}_3$  y por 15 minutos para eliminar el exceso de KOH.

Dilución de la muestra: Aproximadamente 1 g de muestra se disolvió en DCM empleando un balón de 10 mL hasta el aforo, seguidamente, la mezcla se colocó en ultrasonido hasta el momento de su uso.

Proceso de extracción de la fracción básica y ácida de la muestra: El total de la muestra preparada se aplicó en el tope de la columna cromatográfica (Dedal de extracción + *slurry*) y se integró al sistema de extracción Soxhlet, el cual se muestra en la Figura 13. La secuencia de extracción se llevó a cabo de la siguiente manera:

Extracción de la fracción básica-neutra (FBN): Se añadieron 200 ml de  $\text{CHCl}_3$  en al balón del sistema de extracción Soxhlet. Se calentó moderadamente hasta alcanzar el reflujo de solvente por 4 horas. Finalmente, se recolectó el solvente que contenía a la fracción básica-neutra.

Extracción de la Fracción Ácida (FA): El residuo adsorbido en el dedal de extracción se eluyó agregando 200 ml de una solución al 20% ácido fórmico en

$\text{CHCl}_3$  a un nuevo balón del sistema de extracción, se calentó moderadamente hasta alcanzar el reflujo, de esta manera se llevó a cabo la recirculación de solvente por 4 horas. Finalmente, se recolectó la fracción la fracción ácida (FA).



Figura 13. Extractor Soxhlet empleado en la extracción de ácidos orgánicos en crudo

#### **4.1.2 Metodología 2. Extracción en fase sólida (SPE)**

##### **Materiales y reactivos**

En la Tabla 7 se muestran los materiales y reactivos empleados en el procedimiento experimental para la SPE de la fracción de ácidos orgánicos de una muestra sintética y un crudo ácido venezolano.

##### **Muestras**

La metodología se ensayó en una muestra sintética de ácidos orgánicos comerciales que se disolvieron en aceite mineral para el ensayo, y sobre una muestra real de crudo extra-pesado Petrocedeño. Las muestras se prepararon previamente de acuerdo con la siguiente descripción.

Muestra de mezcla ácidos orgánicos comerciales al 3%: Se utilizó como soluto ácido undecanóico, ácido benzoico y fenol disuelto en partes hasta obtener una concentración del 3% en aceite mineral.

Muestra de crudo Petrocedeño: Crudo proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco, sin tratamiento previo.

Tabla 7. Materiales y reactivos empleados en la extracción SPE de la fracción ácida de crudos

<b>Materiales y reactivos</b>	
Ácido undecanóico	Material de vidrio
Ácido benzoico	Kitasatos 125 ml
Fenol	Ultrasonido
Ácido fórmico	Bomba para vacío
Carbonato ácido de sodio. $\text{NaHCO}_3$	Sistema de rota evaporación
Bicarbonato de sodio. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Conectores de PTFE y tuberías de Teflón
Diclorometano	Balanza analítica
Aceite mineral	Cartucho de polipropileno para SPE
Metanol	Cloroformo
Resina de intercambio aniónico SAX	Resina AG 1-X8 (SAX) Bio Rad (400) Mesh

### **Procedimiento**

Para llevar a cabo la extracción de ácidos orgánicos en el crudo por SPE es necesario realizar varios pasos, los cuales se describen a continuación.

Activación/Acondicionamiento del sorbente y aplicación de la muestra: Un cartucho vacío de polipropileno de 6 mL se rellenó con 1 gramo de la resina de intercambio aniónico, se conectó a un sistema de extracción en fase sólida conformado principalmente por kitasatos, cartuchos y una bomba de vacío, como se observa en la Figura 14. A través del sorbente (empacado en el cartucho) pasaron 25 mL de una solución de  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1M). Seguidamente, el empaque se lavó con 35 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 17 mL de metanol. Finalmente en esta etapa, pasaron por el cartucho 50 mL de DCM.

Preparación de la muestra: Para cada ensayo se pesó aproximadamente 1 g de muestra, se disolvió en DCM empleando un balón de 10 ml. La mezcla se colocó en ultrasonido hasta el momento de su aplicación. El total de la muestra preparada se aplicó en el tope del cartucho.

Elución de los interferentes: El cartucho se lavó con un volumen de 50 ml de DCM para eliminar los compuestos orgánicos no retenidos.

Elución de la fracción ácida: Con 17 ml de una solución al 4% de ácido fórmico en éter dietílico se eluyeron los compuestos retenidos en el sorbente. Posteriormente, el eluato recolectado se separó del solvente empleando un rotavapor a 60°C con corriente de nitrógeno de 1 ml/min.



Figura 14. Equipo de extracción en fase sólida. A) cartucho de polipropileno. B) Kitasato. C) Conector PTFE. D) Tuberías de teflón. E) Bomba de succión

#### 4.1.3 Metodología 3. Extracción Líquido-Líquido (L-L)

##### Materiales y reactivos

En la Tabla 8 se muestran los materiales y reactivos empleados en el procedimiento experimental para la extracción Líquido-Líquido de la fracción de ácidos orgánicos de un crudo ácido venezolano.

Tabla 8. Materiales y reactivos empleados en la extracción L-L a escala laboratorio del extracto ácido del crudo Petrocedeno

<b>Materiales y reactivos</b>	
Metanol	Material de vidrio
Hidróxido de sodio. NaOH	Agitador magnético
Agua desionizada	Vasos de precipitado 250 ml y 1L
Éter dietílico	Embudos de separación de vidrio, 500 ml
Ácido clorhídrico. HCl	Estufa
Cilindros graduado de vidrio, 100 ml	Balanza analítica
Medidor de pH-metro marca Metrom modelo titrando 808.	

### **Muestra**

La metodología se ensayó por triplicado en una muestra de crudo extra-pesado Petrocedeno proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco. Para cada ensayo se tomaron 30 mililitros de muestra que se diluyeron al 20% en nafta.

### **Procedimiento**

Extracción acido-base: El total de la muestra diluida en nafta se puso en contacto en una relación 30:70 con una solución básica compuesta por 60% metanol y 40% de una solución acuosa al 2% de NaOH. La mezcla se agitó por 20 minutos y se calentó a 50 °C, se dejó enfriar y se trasvasó a un embudo de separación, allí, se dejó reposar hasta que se observó la separación de dos fases. La fase acuosa se recolectó y la extracción se repitió dos veces. La fase acuosa final se recolectó y conservó para el siguiente paso.

Limpieza de la fracción ácida: El total de la fase acuosa recolectada en la extracción ácido-base se trasvasó a un embudo de separación y allí se realizaron tres lavados empleando porciones de 30 mililitros de éter de petróleo, esto con la finalidad de eliminar restos de hidrocarburo.

Evaporación del metanol: La fase acuosa libre de crudo se calentó en una estufa a 70°C hasta obtener peso constante, luego, se dejó enfriar y se realizó un ajuste de pH a 1 utilizando ácido clorhídrico (HCl).

Extracción de ácidos orgánicos: La fracción acuosa acidificada se trasvasó a un embudo de separación y se extrajo con dos alícuotas de 30 ml de dietil-éter. La fracción orgánica se recolectó y se llevó a una campana hasta la evaporación del éter. El extracto se preservó para su caracterización.

## 4.2 ESCALAMIENTO DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

### Materiales y reactivos

Se detallan en la Tabla 9 los materiales y reactivos empleados en el montaje y operación de la mini-planta diseñada para la extracción Líquido-Líquido de la fracción de ácidos orgánicos de un crudo ácido venezolano.

Tabla 9. Materiales y reactivos empleados en el montaje y operación de la mini-planta diseñada para la extracción L-L del extracto ácido del crudo Petrocedño

Materiales y reactivos	
Hidróxido de sodio	Autoclave con agitación
Metanol	Estufa
Agua des-ionizada	Vasos precipitados de vidrio, 1 litro
Dietil-éter	Cilindros graduados de vidrio 250 ml
Ácido clorhídrico	Tambores de almacenamiento 20 litros
Tanques para crudo y solución básica	Bomba de inyección

### Muestra

La metodología se ensayó en una muestra de crudo ácido extra-pesado Petrocedño, proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco.

### Procedimiento

Se operó una mini-planta de extracción por solventes para aislar los ácidos orgánicos de 50 litros de crudo extra pesado que se disolvieron en nafta hasta

obtener 63 litros del crudo disuelto. La solución se puso en contacto con 21 litros de solución básica hasta obtener el extracto ácido acuoso de acuerdo con la metodología de extracción líquido-líquido descrita en el apartado 4.1.3 de este capítulo. El diseño de la mini-planta se esquematiza en la Figura 16.

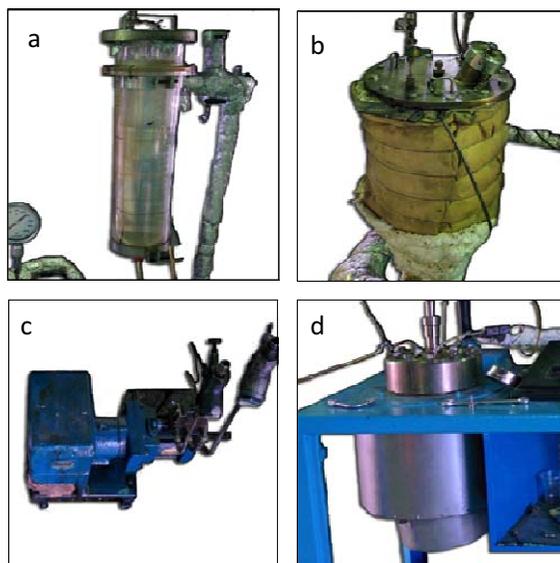


Figura 15. Equipos utilizados en el diseño de la mini-planta. a) Tanque de solución básica. b) Tanque de crudo c) Bomba de inyección d) Autoclave con agitador

Tal y como se muestra en el diagrama de la Figura 16, la estructura de la mini-planta consta de un tanque para contener la solución básica (60:40, Metanol: NaOH al 2% de pH 14) y un tanque para contener el crudo diluido con nafta. Ambos fueron calentados a 50°C.

Durante el funcionamiento de la planta la solución básica se inyectó a un autoclave de 4 litros mediante una bomba a un flujo de 85 ml/min, al mismo tiempo, el crudo disuelto en nafta se impulsó hacia el mismo autoclave con un flujo de 262 ml/min, para obtener una relación *crudo: solución* de 3:1. La mezcla se agitó durante 10 minutos a 200 rpm con un agitador interno en el autoclave hasta obtener 3500 ml de mezcla, que luego se recolectaron en recipiente separadores

de 20 litros. El procedimiento se repitió 24 veces hasta procesar un total de 84 litros.

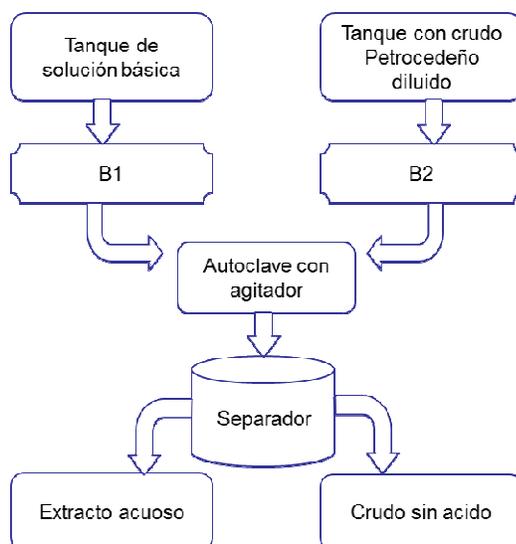


Figura 16. Esquema de la mini-planta de extracción L-L. B1 y B2 bombas, Separador (contenedor de 20 litros)

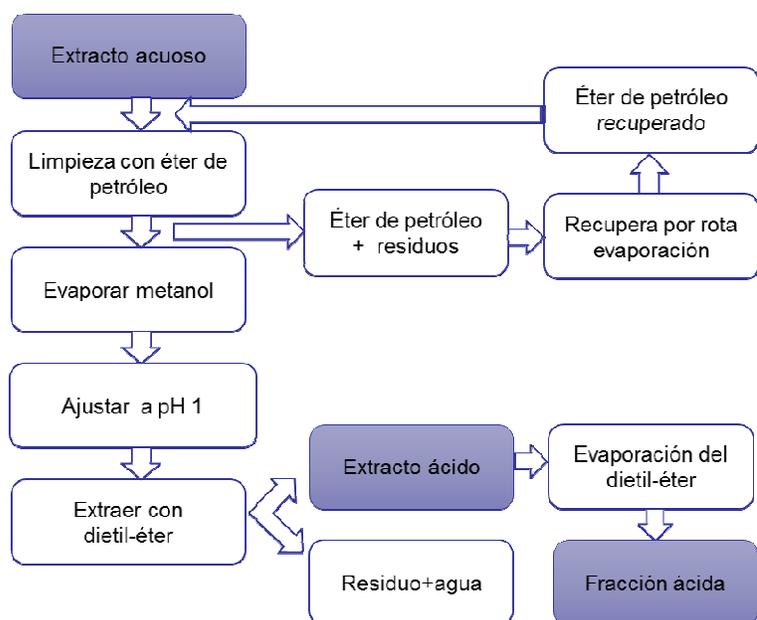


Figura 17. Esquema de la metodología utilizada para aislar la fracción ácida del extracto acuoso obtenido en la mini-planta

Los contenedores se mantuvieron en reposo por 24 horas hasta garantizar la separación de las fases. Finalmente, el extracto acuoso (26 litros en total) que contenía a las especies ácidas se separó del crudo y se trató a fin de obtener la fracción ácida. El procedimiento empleado para esta parte se esquematiza en la Figura 17

### **4.3 IDENTIFICACIÓN DEL GRUPO CARBOXILO Y CUANTIFICACIÓN DE LA EFICIENCIA DE EXTRACCIÓN DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS EN MUESTRAS SINTÉTICAS Y EN EL CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO PETROCEDEÑO, EMPLEANDO TRES METODOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN**

Para la identificación del grupo carboxilo y la cuantificación de la eficiencia de la fracción ácida extraída en cada uno de las metodologías evaluadas se empleó FTIR (del inglés Fourier Transform Infrared) y GC/MS (del inglés Gas Chromatography – Mass Spectrometry)

#### **4.3.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. FTIR**

##### **Materiales y equipos**

Todos los análisis por FTIR realizados en este trabajo se llevaron a cabo empleando un espectrofotómetro infrarrojo marca Thermo, modelo Nicolet 6700, el cual se muestra en la Figura 18.

##### **Muestra**

Aproximadamente un microlitro de la muestra en DCM como solvente, se esparció sobre una placa de KBr y luego se introdujo al equipo para su análisis.

##### **Procedimiento**

Se obtuvo el espectro infrarrojo de cada muestra aplicando la norma ASTM E 1252<sup>69</sup>. Seguidamente se realizó la identificación de los grupos funcionales presentes de acuerdo a las señales obtenidas en los espectros.



Figura 18. Equipo FTIR Thermo Nicolet 6700

### 4.3.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

#### Materiales y equipos

Para este ensayo se empleó un cromatógrafo de gases marca Thermo, modelo Trace Ultra acoplado a un espectrómetro de masas de la misma marca y modelo DSQ II (ver Figura 19).



Figura 19. Cromatógrafo de gases marca Thermo, modelo Trace Ultra acoplado a un espectrómetro de masas. Modelo DSQ II

#### Muestra

Aproximadamente 500 mg de cada fracción ácida se disolvieron en 1 ml de DCM se inyectaron el cromatógrafo de gases.

## Procedimiento

El análisis del extracto ácido se analizó por GC/MS aplicando las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 10. Para ello, se empleó una columna cromatográfica de polaridad baja (DB-5) de aplicación genérica. Seguidamente, los compuestos se identificaron por su espectro de masas asociado (obtenido bajo impacto de electrones) con ayuda de la biblioteca de espectros de masas NIST 2.0 (Año 2011). Adicionalmente, se realizó la cuantificación de los ácidos en los extractos obtenidos del tratamiento de las muestras sintéticas con el fin de evaluar la eficiencia de cada metodología, esto se llevó a cabo con ayuda de una curva de calibración para cada ácido.

Tabla 10. Condiciones de análisis GC/MS para el análisis de extractos ácidos asilados por Soxhlet, SPE y L-L

Dispositivo	Condiciones de Operación
Columna	DB-5MS (5% Fenil-Polisilfenileno-Siloxano) Dimensiones: 25 m x 0.25 mm; 0.50 $\mu$ m Flujo constante: 1 mL/min (Helio)
Horno	Temperatura inicial: 60°C por 5 min Rampa de Calentamiento: 10 C/min Temperatura final: 300°C por 5 min Tiempo total de corrida: 34 min
Puerto de Inyección	Volumen de Inyección: 1 $\mu$ L. Modo: Splitless. Temperatura: 280°C
Detector MS	Temperatura de la interface: 300°C Temperatura de la fuente: 230°C Fuente de ionización: Impacto de electrones (70 eV) Modo de detección: Barrido (Scan) Rango de masas: 30 a 650 uma

### **4.3.3 Evaluación de la eficiencia de la extracción L-L.**

#### **4.3.3.1 Valor TAN**

Se determinó el valor de número ácido, TAN, al crudo Petrocedeño antes y después de ser extraído. Los materiales y reactivos necesarios, así como su procedimiento se describen a continuación.

##### **Materiales y reactivos**

Para llevar a cabo el ensayo fueron necesarios los siguientes reactivos y solventes: Etanol, ácido clorhídrico, cloruro de litio, hidróxido de potasio, 2-propanol, ftalato de potasio y tolueno, en todos los casos grado reactivo.

La determinación potenciométrica se realiza empleando un equipo de titulación automática marca Metrohm modelo 785 DMP Titrino, empleando para ello los respectivos electrodos de referencia e indicador. Además, se emplea una balanza analítica.

##### **Muestra**

El ensayo se realizó al crudo Petrocedeño antes y después de la extracción L-L. Para realizar el ensayo se requirieron 5 gramos de cada muestra.

##### **Procedimiento**

El procedimiento realizado para medir el valor TAN corresponde al descrito en la ASTM D664<sup>10</sup>.

#### **4.3.3.2 Número básico Total (TBN)**

Se determinó el valor de número básico ó TBN, al crudo Petrocedeño antes y después del procedimiento de extracción. Los materiales y reactivos necesarios, así como su procedimiento se describen a continuación.

##### **Materiales y reactivos**

Para llevar a cabo el ensayo son necesario los siguientes reactivos y solventes: Ácido acético glacial, anhídrido acético, ácido perclórico, clorobenceno, ftalato ácido de potasio y perclorato de sodio, en todos los casos grado reactivo. Por su

parte, la determinación potenciométrica se realiza empleando un equipo de titulación automática marca Metrohm modelo 785 DMP Titrino, empleando para ello los respectivos electrodos: Vidrio de pH 0 a 11 y un electrodo de referencia, plata/ cloruro de plata (Ag/AgCl) con puente de sal no acuoso.

### **Muestra**

El ensayo se realizó al crudo Petrocedaño antes y después de la extracción L-L. Para realizar el ensayo se requirieron entre 5 y 10 gramos de muestra.

### **Procedimiento**

El procedimiento realizado para medir el valor TBN corresponde al descrito en la ASTM D2896<sup>70</sup>.

#### **4.3.5 Ensayos de pérdida de peso por cupones de acero en autoclave**

A continuación se describe el ensayo con cupones de acero en autoclave, el cual se empleó para estimar la eficiencia de la extracción L-L.

### **Materiales y equipos**

Para llevar a cabo el ensayo se utilizaron cupones de acero API 5L grado B. Las características de los cupones se muestran en la Tabla 11 y 12. Adicionalmente, se empleó un autoclave con vaso metálico con 2 litros de capacidad y rotor incorporado, un controlador de temperatura y rotación marca Parr modelo 4842.

### **Muestra**

El ensayo se realizó al crudo Petrocedaño antes y después de la extracción L-L. Para realizar el ensayo se requirieron 1,5 litros de muestra

### **Procedimiento**

El ensayo de pérdida de peso se realizó siguiendo los parámetros especificados en las normas ASTM G1<sup>46</sup>.

Montaje del equipo: Se desbastaron los cupones por cada una de sus seis caras con papel de lija número 240, 320, 400 y 600 sucesivamente. Se lavaron con agua destilada, acetona y se secaron con aire caliente. Luego, se vertieron 1,5 litros de muestra dentro del recipiente del autoclave, se colocaron los tres cupones en los

soportes internos de la tapa del mismo y se procedió a la unión de ambas partes. Se purgó el aire contenido dentro del recipiente del autoclave haciendo pasar nitrógeno gaseoso durante cinco minutos. Seguidamente, se colocó el autoclave en el interior de la manta estática de calentamiento y se acopló el engranaje del sistema de agitación. Se instaló el sistema de refrigeración y se conectó la termocupla. Posteriormente, se fijó la temperatura de trabajo, se encendió la manta de calentamiento y se activó el motor de agitación a una velocidad de rotación de 200 rpm. Una vez alcanzado el 90 % de la temperatura de ensayo, se registró el tiempo de duración hasta alcanzar 24 horas. Por último, se procedió a limpiar y preparar adecuadamente los cupones ensayados para el tratamiento de decapado.

Decapado y cálculo de la velocidad de corrosión: El procedimiento utilizado para el decapado de los cupones ensayados, se describe en la norma ASTM G1<sup>46</sup>. Se sumergió cada cupón en solución de Clarke (1.000 ml HCl, 20 g SbO<sub>3</sub>, 50 g SnCl<sub>2</sub>) durante 10 segundos, se limpió al mismo con agua y acetona, secándose después con aire caliente. Se aplicó goma de borrar sobre la superficie para eliminar los productos de corrosión. Se limpió nuevamente el cupón con acetona y se pesó en la balanza analítica. Se repitió el procedimiento hasta que las dos primeras cifras decimales en el peso del cupón fueran las mismas en dos tiempos de limpieza diferentes y continuos. Una vez conocida la pérdida de peso, de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM G1 y ASTM G4 se calculó la velocidad de corrosión a través de la siguiente ecuación:

$$V_{\text{Corrosión}} = 3,45 * 1000000 * \frac{\Delta P}{\rho * A_{\text{sup}} * t_{\text{Ec}}} \quad (3)$$

Donde,  $V_{\text{corrosión}}$  es la velocidad de corrosión (mpy),  $\Delta P$  es la pérdida de peso del cupón ensayado (g). Por su parte,  $A_{\text{sup}}$  es el área superficial de exposición del cupón al medio (cm<sup>2</sup>),  $t$  es el tiempo de exposición del cupón en el medio (h) y  $\rho$  es la densidad del cupón de acero (g/cm<sup>3</sup>).

Tabla 11. Identificación y dimensiones de los cupones empleados en la prueba de pérdida de peso

Muestra utilizada	ID del cupón	Largo (mm)	Espesor (mm)	Ancho (mm)	Orificio circular (mm)	Área superficial (cm <sup>2</sup> )
<b>Crudo antes de la extracción</b>	1	49,89	2,99	15,00	8,26	19,40
	2	49,94	2,99	14,96	8,26	19,35
	3	49,89	2,97	14,99	8,22	19,36
<b>Crudo después de la extracción</b>	4	49,83	2,93	14,88	8,11	19,17
	5	49,72	2,92	14,85	8,08	19,08
	6	49,71	2,94	14,86	8,15	19,11

Tabla 12. Composición del acero API 5L grado B

Elemento	C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	Fe (%)
Contenido	0,190	0,650	0,011	0,003	0,200	-	-	-	Base

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN ÁCIDA EXTRAÍDA DEL CRUDO PETROCEDEÑO A ESCALA

El extracto ácido obtenido a escala se caracterizó en principio empleando las técnicas FTIR y GC/MS descritas en el apartado 4.3.1 y 4.3.2 respectivamente. Adicionalmente, se determinó su valor TAN, se llevó a cabo su análisis por cromatografía de Exclusión por Tamaño (CET), por DIP/MS (del inglés Direct insertion probe – Mass Spectrometry), por DISTSIM (del inglés Simulated

Distillation), por SARA-TLC (TLC por sus siglas en inglés, Thin Layer Chromatography) empleando para ello los equipos y métodos descritos a continuación.

#### **4.4.1 Valor TAN**

La determinación del valor TAN se llevó a cabo al extracto ácido del crudo Petrocedeño aislado mediante extracción L-L (a escala). Para ello, se requirieron 0,5 mg de muestra y el procedimiento aplicado se basó en la ASTM D664<sup>10</sup> que se describe brevemente en el apartado 4.3.3.1 de este capítulo.

#### **4.4.2 Análisis Elemental**

El análisis elemental del extracto ácido del crudo Petrocedeño aislado mediante extracción L-L (a escala) se basó en el procedimiento descrito en la ASTM D5291<sup>71</sup>, con modificaciones para ser aplicado a muestras no volátiles, tales como cenizas, grasas, tensoactivos, aditivos para lubricantes, surfactantes entre otros.

#### **4.4.3 Cromatografía de exclusión por tamaño (CET)**

##### **Materiales y equipos**

El análisis CET se realizó en un cromatógrafo líquido de alta eficiencia Marca Agilent Technologies, modelo HPLC 1200, equipado con un detector de índice de refracción (RI, del inglés Refraction Index), una bomba isocrática y un procesador de datos basado en el software ChemStation. Las condiciones de análisis se muestran en la Tabla 13. El equipo empleado se muestra en la Figura 20.

Tabla 13. Condiciones instrumentales para el análisis CET del extracto ácido del crudo Petrocedeno extraído a escala

Condiciones de análisis	
Columna Cromatográfica	2PLgel Mixed-E +100 A de 300 x 7,5 mm, 5µm, Marca Varian
Fase móvil	Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC con BHT (250 mg/L)
Flujo	0,9 mL/min. Constante
Temperatura de la columna	40°C
Temperatura del detector	40°C
Volumen de inyección	30 µl
Tiempo de análisis	40 min
Calibración	
Tipo de Patrones	Poliestireno marca Polymer Laboratories, Varian
Rango de MM (Mp)	580-19760g/mol



Figura 20. Cromatógrafo Líquido Marca Agilent Technologies, modelo HPLC 1200, con detección RI, utilizado en el análisis CET

### **Muestra**

Se pesaron entre 10 y 20 mg de la fracción ácida extraída, se disolvieron en 10 mililitros de fase móvil hasta el aforo para lograr una concentración entre 1000-2000 ppm. La muestra se sometió a ultrasonido por 15 minutos y se empleó un filtro de PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$  para filtrarla y trasvasarla al vial de análisis.

### **Procedimiento**

En primer lugar se analizaron los patrones bajo las condiciones de análisis establecidas en la Tabla 11 y con el resultado se construyó una curva de calibración de peso molecular en función del volumen de elución (ver Anexo 1). Asimismo, las muestras se analizaron en el cromatógrafo bajo las mismas condiciones de análisis y el cromatograma obtenido se procesó empleando el software ChemStation y su aplicación para la determinación de la masa molecular promedio. Se determinaron los factores  $M_n$  (Masa molecular promedio en número),  $M_w$  (Masa molecular promedio en peso),  $M_p$  (Masa molecular promedio del punto más alto de la Gaussiana) y D (Dispersión) de las muestras.

#### **4.4.4 Destilación Simulada (DISTSIM)**

##### **Materiales y equipos**

Para llevar a cabo este análisis se empleó un cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 5890 (ver Figura 21), con capacidad de controlar la temperatura del horno entre 40 y 360 °C. El equipo además contó con controles neumáticos para regular el flujo de gas portador hacia columna de forma reproducible y estable. También cuenta con un inyector capilar (SPLIT-SPLITLESS) y un detector de ionización a la llama (FID) oxígeno-hidrógeno.

##### **Muestra**

Aproximadamente 500 mg de la fracción ácida se disolvieron en 1 ml de disulfuro de carbono y se inyectaron en el cromatógrafo de gases.

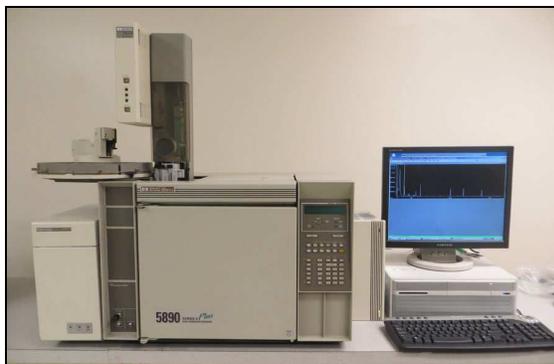


Figura 21. Cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 5890 para DISTSIM

### **Procedimiento**

La determinación de la distribución del rango de ebullición de productos del petróleo por GC o Destilación Simulada se llevó a cabo empleando la norma ASTM D 2887<sup>72</sup>. En este análisis se obtuvo un perfil cromatográfico equivalente a una destilación en el cual el porcentaje de muestra que eluyó en cada lapso de tiempo es asociado con el porcentaje de destilado que se obtendría en función de la temperatura en una destilación hipotética. Esto se llevó a cabo con ayuda de una calibración previa hecha con n-parafinas, la cual permitió correlacionar los tiempos de retención con los puntos de ebullición.

#### **4.4.5 Análisis GC/MS**

La fracción ácida del crudo Petrocedeño extraída en la mini-planta se analizó por GC/MS. Para ello, se requirieron los materiales y reactivos detallados en el apartado 4.3.2. Asimismo, se siguió el procedimiento que allí se describe.

#### **4.4.6 Espectrometría de masas con fuente de ionización química por sonda de inserción directa (DIP/MS)**

La fracción ácida del crudo Petrocedeño extraída en la mini-planta se analizó en un espectrómetro de masas con fuente de ionización química (con el fin disminuir la fragmentación de las moléculas o producir una ionización suave) y obtener el

espectro total de cada muestra, equivalente a una distribución de masas moleculares. El análisis se describe a continuación:

### **Materiales y equipos**

La muestra se analizó bajo alto vacío en la fuente de ionización química de un Espectrómetro de Masas de marca Thermo modelo DSQ II, similar al de la Figura 15, habilitado con una sonda de inserción directa de muestras. Las condiciones de operación son mostradas en la Tabla 14.

Tabla 14. Condiciones empleadas en el espectrómetro de masas para el análisis DIP/MS

<b>Ítem</b>	<b>Características de Operación</b>
Modo de ionización	Ionización química (CI)
Gas de colisión	Metano 99,99 % de pureza
Flujo Gas	2,5 mL/min
Temp. Fuente	200°C
Modo de adquisición	SCAN (barrido) de iones negativos (NCI)
Rango de masas	50 - 650 m/z

### **Muestra**

Un microlitro de la muestra se disolvió en una gota de diclorometano y se colocó en el portamuestras DIP, el cual se fijó al extremo de una sonda de inserción directa y se introdujo en la fuente de ionización del espectrómetro de masas.

### **Procedimiento**

Para llevar a cabo el análisis DIP/MS se aplicó el calentamiento gradual a la sonda para así promover la desorción gradual de la muestra. El método de desorción aplicado en el DPC (por sus siglas en inglés, Desorption Probe Controller) se describe en la Tabla 15. El espectro se adquirió en modo negativo (NCI, del inglés

Negative Chemical Ionization), con el fin de detectar sólo los aniones generados por la actuación del gas de colisión sobre la muestra.

Tabla 15. Método de desorción utilizado en el DPC

Ítem	Características de Operación
Temperatura inicial de desorción	50°C
Tiempo inicial de desorción	60 seg
Rampa de calentamiento 1	Balística (aprox. 150°C / min)
Temperatura T1	350°C
Tiempo de permanencia en T1	40 seg

#### 4.4.7 Cromatografía líquida de capa fina con detector de ionización a la llama TLC-FID

##### Materiales y equipos

Para la separación y cuantificación de la composición SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) se empleó un sistema de cromatografía en capa fina con detección por ionización a la llama (TLC-FID por sus siglas en inglés, Thin Layer Chromatography- Flame Ionization Detector), en un equipo latroscan modelo MK-6 (ver Figura 22). Para el correcto funcionamiento del equipo fue necesario:

- Aplicador automático de muestra SES-A-4100 y SES-A-4250.
- Varillas de cuarzo de 0,69 mm de diámetro interno y 152 mm de largo recubiertos sílice gel con tamaño de partícula de 5 µm.
- Cámaras de vidrio para el desarrollo cromatográfico.
- Horno para secado de varillas marca: IATRON, modelo ROD DRYER TK-8.
- Balanza analítica con resolución de  $\pm 0,0001\text{g}$
- Solventes: Heptano, Tolueno, Cloroformo, 2-propanol grado analítico
- Gases: Hidrógeno y aire.



Figura 22. Equipo latroscan modelo MK-6 TLC-FID para determinación del fraccionamiento SARA

### **Muestra**

Se pesaron 25 mg del extracto ácido en un vial de 2 ml y se disolvieron en 1 ml de la fase móvil, una mezcla Cloroformo:Tolueno (1:1).

### **Procedimiento**

Para llevar a cabo este análisis una cantidad específica de muestra se aplica sobre una varilla recubierta de sílice-gel con ayuda de un autoaplicador. En este caso, se aplicaron 3 microlitros de la muestra sobre cada una por triplicado, luego, cada juego de varillas se llevó a las cámaras de revelado, de la siguiente manera:

Saturados-aromáticos: Un juego de varilla con la muestra aplicada se introdujo en la cámara de revelado por 25 minutos en heptano y luego 10 minutos en una cámara con tolueno. Las varillas se dejaron secar y se analizaron con un detector FID.

Asfaltenos: Un juego de varilla con la muestra aplicada se introdujo en la cámara de revelado que contenía una mezcla heptano: 2-propanol (95:5) por 25 minutos. Las varillas se dejaron secar y se analizaron con un detector FID.

Cada cromatograma se integró empleado el software PEAK-SAMPLE. El área bajo la curva se introduce en las curvas de calibración construidas y se determina el contenido porcentual de las fracciones SARA.

## 4.5 EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL HIERRO EN LA FRACCIÓN ÁCIDA AISLADA DEL CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO PETROCEDEÑO A DIFERENTES CONCENTRACIONES A TRAVÉS DE LA PRUEBA DEL POLVO DE HIERRO (FENCOR®)

### 4.5.1 Prueba de solubilidad de hierro (300°C)

#### **Materiales y equipos**

El procedimiento experimental de la prueba de solubilidad de hierro se realizó a 300 °C, y para ello se utilizó un sistema compuesto por un autoclave de 50 ml de capacidad con vaso metálico marca Parr y rotor provisto de mangueras de refrigeración, un termo-pozo hecho con una aleación Hastelloy-C, un controlador de temperatura y rotación marca Parr modelo 4842, además, un soporte con manta de calentamiento móvil, un agitador y una termocupla. El equipo utilizado se muestra en la Figura 23.



Figura 23. Equipo utilizado para efectuar los ensayos de polvo de hierro Para llevar a cabo la prueba se empleó polvo de hierro marca Riedel de Hägen cuya características más relevantes se presentan con detalle en la Tabla 16.

Tabla 16. Características del polvo de hierro

Composición	Área Superficial	Tamaño promedio de partícula
Fe = 99,50% Min.		
Mn = 0,10% Max.	0,1 m <sup>2</sup> /g	45 μm
Ni = 0,50% Max.		
Cu = 0,1% Max.		

### Muestra

Para esta prueba se utilizó la fracción ácida extraída del crudo Petrocedeno mediante extracción L-L a escala y el producto comercial Fluka, ambas muestras se disolvieron en aceite mineral y se prepararon a tres concentraciones: 1, 3 y 5%. Para cada ensayo se trasvasaron al autoclave 25 ml de la muestra y se agregaron 2,5 gr de polvo de hierro. La prueba se llevó a cabo por triplicado para cada concentración.

### Procedimiento

Montaje del equipo: Inicialmente el autoclave con la muestra en su interior se acopló el supridor de nitrógeno gaseoso para proveer un burbujeo suave y constante a la solución ácida; este paso se llevó a cabo durante 5 min. El autoclave se colocó en el brazo sujetador del soporte del equipo y se fijó con la barra de seguridad. Se adaptó la manta de calentamiento, y se realizaron las conexiones de la termocupla entre el autoclave y el controlador. Finalmente, se calzó el agitador sobre el rotor del autoclave.

Ensayo de polvo de hierro: Se fijó la temperatura correspondiente de trabajo (300°C) y la velocidad del agitador (100 rpm). Se dio inicio al calentamiento con agitación de la solución a ensayar hasta alcanzar el 90 % de la temperatura establecida, a partir de allí la prueba se mantuvo por una hora. Seguidamente se realizó la despresurización neutralizando los gases generados y finalmente la muestra se filtró el productor empleando papel de filtro Whatman N° 5. La

determinación de *hierro disuelto* se realizó al filtrado mediante ICP-OES de acuerdo con la norma COVENIN 2044<sup>73</sup>.

#### **4.6 EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN ÁCIDA DE TRES CRUDOS VENEZOLANOS. EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE HIERRO A TRAVÉS DE LA PRUEBA DEL POLVO DE HIERRO (FENCOR®)**

Tres crudos de diferente gravedad API y valor TAN se seleccionaron con el objetivo de extraer y caracterizar su fracción ácida de acuerdo con la metodología empleada para el crudo Petrocedeño a escala laboratorio. Los extractos obtenidos se ensayaron a través de la prueba del Polvo de Hierro o pruebas de solubilidad FeNCOR® para determinar la solubilidad de hierro en cada una de estas fracciones. Los resultados de la caracterización se correlacionaron con los de las prueba de solubilidad de hierro para cada extracto.

##### **4.6.1 Caracterización fisicoquímica de los crudos seleccionados**

###### **Muestras**

Los crudos seleccionados en esta etapa del trabajo corresponden a: Crudo Boscán (Occidente del país, 9°API), Crudo Lagotrecó (Occidente del país, 22°API) y la mezcla Merey 14 (Oriente del país, 14 °API).

###### **Procedimiento**

Antes de iniciar la extracción de los crudos seleccionados en esta etapa del estudio se realizó una caracterización fisicoquímica básica de los mismos. Dicha caracterización incluyó la medición de la Gravedad API, el Valor TAN, el Número básico y el contenido de azufre. El procedimiento seguido en cada una se menciona a continuación.

Gravedad API: La determinación de la gravedad API de los crudos seleccionados se llevó de acuerdo al procedimiento descrito en la ASTM D1298<sup>74</sup>.

Valor TAN: La determinación del valor TAN de los crudos seleccionados se llevó de acuerdo a la ASTM D664, cuyo procedimiento se describe brevemente en el apartado 4.3.3.1 de este capítulo.

Número básico: La determinación del Número Básico Total de los crudos seleccionados se llevó de acuerdo a la ASTM D2896, cuyo procedimiento se describe brevemente en el apartado 4.3.3.2 de este capítulo<sup>70</sup>.

Contenido de azufre: La determinación del contenido de azufre en los crudos seleccionados se llevó de acuerdo al procedimiento descrito en la ASTM D2622<sup>75</sup>.

#### **4.6.2 Extracción L-L**

Cada una de las muestras se extrajeron empleando el procedimiento de extracción L-L a escala laboratorio descrito en el apartado 4.1.3. En esta etapa para cada caso se extrajeron 5 litros de crudo.

#### **4.6.3 Caracterización de los EA aislados mediante extracción L-L**

Cada uno de los extractos se analizaron empleando las siguientes técnicas: FTIR (ver apartado 4.3.1), valor TAN (ver apartado 4.3.3.1), CET (ver apartado 4.4.3), DISTSIM (ver apartado 4.4.4), DIP/MS (ver apartado 4.4.6), GC/MS (ver apartado 4.4.5).

#### **4.6.4 Prueba de solubilidad**

Cada uno de los extractos se ensayó mediante la Prueba del Polvo de Hierro a 300°C. El procedimiento se describe en el apartado 4.5.1.

### **Descripción de reactivos, solventes y materiales**

La marca y descripción de los reactivos, solventes y materiales de uso en las metodologías aplicadas en este trabajo se listan a continuación:

#### **Reactivos:**

- Ácido acético glacial: Sigma Aldrich  $\geq 99,85\%$

- Ácido benzóico: Sigma Aldrich grado reactivo  $\geq 99,5\%$
- Ácido clorhídrico: Merck al 37%
- Acido fórmico: Merck, 98-100%
- Ácido perclórico: Sigma Aldrich grado reactivo, 70%
- Ácido undecanóico: Aldrich grado reactivo, 98%
- Anhídrido acético: VWR Chemicals  $\geq 99\%$
- Bicarbonato de sodio: AR Analytical Chemicals
- Biftalato de potasio : Riedel-de Häen
- Carbonato ácido de sodio: Riedel-de Häen
- Cloruro de litio: Merck Millipore
- Clorobenceno: Sigma Aldrich grado reactivo  $\geq 98,5\%$
- Fenol: Sigma Aldrich grado reactivo  $\geq 96\%$
- Gel de sílice (Flash): Scientific Adsorbent Incorporated 60Å
- Hidróxido de potasio: Scharlab grado reactivo al 98%
- Hidróxido de sodio: Scharlab grado reactivo al 98%
- Mezcla ácidos nafténicos: Fluka al 98%
- Perclorato de sodio: Sigma Aldrich grado reactivo  $\geq 98\%$

### **Solventes**

- 2-propanol: LiChrosolv, grado HPLC al 99,5%
- Aceite mineral Vassa
- Acetona: Merck Millipore, grado HPLC  $\geq 99,5\%$
- Cloroformo: Sigma Aldrich, grado HPLC  $\geq 99,9\%$
- Diclorometano: VWR Chemicals grado HPLC al  $\geq 99,5\%$
- Disulfuro de carbono: Sigma Aldrich, Anhídrido  $\geq 99\%$
- Etanol: J.T. Baker. grado HPLC  $\geq 99,5\%$
- Éter dietílico: Riedel-De-Häen  $\geq 99,5\%$
- Metanol: J.T. Baker, grado HPLC  $\geq 99,5\%$
- n-Heptano: VWR Chemicals  $\geq 99\%$
- Tetrahidrofurano: VWR Chemicals, grado HPLC  $\geq 99\%$
- Tolueno: VWR Chemicals  $\geq 99\%$

## **Materiales**

- Agitador magnético: Corning PC-353
- Balanza analítica: Mettler AT 200 con apreciación de 0,0001 g
- Bomba para vacío: Buchi V-300
- Cartucho de polipropileno para SPE: Supelco
- Manta de calentamiento: Glas-col
- Medidor de pH-metro: Metrohm 744
- Sistema de rota evaporación: Buchi R-210
- Ultrasonido: Fischer Scientific FS60D
- Jeringa 10  $\mu$ l marca SGE
- Estufa: Precision Scientific
- Material de vidrio: Todo el material de vidrio empleado en este trabajo es marca pyrex o de fabricación propia en PDVSA-Intevep.

## CAPÍTULO V

### 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 EVALUACIÓN DE 3 METODOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE UN CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO. SELECCIÓN DE LA METODOLOGÍA

##### 5.1.1 Evaluación de la metodología 1. Extracción Soxhlet

Tal y como se describe en la parte experimental de este trabajo, se evaluaron tres metodologías de extracción y/o aislamiento de ácidos orgánicos de crudos, las cuales ya han sido experimentadas en hidrocarburos con éxito. La primera está basada en el trabajo realizado por Ramljak y colaboradores, en el cual se emplea extracción Soxhlet para aislar ácidos orgánicos de asfaltos<sup>53</sup> y que más tarde, otros autores emplearon en crudos<sup>35,55</sup>. En esta primera metodología se utiliza sílice-gel como fase estacionaria, que en principio es modificada con potasa alcohólica con el fin de sustituir en ella sitios activos para formar silicatos de potasio y de esta manera disminuir su polaridad, al mismo tiempo que incrementa su carácter básico, haciéndola más activa frente a la interacción con los ácidos orgánicos en la muestra.

En la primera fase de evaluación de esta metodología se confirmó la actividad de la fase estacionaria y a su vez se calculó el porcentaje de recuperación de las especies ácidas una vez que son extraídas de su matriz. Inicialmente, se ensayó una muestra sintética compuesta por ácidos orgánicos con diferente grado de acidez disueltos en aceite mineral: Ácido undecanóico ( $pK_a = 5$ ) y fenol (ácido débil, no carboxílico de  $pK_a = 10$ ).

Una vez confirmada la retención de los ácidos orgánicos sobre la fase estacionaria y cuantificada la recuperación, se ensayó la metodología en una muestra del crudo extra pesado Petrocedeño y se verificó la presencia de especies ácidas retenidas mediante espectroscopía Infrarroja siguiendo la banda a  $1710\text{ cm}^{-1}$  característica del grupo funcional carbonilo y la vibración de tensión O-H entre  $2500$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

Se determinó el porcentaje de recuperación de los ácidos presentes en la muestra sintética. El análisis se llevó a cabo por triplicado empleando para ello GC/MS cuantitativo a través de curvas de calibración hechas con patrones, de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 4.2.2. El porcentaje de recuperación obtenido para ambas especies se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17. Determinación del porcentaje de recuperación de los ácidos orgánicos empleando extracción Soxhlet

Ácido orgánico	% de recuperación
Ácido Undecanóico (pKa 5)	29±3
Fenol (pKa 10)	15±4

De acuerdo con los resultados la recuperación de los ácidos patrón es baja para ambos casos. La recuperación del ácido undecanóico es mayor que la obtenida para el fenol, lo cual parece indicar en esta evaluación que la fase estacionaria tiene mayor selectividad hacia ácidos orgánicos fuertes, claro está, en una matriz de baja complejidad. Esto debe ser tomado en cuenta, ya que la matriz compleja del crudo puede disminuir estos valores porcentuales cuando se emplea esta metodología.

Con esto en mente se aplicó la metodología de extracción Soxhlet a una muestra del crudo Petrocedeño, el espectro infrarrojo resultante se muestra en la Figura 24. Nuevamente se identifican en él las bandas características de ácidos carboxílicos: Una banda de alargamiento intensa y ancha del enlace O-H entre 2500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , otra banda también de alargamiento intensa característica del enlace C=O a 1730 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , y la señal de alargamiento C-O entre 1300 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Este resultado implica que la fase estacionaria es activa para la extracción de ácidos carboxílicos incluso en matrices complejas como el crudo al emplear extracción Soxhlet.

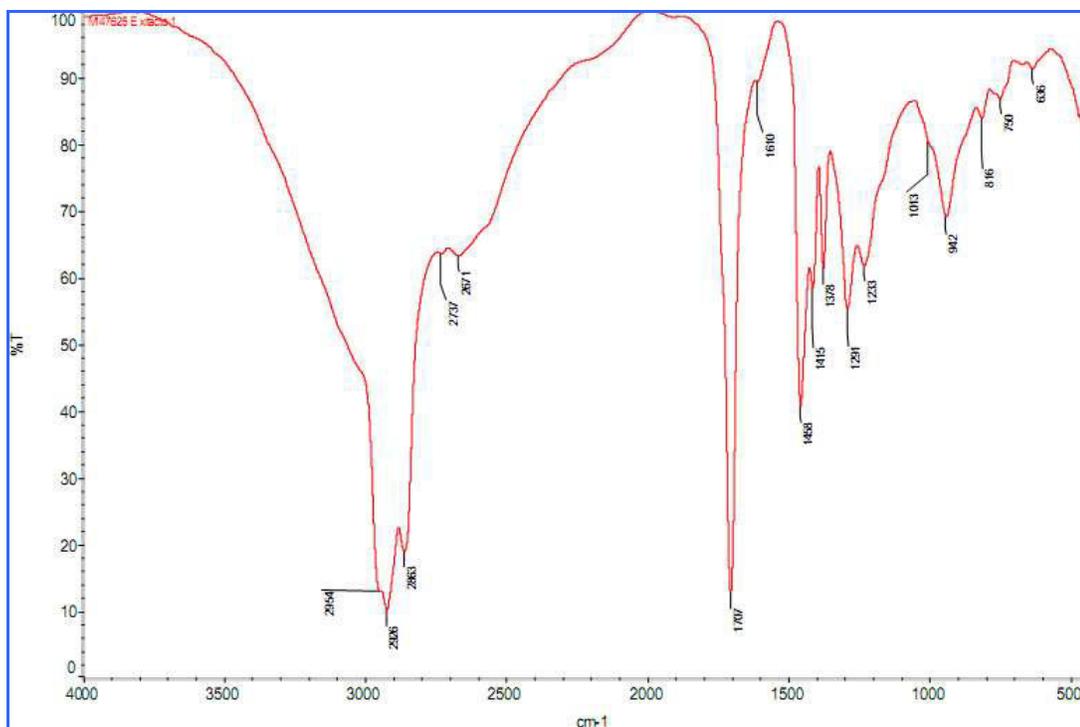


Figura 24. Espectro infrarrojo del extracto de ácidos carboxílicos obtenido de la muestra de crudo Petrocedeño por extracción Soxhlet

Seguidamente y como se describe en la parte experimental, se llevó a cabo análisis GC/MS (ver parte experimental, sección 4.3.2) del extracto ácido del crudo Petrocedeño, el resultado se muestra en la Figura 25. Tal y como se observa en el resultado, en el análisis no se logró la separación o resolución cromatográfica de la muestra para su identificación pese a la optimación de las condiciones instrumentales. En el cromatograma se observa que poco más del 98% de la muestra eluyó en un único pico amplio y disperso entre los 20 y 32 minutos, esto ocurrió probablemente debido a la gran cantidad de compuestos presentes en el extracto con características estructurales similares que no pudieron ser resueltos con el tipo de columna cromatográfica utilizada (5% Fenil-Polisilfenileno-Siloxano, calificada como “universal” debido a que es adecuada para la mayoría de analitos evaluados por GC).

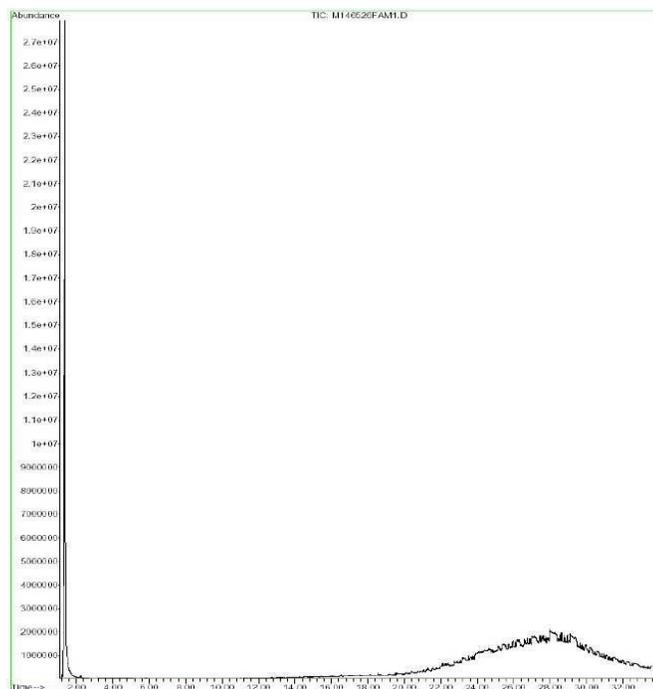


Figura 25. Cromatograma del extracto ácido obtenido del crudo Petrocedeño por extracción Soxhlet obtenido mediante GC/MS

### 5.1.2 Evaluación de la metodología 2. Extracción en Fase Sólida

La segunda metodología evaluada como alternativa para la extracción de ácidos orgánicos del crudo Petrocedeño implicó el uso de un sistema de extracción en fase sólida (SPE). Su diseño y metodología están basados en el trabajo publicado por Meredith y colaboradores<sup>60</sup>, con ciertas modificaciones que fueron necesarias para trabajar con el crudo extrapesado. Específicamente, durante la etapa *elución de la fracción ácida* se evaluaron dos soluciones de ácido fórmico en cloroformo al 2 y 4% cada una, esto con la finalidad de conocer su efecto en el porcentaje de recuperación de ácidos orgánicos. El mayor porcentaje de recuperación se obtuvo a una concentración del 4%, con un incremento de entre un 20 y 30% respecto al obtenido al emplear 2% de ácido fórmico como solvente para desorber.

Seguidamente, la metodología se ensayó en una muestra sintética que contenía ácido undecanóico, ácido benzoico y fenol disueltos en aceite mineral libre de azufre, con el objetivo de cuantificar el porcentaje de extracción. La inclusión del

ácido benzoico a la mezcla de ácidos que componen a la muestra sintética tuvo como finalidad ampliar el rango de estructuras y ácidos carboxílicos a evaluar.

El cálculo de recuperación para cada uno de los tres ácidos se llevó a cabo por GC/MS siguiendo la metodología descrita en el apartado 4.3.2 de la Parte Experimental. El porcentaje de recuperación para cada ácido se muestra en la Tabla 19. De acuerdo con los resultados obtenidos para cada compuesto, los ácidos orgánicos *fuertes* como el undecanóico (pKa 5) y el ácido benzoico (pKa 4,2) son retenidos con mayor fuerza por la resina y en mayor proporción que los “ácidos debiles”, en este caso el fenol (pKa 10).

Tabla 18. Recuperación de los ácidos orgánicos: undecanóico, benzoico y fenol de la muestra a sintética empleando SPE

Ácido orgánico	% de recuperación
Ácido Undecanóico	90±5
Ácido Benzoico	60±3
Fenol	3±1

Este resultado indica que el intercambio iónico de la resina empleada bajo las condiciones de análisis en las que fue ejecutado el método es selectivo a ácidos orgánicos “fuertes”, posiblemente porque estos tiene la capacidad de ionizarse con mayor facilidad que aquellos con pKa mayores, lo cual promueve la interacción con la resina.

Cuantificada la recuperación, se trató una muestra del crudo Petrocedeno empleando SPE con el objetivo de evaluar la capacidad de retención de la resina en matrices complejas. El espectro infrarrojo del extracto aislado se muestra en la Figura 26. En él, se observan las bandas típicas ya mencionadas de los ácidos carboxílicos y comprobó la actividad de la resina aniónica empleada para extraer ácidos carboxílicos de crudos mediante intercambio iónico y SPE.

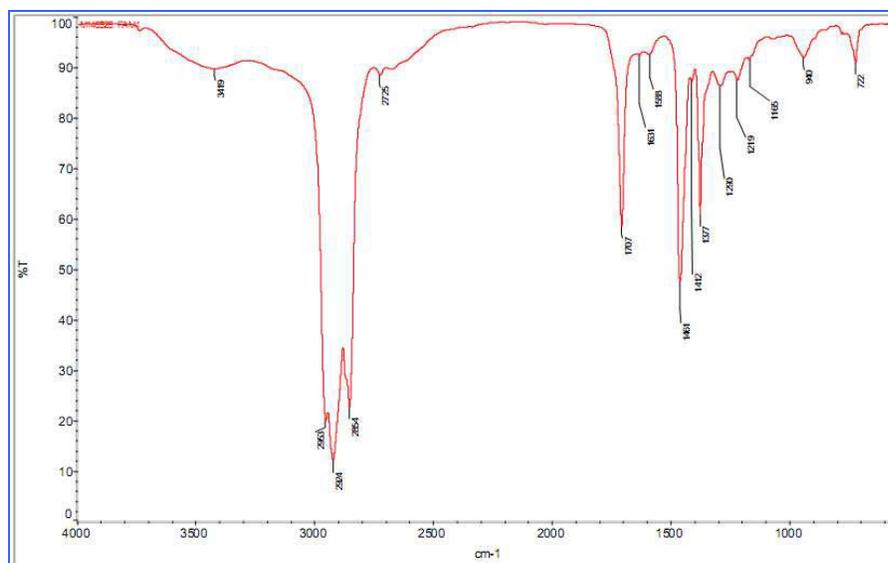


Figura 26. Espectro infrarrojo de la FA del crudo Petrocedeño aislada mediante SPE

Continuando con la evaluación de la fracción obtenida por SPE se muestra el resultado del análisis GC/MS de la fracción ácida aislada del crudo Petrocedeño, la cual no alcanzó la resolución cromatográfica necesaria para separar e identificar compuestos en el extracto aislado, sobretodo en el caso de los componentes que aparecen por encima de los 18 minutos, tal y como ocurrió con el de la fracción ácida aislada empleando extracción Soxhlet. Sin embargo, algunos compuestos resueltos antes del pico ancho y disperso de muestra se identificaron empleando la librería NIST, estos se muestran en la Tabla 20 y el cromatograma en la Figura 27.

Tabla 19. Compuestos identificados a partir del cromatograma obtenido por GC/MS del extracto ácido de la muestra de crudo Petrocedeño, extraída por SPE

Orden de elución	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto	Coincidencia espectral
1	1,31	Ácido fórmico (tratamiento de muestra)*	91
3	16,21	Ácido linoleico	90
4	18,53	Ácido erúxico	93

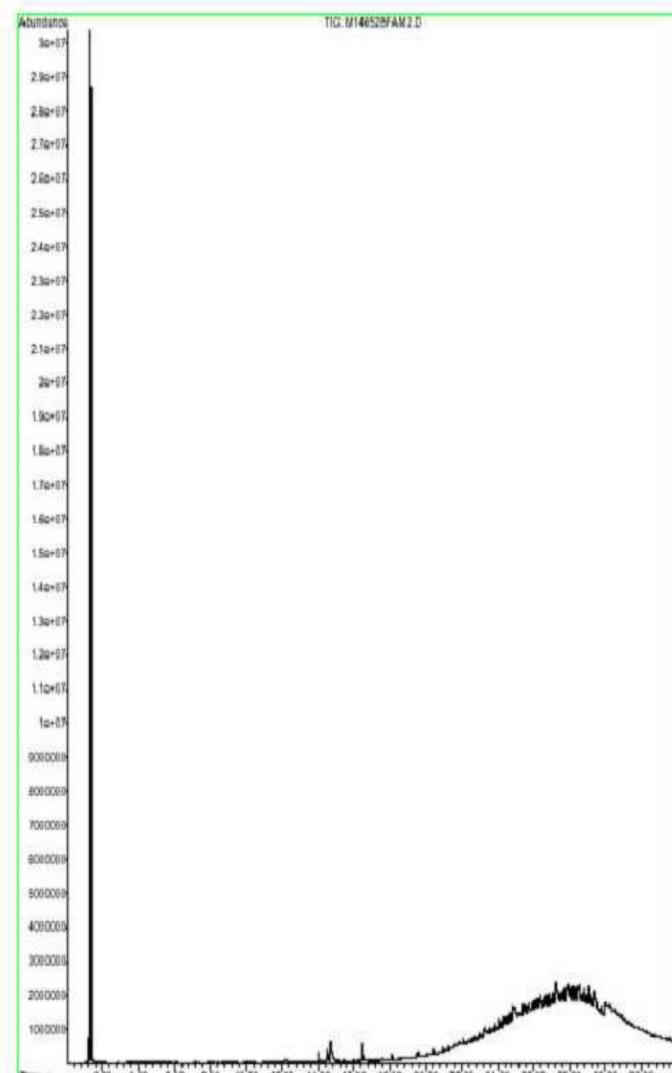


Figura 27. Cromatograma y espectro de masas del extracto obtenido del crudo Petrocedeño mediante SPE

### 5.1.3 Evaluación de la metodología 3. Extracción Líquido-Líquido

La tercera metodología evaluada requirió un procedimiento de extracción Líquido-Líquido (L-L), el cual está basado en la metodología reportada por Colati y colaboradores<sup>75</sup>, con pequeñas variaciones propuestas en el presente trabajo. La metodología de extracción L-L se ensayó por triplicado directamente sobre la muestra de crudo Petrocedeño, el esquema químico seguido se muestra en la Figura 28.

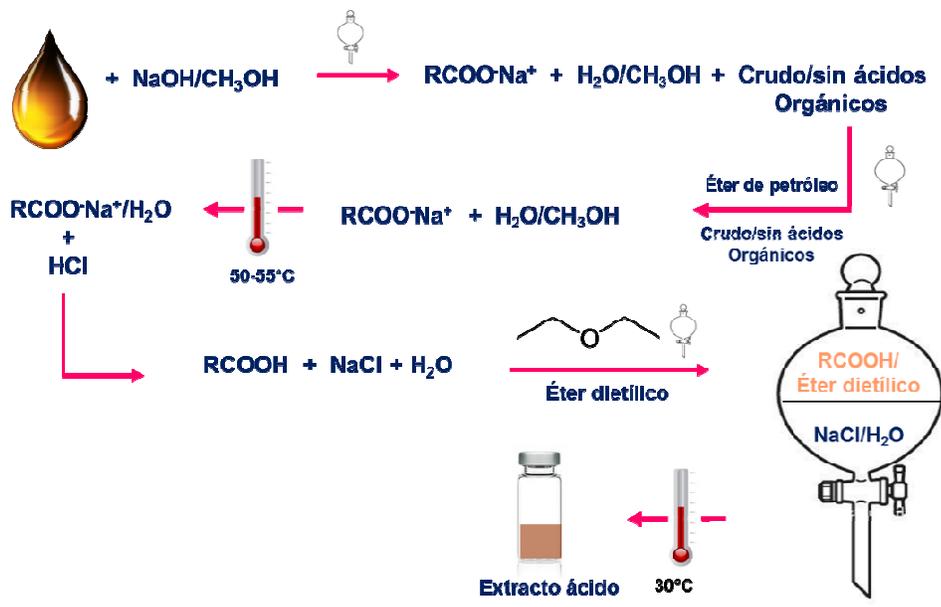


Figura 28. Reacciones químicas que ocurren en el proceso de extracción L-L de ácidos orgánicos en crudos

La efectividad de la extracción se evaluó empleando espectroscopia infrarroja, de la misma manera que ha sido utilizada en la evaluación de las metodologías anteriores a través de la identificación de las bandas típicas del grupo carboxilo. El espectro FTIR de la fracción aislada por extracción L-L se muestra en la Figura 29.

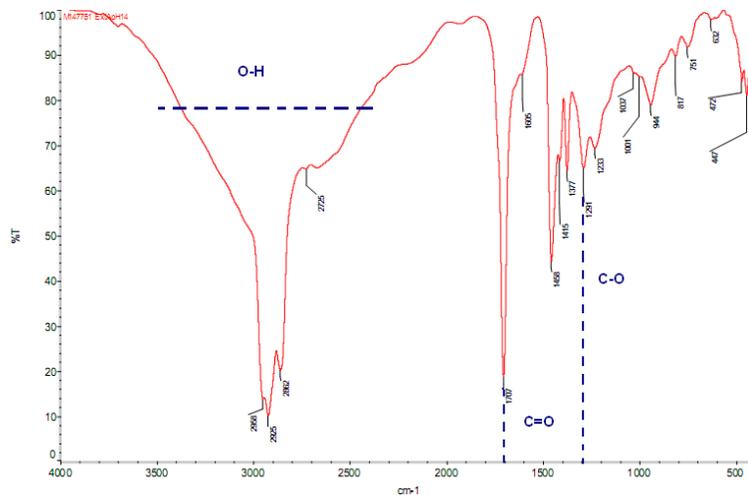


Figura 29. Espectro Infrarrojo de la fracción aislada mediante extracción L-L del crudo Petrocedaño

Las bandas características de ácidos carboxílicos se evidencian en este resultado, no sólo las típicas a  $1707\text{ cm}^{-1}$  o la banda amplia entre  $2500$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ , además, se observa una banda a  $1291\text{ cm}^{-1}$  que se asigna al enlace C-O de ácidos carboxílicos específicamente. Con este resultado se evidencia la efectividad del método para extraer ácidos carboxílicos del crudo, garantizando un extracto que contiene a las especies de interés para este trabajo.

Ahora bien, a diferencia de las metodologías evaluadas anteriormente, la eficiencia del método de extracción L-L se determinó en principio calculando el porcentaje de extracción o de fracción ácida aislada del crudo de forma gravimétrica (%m/m). En promedio un 2% de la masa total de crudo tratado se aisló en el ensayo. El resultado para cada una de las extracciones se muestra en la Tabla 20.

Tabla 20. Porcentaje de extracción de la fracción ácida del crudo Petrocedefío aislada mediante extracción Líquido-Líquido

Masa inicial de crudo	Masa extraída	%
27,53 g	0,45g	2,02
28,00 g	0,77 g	2,41
27,12 g	0,48 g	1,80
Promedio $\pm$ DES		2,05 $\pm$ 0,60

Ciertamente, el resultado obtenido no representa directamente la eficiencia del método para extraer ácidos de crudos, puesto que para ello es necesario conocer la cantidad de ácidos carboxílicos presentes originalmente en el crudo. Este valor indica más bien la cantidad de fracción ácida que pudo ser extraída del crudo bajo las condiciones de extracción empleadas. En este sentido, la evaluación de la eficiencia debe ser complementada con análisis que permitan establecer directamente el rendimiento de la extracción de ácidos orgánicos, para ello se propuso realizar la medición del valor TAN del crudo antes y después de la extracción, empleando la norma ASTM D664, esta metodología cuenta con la

ventaja de ser un ensayo rápido, sencillo y que contempla una medida directa de la acidez del crudo<sup>10</sup>.

### Determinación de la eficiencia de la extracción L-L

La evaluación de la eficiencia de la extracción L-L se planteó inicialmente mediante la determinación del valor TAN, esto, antes de realizar la extracción y luego de haber realizado el procedimiento, de manera que la reducción de dicho valor se empleara como indicador directo del porcentaje de ácido extraído del crudo. Con esto en mente se determinó el valor TAN antes y después de la extracción al crudo Petrocedeño, los resultados se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Número ácido y Número básico del crudo Petrocedeño antes y después del proceso de extracción L-L

Crudo	TAN (mgKOH/gCrudo)	TBN (mgHCl[0,1N]/gCrudo)
Sin haberse sometido a extracción L-L	3,30	4,64
Sometido a extracción L-L	0,10	9,18

De acuerdo con los resultados se produjo una reducción clara del valor TAN del crudo luego de la extracción L-L. Sin embargo, es importante resaltar que el valor de TBN se duplica luego del procedimiento, lo cual está asociado directamente al exceso de NaOH que queda disuelto luego de la extracción y deshidratación del crudo, constituyendo una interferencia en la determinación del valor TAN y en consecuencia de la eficiencia de la extracción.

Visto los resultados anteriores, se recurrió al uso de un ensayo con cupones de acero en el que se evalúa la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) de un crudo, basado en las indicaciones norma ASTM G1 y ASTM G4<sup>82</sup>. El resultado de este ensayo, puede ser una medida indirecta y referencial del porcentaje de ácidos orgánicos extraído del crudo después de la extracción L-L, calculado a partir de las diferencias entre las velocidades de corrosión del crudo antes y después del

proceso de extracción, de manera que sea posible estimar la eficiencia del método.

Los resultados de las pruebas de cupones se muestran en la Tabla 22, se presenta la velocidad de corrosión promedio anual en mpy (por sus siglas en inglés, millis-inches per year).

Tabla 22. Resultados del ensayo de pérdida de peso cupones de acero en autoclaves empleando el crudo antes y después del tratamiento de extracción L-L

<b>Muestra utilizada</b>	<b>ID del cupón</b>	<b>Masa inicial (g)</b>	<b>Masa final (g)</b>	<b>V<sub>corr</sub> (mm/año)</b>	<b>Promedio V<sub>corr</sub> (mpy)</b>
<b>Crudo antes de la extracción</b>	1	15,17	15,10	0,54	22,14
	2	15,09	15,02	0,56	
	3	15,16	15,09	0,59	
<b>Crudo después de la extracción</b>	4	15,15	15,13	0,17	6,71
	5	15,18	15,16	0,17	
	6	15,17	15,15	0,17	

En los resultados que se muestran en la Tabla 22 se observa una disminución de la velocidad de corrosión del crudo cercana al 70% luego de la extracción. Este resultado puede atribuirse a la disminución del contenido de ácidos orgánicos en el crudo, por lo que puede representar una medida indirecta de la eficiencia del método utilizado para extraer la fracción ácida del crudo. Al mismo tiempo, este resultado se complementa con el hecho de que el proceso se llevó a cabo a un pH de 14, el cual garantiza la extracción de un amplio rango de ácidos, incluso aquellos cuya capacidad de disociarse es baja.

#### **5.1.4 Selección de la metodología de extracción de la fracción de ácidos orgánicos de un crudo ácido Venezolano**

Tal como se expresó en los objetivos de este trabajo y al inicio de la discusión, el desarrollo de este trabajo requirió de una metodología para extraer ácidos carboxílicos de crudos ácidos venezolanos. Hasta este punto, los resultados de la evaluación de tres metodologías referenciadas como exitosas para su uso en extracción de ácidos orgánicos de crudos se presentaron. Ahora, la selección de la metodología adecuada implicó el cumplimiento de los siguientes criterios:

1. La presencia de ácidos carboxílicos en la fracción aislada de una muestra de crudo, determinada mediante espectroscopía infrarroja. Donde el criterio será definido como: Alta, cuando las señales características del grupo carboxilo se aprecian claramente en el espectro sin interferencias e intensamente. Media, cuando alguna de las señales características esté interferida por otra señal y baja cuando todas las señales características son interferidas sin intensidad discernible.
2. Eficiencia de la extracción de ácidos carboxílicos en términos de recuperación. Donde el criterio será definido como: Alta, cuando es mayor o igual al 50% de extracción para ácidos carboxílicos. Media, mayor o igual al 30% y baja cuando es menor o igual al 29% para ácidos carboxílicos, esto, toda vez que la extracción no supere las 24 horas por muestra.
3. La factibilidad de escalar la metodología al diseño de una mini-planta para la extracción de cantidades suficientes para realizar la caracterización y pruebas de corrosión de la fracción ácida aislada del crudo. Donde el criterio será definido como: Si, cuando sea posible para este proyecto y No, para cuando no sea factible en este proyecto el escalamiento.
4. La posibilidad de aplicar una metodología bajo consumo de solventes y reactivos. Donde el criterio estará definido por la cantidad de solvente empleada para extraer una muestra de crudo.
5. Costos de operación. Donde el criterio será definido como: Altos en el caso de que los insumos requeridos sean numerosos, de adquisición limitada y

no recuperable. Medios, cuando los insumos requeridos no son numerosos, son de fácil adquisición, y no recuperable. Bajos, cuando los insumos no son numerosos, de posible adquisición y algunos de ellos recuperables.

Se compara en la Tabla 23 los criterios establecidos para la selección de la metodología y el resultado para cada una de ellas.

Tabla 23. Criterios de selección experimentales de las metodologías empleadas en la extracción de ácidos orgánicos del crudo Petrocedeño

Criterios	Soxhlet	SPE	Líquido-Líquido
Identificación del grupo carboxilo por FTIR	Media	Alta	Alta
Eficiencia de extracción	Media	Media	Media
Facilidad para escalamiento	No	No	Si
Tiempo de ejecución	24 horas	30 min	16 horas
Consumo total del solvente por muestra	450 ml	100 ml	300 ml
Recuperación de materiales y reactivos/ Costos	No/ Medios	Si/ Altos	Si/ bajos

Tomando en cuenta los criterios anteriormente expuestos, se seleccionó la metodología de extracción L-L, puesto que cumple de manera satisfactoria con los criterios establecidos. La efectividad y eficiencia del método como criterios iniciales se cumplieron en los tres procedimientos en diferente medida, especialmente por la extracción L-L cuya eficiencia de extracción se determinó mediante  $V_{\text{corrosión}}$  del crudo Petrocedeño antes y después de la extracción, este parámetro se redujo en 70%, lo cual indicó de forma indirecta que la extracción ocurrió de forma eficiente. Por su parte, con SPE el porcentaje de recuperación del ácido orgánico fuerte fue del 90%, considerablemente alto, además esta metodología mostró mayor selectividad para ácidos carboxílicos fuertes que para ácidos orgánicos débiles, como el fenol. Sin embargo, la factibilidad de escalar el proceso a una mini-planta y de esta manera obtener las cantidades de extracto

necesarias para completar los objetivos subsiguientes del trabajo era de suma importancia. La extracción L-L cumplió con este criterio sobre las demás. Adicionalmente, sus costos de operación son inferiores en comparación con los otros dos esquemas de trabajo decantando las razones para su elección.

## **5.2 ESCALAMIENTO DE LA EXTRACCIÓN L-L DE LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE UN CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO A ESCALA MINI-PLANTA**

El estudio de la influencia de la estructura molecular de los ácidos carboxílicos en la corrosión por ácidos nafténicos, es posible, si se cuenta con la mayor cantidad de información estructural de estas especies. Para ello, es necesario caracterizar químicamente un extracto ácido obtenido directamente del crudo, además, de someter este extracto a pruebas de corrosión que permitan estudiar lo que sucede cuando se pone en contacto con material metálico.

Hasta ahora, estudios relacionados al proceso de CAN han sido llevados a cabo utilizando ácidos carboxílicos puros o ácidos nafténicos comerciales en lugar de ácidos extraídos directamente del crudo<sup>73</sup>. Esto posiblemente se debe a la complejidad que implica su extracción de tan compleja matriz y a que las cantidades de fracción ácida que se requieren para lograr una caracterización amplia y realizar las pruebas de corrosión son considerables.

En este sentido, se escaló la metodología de extracción seleccionada en la primera etapa a proporciones que permitieron obtener una cantidad de extracto con el cual fue posible alcanzar el segundo objetivo planteado en este trabajo. Se ensambló así, una mini-planta para la extracción de ácidos orgánicos de crudos. En ella, se procesaron 50 litros de crudo extrapesado Petrocedeño (TAN=2,35 mg de KOH/gr de crudo) proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco, específicamente del bloque Junín. Para ello, el crudo se disolvió en nafta hasta obtener 63 litros de la solución, los cuales fueron extraídos con 21 litros de solución básica, para un total procesado de 84 Litros. Luego de separadas las fases, los compuesto ácidos presentes en la fase acuosa se extrajeron a escala laboratorio, obteniéndose un total de 28 gramos de extracto ácido, lo cual

representó cerca del 1% de la masa total de crudo procesado. Se muestra en la Figura 30 una imagen de la mini-planta, sus condiciones operacionales y su esquema.

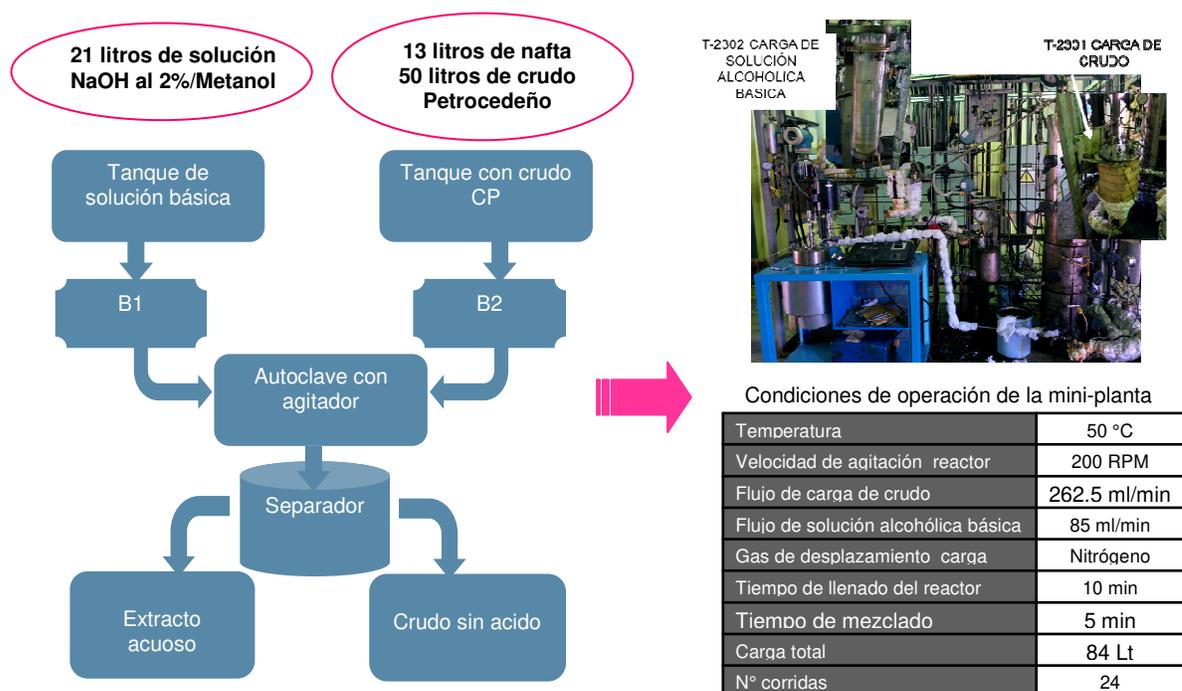


Figura 30. Esquema e imagen de la mini-planta para la extracción L-L de la fracción de ácidos orgánicos del crudo Petrocedaño

## 5.2.1 Caracterización del extracto ácido orgánico de un crudo ácido venezolano obtenido por extracción L-L a escala

### 5.2.1.1 Análisis por FTIR

La identificación de la presencia del grupo funcional carboxilo por espectroscopia infrarroja es el principal de los criterios establecidos para evaluar la extracción L-L de ácidos orgánicos del crudo. En este sentido, se llevó a cabo el análisis infrarrojo del extracto aislado en la mini-planta. Adicionalmente, se obtuvo el espectro infrarrojo de la mezcla de ácidos nafténicos comercial marca Fluka, que de acuerdo al fabricante contiene ácidos nafténicos extraídos de crudo y que sirvió

como referencia de las características espectrales que una fracción ácida aislada de un crudo debe tener. Esto, con el objetivo de comparar los espectros y de esta manera garantizar la calidad del extracto obtenido del crudo Petrocedeño en términos de su contenido de ácido carboxílicos.

En la Figura 31 se superponen los espectros de ambas muestras, en la imagen se observa una alta coincidencia espectral en las bandas típicas características ya mencionadas del grupo carboxilo y del perfil de la muestra en general. Esta comparación del perfil espectral obtenido para el EA del crudo Petrocedeño y la muestra de referencia complementan la caracterización por espectroscopia infrarroja llevada a cabo hasta el momento, a través de la identificación de las bandas típicas del grupo funcional carboxilo.

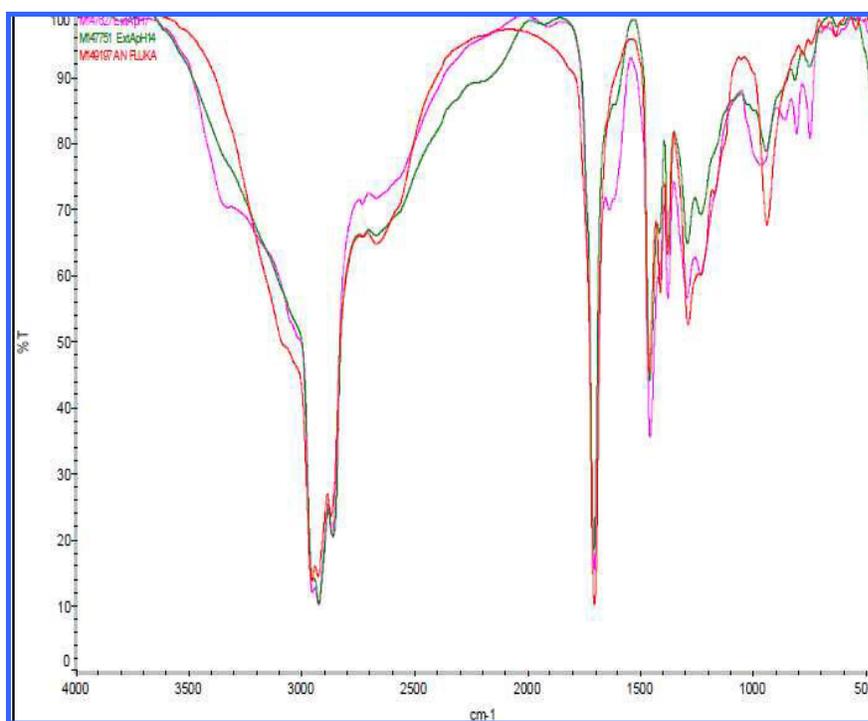


Figura 31. Superposición de los espectros infrarrojo de extracto ácido obtenido a escala mini-planta y el AN Fluka®

### 5.2.1.2 Valor TAN

Dentro de la caracterización planteada para el extracto ácido aislado en la mini planta se estableció la determinación experimental de su valor TAN (ASTM D-664) y de esta manera confirmar el carácter ácido de la fracción aislada, además, conocer su grado acidez y comparar este resultado con el valor TAN del AN comercial de referencia. En la Tabla 24 se presenta el resultado para ambas muestras.

Tabla 24. Valor TAN del extracto ácido aislado del crudo Petrocedeno y del AN comercial Fluka

Muestra	TAN (mg de KOH/g de muestra)
Extracto ácido aislado en mini planta	171
Fluka	230

El resultado del valor TAN para fracción ácida aislada en la mini-planta confirma su carácter ácido. Si se toma en cuenta el tipo de extracción realizada, el resultado del valor TAN obtenido y el análisis infrarrojo puede inferirse que el extracto está compuesto de especies ácidas orgánicas, donde la mayoría contienen al grupo carboxilo.

### 5.2.1.3 Análisis Elemental

Continuando con la caracterización del extracto ácido aislado en la mini-planta, se llevó a cabo su análisis elemental, adicionalmente, el del crudo antes y después de ser extraído. Esto, con la finalidad comprobar si hubo cambios estructurales en el crudo luego del proceso de extracción. Los resultados se muestran en la Tabla 25.

Las diferencias en el análisis elemental en cuanto a composición y relación H/C entre el crudo antes y después de ser extraído en la mini-planta pueden considerarse no significativas, es decir, que los valores de carbono, hidrógeno y azufre no variaron de forma considerable como para atribuirle a la extracción un

cambio importante en su composición. En este punto, es importante recordar que en promedio la fracción de ácidos llamados nafténicos o carboxílicos representa en la mayor parte de los casos el 3% m/m de los crudos ácidos<sup>1-2</sup>, por lo que extracciones de este tipo de compuestos no generarían cambios perceptibles en la composición elemental del crudo original, independientemente de la eficiencia de la extracción.

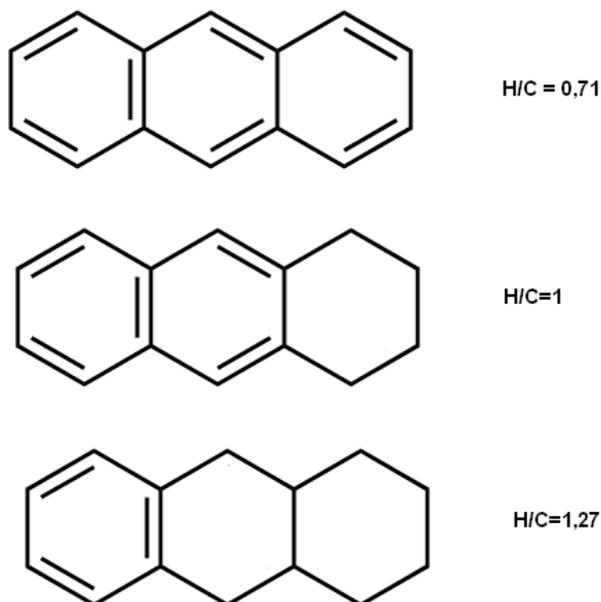
Tabla 25. Contenido de carbono, hidrógeno y azufre del crudo Petrocedeño antes y después de la extracción y su fracción ácida

Muestra	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Azufre (%)	*Oxígeno (%)	Relación H/C
Extracto ácido del crudo Petrocedeño	73,±1	10±1	2±0,1	15	1,64
Crudo Petrocedeño antes	81±1	11±0,3	3±0,1	5	1,63
Crudo Petrocedeño después	81±1	11±0,2	3±0,1	5	1,63

\*Por diferencia

El contenido de oxígeno no pudo ser determinado experimentalmente. Sin embargo, si se calcula o se asigna la diferencia por balance de masas en los resultados de la Tabla 25, es posible apreciar que su contenido es mayor en el extracto ácido que en el crudo del cual fue extraído, diferencia que puede ser atribuida al aumento de especies ácidas orgánicas (alto contenido de oxígeno es su estructura) que conforman al extracto.

La relación H/C permite establecer la aromaticidad de una mezcla de hidrocarburos y también permite identificar si ocurren cambios estructurales en mezclas complejas de hidrocarburos luego de que ocurra algún proceso que modifique o pueda modificar a las especies involucradas. Por ejemplo, si se toma una molécula modelo se tiene que:



De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 25, en este caso no se observa ninguna diferencia en la relación H/C entre el crudo antes y después de ser extraído, ni con respecto al extracto, esto quiere decir en primer lugar que no ocurrieron cambios estructurales en el crudo luego de extraer la fracción ácida del mismo y que la aromaticidad del crudo se mantiene o es igual a la del extracto. Finalmente, el resultado del contenido de azufre en el extracto ácido da cuenta de que especies ácidas con azufre en su estructura como tioles también conocidos como mercaptanos y considerados ácidos orgánicos débiles, también fueron aisladas durante la extracción y se encuentran en el extracto.

#### 5.2.1.4 Análisis CET

La masa molar promedio es un parámetro relacionado con la estructura molecular de compuestos contenidos en una mezcla, de manera que correlacionar su magnitud con resultados de ensayos de corrosión permite estudiar la influencia de dicha estructura en la CAN. La información que se obtiene cuando se utiliza este tipo de análisis da una aproximación del tamaño de las moléculas que componen una mezcla. Para efectos de este trabajo, el uso de esta técnica proporciona la distribución de masas de las moléculas que están contenidas en el extracto ácido aislado.

Por lo anteriormente dicho, la fracción ácida extraída en la mini-planta se analizó por cromatografía de exclusión por tamaño o CET, con el objetivo de conocer la masa molar promedio de la misma. El resultado del análisis se observa en la Figura 32.

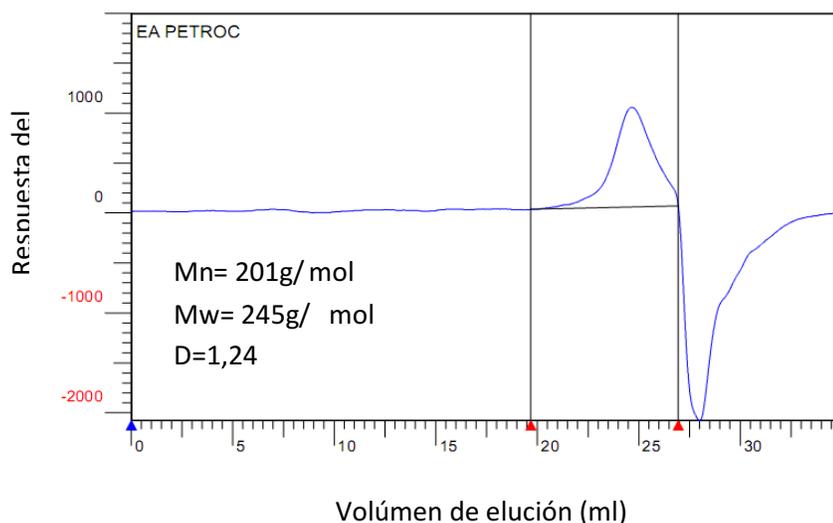


Figura 32. Cromatograma CET del extracto ácido aislado del crudo Petrocedeno en la mini planta

De acuerdo con los resultados obtenidos por CET la masa molar promedio en número (Mn) de la fracción ácida del crudo Petrocedeno es de 201 g/mol, y su masa molar promedio en peso (Mw) es de 245 g/mol, con una dispersidad de 1,24. Estos resultados indican que el extracto está compuesto por especies de diferente masa molar, en un rango amplio o disperso ( $>1$ ), centrado en 201 g/mol y cuya masa predominante es de 245 g/mol.

Adicionalmente, se llevó a cabo el análisis CET del crudo antes (CP sin extraer) y después de ser extraída (CP extraído) la fracción ácida en la mini-planta, esto, con el propósito de detectar posibles cambios ocurrido en la distribución de masas luego de la extracción, los resultados se observan en la Figura 33 A y B respectivamente.

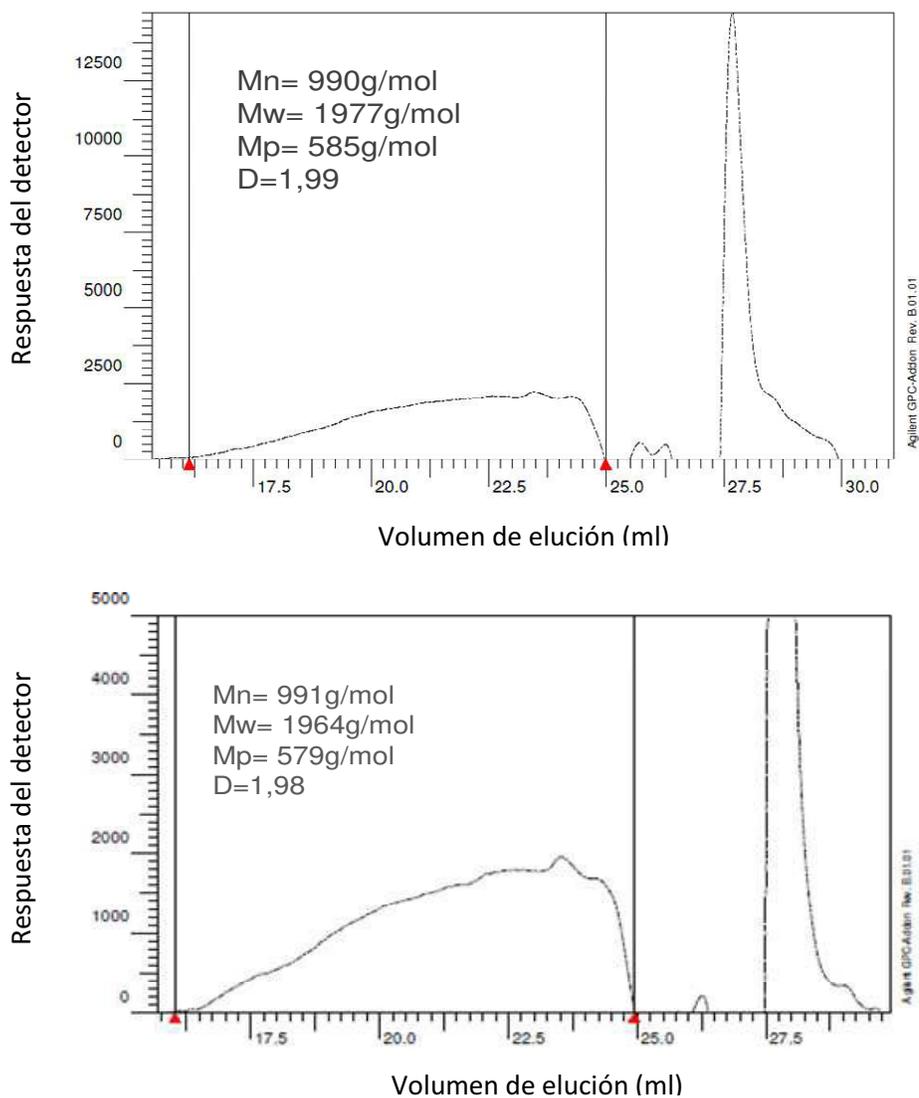


Figura 33. Cromatogramas CET: A) CP extraído. B) CP sin extracción

Se observa en los cromatogramas que no hubo cambios significativos en la masa molar promedio del crudo luego del proceso de extracción. Este resultado, confirma la conclusión obtenida durante el análisis elemental sobre cambios estructurales en el crudo luego de la extracción. Este es un resultado esperado por razones antes expuestas.

### 5.2.1.5 DISTSIM

Como parte de la caracterización del extracto ácido aislado se llevó a cabo la determinación de la distribución de rango de ebullición por Destilación Simulada (DISTSIM), empleando para ello la norma ASTM D2887. En primer lugar se determinó el rango de temperaturas (puntos de ebullición) en el que se distribuye el extracto ácido aislado. En segundo lugar, con este resultado se realizó una *aproximación* del número de carbonos contenidos en los compuestos que conforman al extracto ácido. Para lograr esto, se construyó una curva de calibración empleando n-parafinas de punto de ebullición conocido, las cuales se analizaron bajo la misma metodología con el fin de establecer una correlación entre el tiempo de retención y el punto de ebullición. Este resultado debe tomarse con reserva, ya que el punto de ebullición depende de la masa molecular y de las fuerzas intermoleculares de los analitos en la muestra, que en este caso (ácidos carboxílicos) es diferente a la de los compuestos de referencia (parafinas). Sin embargo, este valor puede ser referencial y complementar los resultados obtenidos por CET, DIP-MS. En la Figura 34 se muestra el resultado de DISTSIM para el extracto ácido aislado.

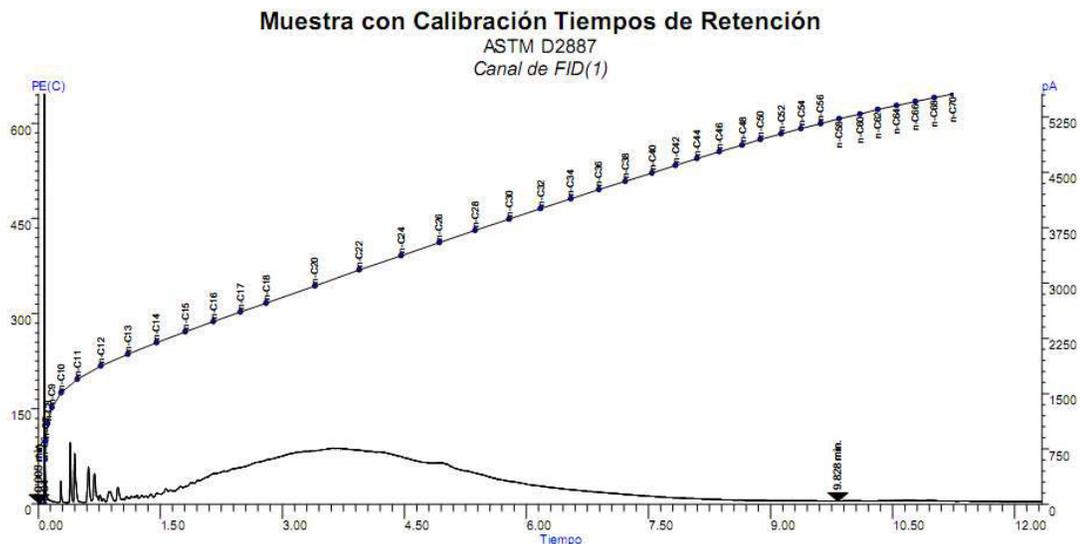


Figura 34. Destilación simulada del extracto ácido aislado del crudo Petrocedeño en la mini planta

De acuerdo con el resultado, el extracto ácido está conformado por moléculas que ebulen en un amplio rango, donde el IBP de la muestra es de 177°C hasta un FBP de 591,8°C (ver Anexo 2). Sin embargo, el rango en el que ebulen la mayor parte o proporción de los compuestos contenidos en el extracto inicia en 250°C y finaliza en 450°C. Puede observarse además, que la fracción ácida está compuesta por estructuras que van desde C14 hasta C40, lo cual, permite inferir que la masa molar promedio del extracto es mayor a los 240 g/mol, lo cual complementa y coincide con el resultado obtenido por CET. Esta información de igual forma coincide con lo reportado por Tonczyk y colaboradores, quienes señalan que las estructuras típicas de los ácidos carboxílicos presentes en el crudo en general tiene un número de carbono promedio de C30<sup>1</sup>.

#### 5.2.1.6 Análisis GC/MS

Se llevó a cabo el análisis GC/MS de la fracción ácida extraída en la mini-planta, para este análisis se empleó una fuente de ionización de impacto de electrones y los compuestos detectados en las muestras se identificaron utilizando la Biblioteca de espectros de masas NIST, versión 2.0, año 2011. Ésta contiene aproximadamente 210.000 espectros y trabaja con un algoritmo que compara las abundancias del espectro de masas del compuesto desconocido y las de los espectros de referencia, determinando la semejanza de los espectros como coincidencia espectral expresada en una escala del 0 al 100, donde el último valor representa una coincidencia absoluta. Los criterios de identificación son:

Coincidencia Espectral	Criterio
> 90	Alta probabilidad de coincidencia en la identificación
Entre 80 y 90	Probabilidad media de coincidencia en la identificación
< 80	Identificación no exitosa con la Biblioteca NIST. Elucidación de estructura partiendo de los iones típicos
-	Compuesto no elucidable con las herramientas

disponibles.

Para el resultado obtenido, la separación se llevó a cabo sólo a bajos tiempos de retención, donde se identificaron alquil-fenoles sencillos (ver Tabla 26). A partir de los 12 minutos se evidenció la presencia de un pico ancho y altamente disperso de muestra que no pudo ser resuelto cromatográficamente, tal y como se observa en el resultado en la Figura 35.

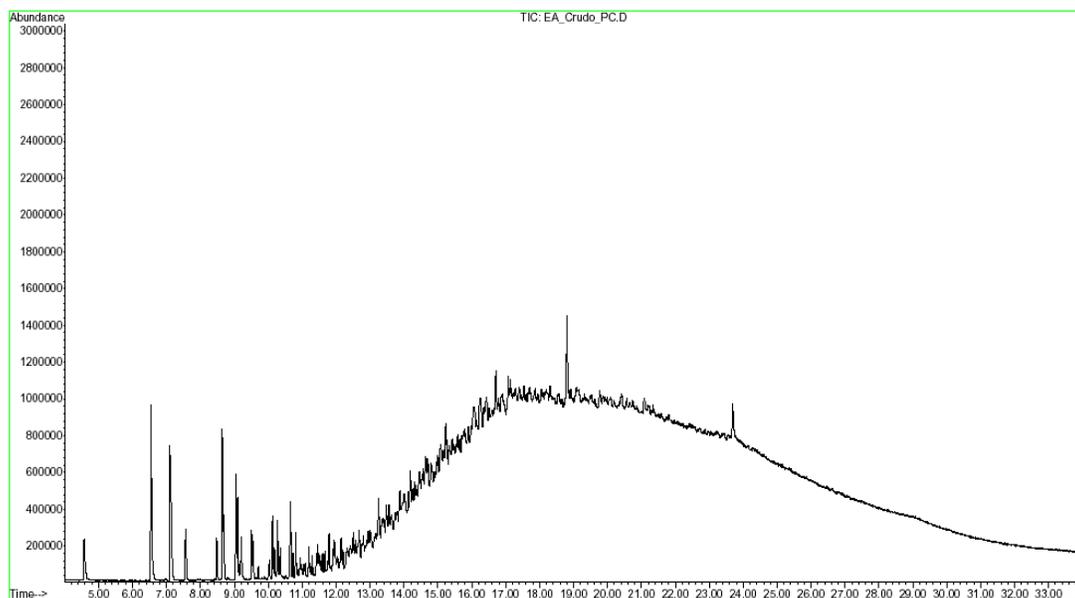
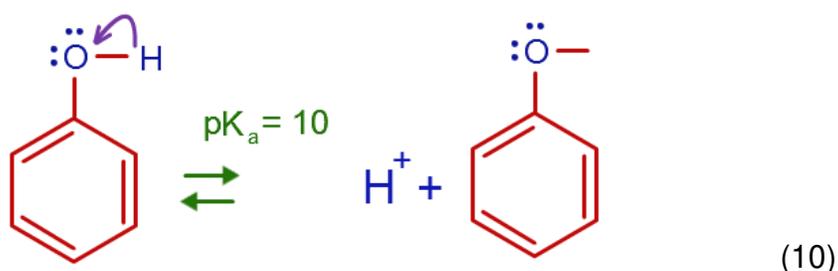


Figura 35. Cromatograma GC/MS del extracto ácido del crudo Petrocedño aislado mediante extracción L-L

Si bien los fenoles son especies ácidas débiles que evidentemente no contienen al grupo carboxilo y por tanto no participan en la CAN, es natural que formen parte del extracto aislado. Hay que recordar que Los fenoles son considerados ácidos débiles puesto que un ión de hidrógeno puede separarse del grupo -OH y transferirse a una base, esto ocurre debido a que el ión fenoxido es estabilizado por resonancia, aquí la carga negativa localizada sobre el oxígeno se deslocaliza en el anillo aromático favoreciendo su formación (ver ecuación 10). De hecho, su presencia es indicativo de que ocurrieron reacciones ácido-base, esto, y la consideración de emplear un pH básico (14) da cuenta que especie ácidas más

fuerdes como los ácidos carboxílicos de baja y alta masa molecular fueron susceptibles a la extracción y formarían parte del extracto.



Como ya se ha mencionado antes, la identificación de las especies con tiempo de retención mayor a 11 minutos no fue posible, a pesar de la optimización de las condiciones de análisis y de los recursos disponibles. La caracterización por GC/MS se considera como una herramienta importante y útil en esta etapa del trabajo, sin embargo, la naturaleza de la muestra y su complejidad no permitieron obtener el máximo provecho de la misma. Probablemente, los compuestos contenidos en el extracto que eluyen a partir de 11 minutos son de naturaleza y estructura similar, siendo mucho de ellos isómeros estructurales, además de poseer una volatilidad baja o nula, dificultando por ende su resolución en el proceso cromatográfico.

Tabla 26. Identificación de algunos compuestos de la fracción de ácidos orgánicos aislada en la mini-planta

Orden de elución	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto	Coincidencia espectral
1	4,58	Fenol	95
2	6,55	2-metil-Fenol	96
3	7,11	3-metil-Fenol	97
4	7,57	2,6-dimetil-Fenol	93
5	8,49	2-etil-Fenol	94
6	8,65	2,4-dimetil-Fenol	96
7	8,69	2,5-dimetil-Fenol	94

8	9,05	4-etil-Fenol	95
9	9,10	3,5-dimetil-Fenol	91
10	9,16	2-etil-5-metil-Fenol	88
11	9,21	2,3-dimetil-Fenol	91
12	9,51	3,4-dimetil-Fenol	95
13	9,56	2,4,6-trimetil-Fenol	88
14	9,71	o-isopropil-Fenol	93
15	10,04	o-propil-Fenol	88
16	10,13	3-etil-5-metil-Fenol	91
17	10,19	2-etil-6-metil-Fenol	92
18	10,28	4-etil-3-metil-Fenol	92
19	10,36	2-etil-4-metil-Fenol	92
20	10,66	4-etil-2-metil-Fenol	83
21	10,74	3,4,5-trimetil-Fenol	91
22	10,82	2,3,6-trimetil-Fenol	90
23	11,20	2-metil-5-isopropil-Fenol	93
24	11,30	3-metil-6-isopropil-Fenol	91
25	11,50	p-secbutil-Fenol	88
26	11,55	3-metil-4-isopropil-Fenol	88
27	11,67	2-metil-6-propil-Fenol	90
28	11,75	o-secbutil-Fenol	86
29	11,99	3-metil-6-propil-Fenol	81
30	12,16	2,5-dietil-Fenol	87

### 5.2.1.7 Análisis DIP/MS

Complementando la caracterización de la fracción ácida aislada en la mini planta, se obtuvo su espectro de masas por ionización química en modo negativo (NCI) con ayuda de una sonda de inserción directa (DIP/MS). Esta forma de análisis permite obtener la distribución de masas moleculares de los componentes presentes en la muestra, que puedan ser volatilizados al aplicar una rampa de

temperaturas (50 a 450 °C) bajo condiciones de alto vacío ( $1 \times 10^{-5}$  Torr). Al emplear NCI es posible detectar sólo los componentes que durante el proceso de ionización en la fuente generen aniones. Esto ocurre particularmente a compuestos orgánicos con presencia de heteroátomos altamente electronegativos como el oxígeno y los halógenos, haciendo el análisis selectivo hacia este tipo de compuestos, eliminando de esta manera interferencias debidas a la presencia de hidrocarburos. El resultado se muestra en la Figura 36.

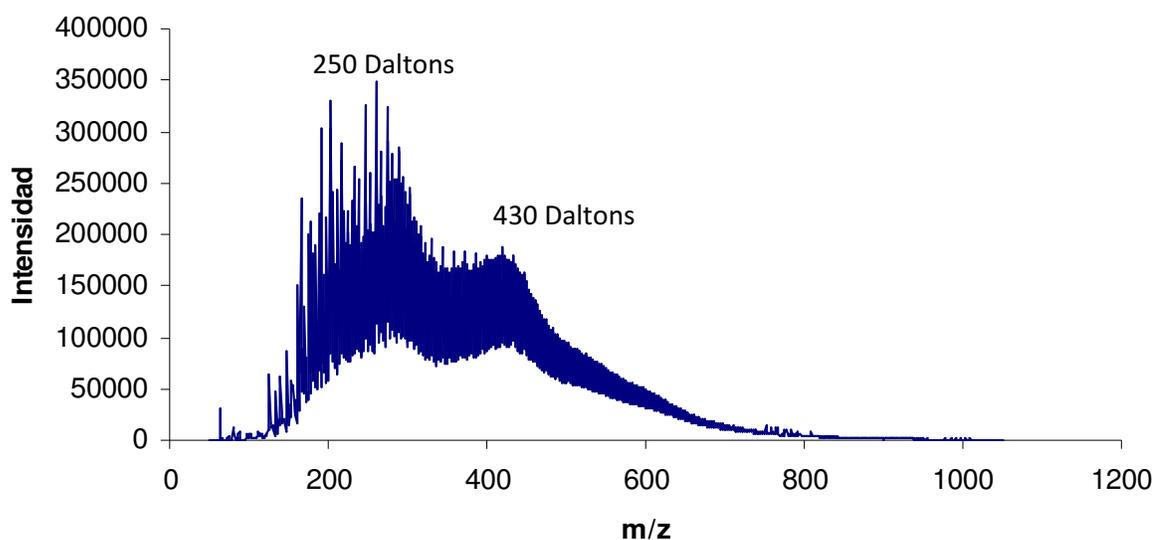


Figura 36. Espectro de masas-Ionización química modo negativo empleando metano como gas de colisión. NCI/DIP/MS del extracto ácido Petrocedño

El análisis DIP/MS permite obtener una distribución de masas moleculares del extracto ácido de forma precisa, puesto que se realiza una medida directa sobre las moléculas que conforman la muestra, sin requerir una calibración previa con patrones de masa molecular conocida. Por otra parte, las moléculas de la muestra son ionizadas *suavemente* previniendo la fragmentación en la estructura molecular para obtener un resultado más ajustado.

Ahora bien, de acuerdo con el resultado el extracto ácido aislado en la mini-planta muestra una distribución de masa bimodal, el primer modo y más abundante está centrado en 250 Daltons, mientras que el segundo está centrado en 430 Daltons. De la distribución bimodal se infiere la presencia que la muestra/extracto está

compuesto de dos grupos de ácidos cuya diferencia principal estriba en sus masas moleculares. El primer modo observado coincide satisfactoriamente con los resultados generados por CET Y DISTSIM.

### 5.2.1.2 Cromatografía líquida de capa fina con detector de ionización a la llama TLC-FID

Como parte de la caracterización del extracto ácido aislado, el resultado del análisis SARA-TLC se interpreta como el contenido porcentual de compuestos en el extracto ácido que interaccionan con la sílice de forma similar a hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Este resultado permitió conocer la naturaleza del extracto y comparar el resultado SARA del extracto ácido aislado con el del producto comercial de referencia Fluka.

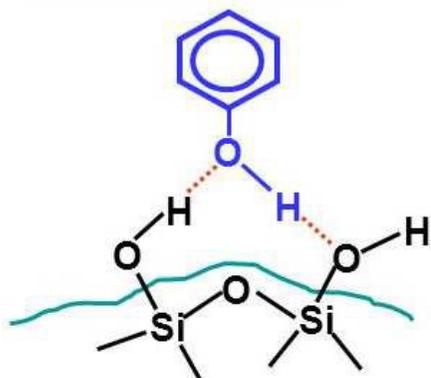
Los resultados del análisis SARA por TLC-FID del extracto ácido Petrocedño, el crudo Petrocedño mezclado con nafta y el crudo Petrocedño extraído se muestran en la Tabla 27.

Tabla 27. Análisis SARA TLC-FID del extracto ácido extraído del crudo Petrocedño y del crudo Petrocedño antes y después de ser extraído

Muestra	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
Extracto crudo Petrocedño	2%±2	78%±2	18%±4	2%±4
Crudo Petrocedño diluido en nafta	11%±2	44%±2	37%±4	8%±4
Crudo Petrocedño extraído	2%±2	46%±2	34%±2	2%±4
Mezcla de AN comercial Fluka	2%±2	98%±2	0%±4	0%±4

Los resultados del análisis SARA-TLC-FID muestran que el extracto ácido está compuesto en su mayoría de hidrocarburos aromáticos (78%), esto cerca de un ochenta por ciento, seguido de compuestos resinosos (18%). El contenido de

compuestos muy polares o de similar comportamiento al de los asfaltenos en el crudo es muy bajo para el extracto, sólo 2% al igual que el porcentaje detectado para compuestos similares a los saturados. De este resultado se puede interpretar que el extracto es de naturaleza aromática con cerca de 20 % de compuestos de polaridad media-alta. Este último porcentaje puede atribuirse a la presencia de compuestos ácidos de mayor polaridad, es decir, con mayor cantidad de heteroátomos electronegativos en su estructura como por ejemplo oxígeno, azufre o nitrógeno que le dan mayor polaridad a estos compuestos: diácidos, ácidos carboxílicos con sustituciones de azufre o nitrógeno o compuestos ácidos no carboxílicos polares como fenoles, compuestos azufrados, tioles, etcétera, que interaccionan con la sílice en mayor proporción que los compuestos de menor polaridad o con menos heteroátomos electronegativos en su estructura. Un ejemplo del fenol interaccionando con la sílice se muestra a continuación:

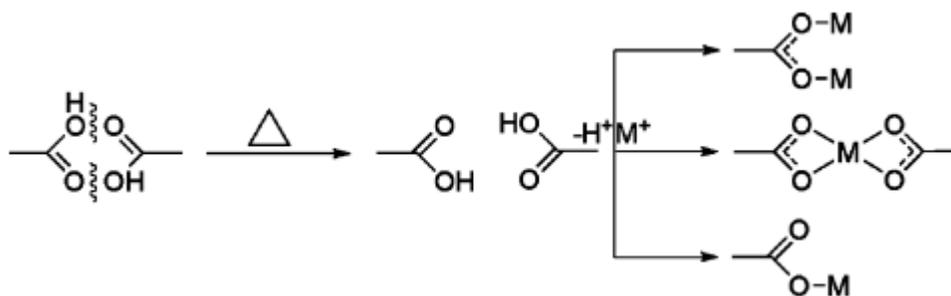


Por otro lado, el análisis SARA-TLC se llevó a cabo sobre la mezcla de ácidos nafténicos comercial marca Fluka, el resultado obtenido mostró que el 99 por ciento de esta muestra se comporta o está compuesta por especies aromáticas. Si se toma al ácido comercial como referencia, el análisis SARA-TLC sirve como medio para determinar *grosso modo* la pureza de la fracción, obteniéndose que cerca del 80% del extracto ácido aislado del crudo Petrocedoño puede estar compuesto de ácidos carboxílicos.

### **5.3 EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL HIERRO EN LA FRACCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS AISLADA DE UN CRUDO ÁCIDO VENEZOLANO Y LA DE UNA MEZCLA DE ÁCIDOS NAFTENICOS COMERCIAL DE REFERENCIA A TRAVÉS DE LA PRUEBA DEL POLVO DE HIERRO**

La prueba de Polvo de Hierro para determinar el potencial corrosivo de un fluido surge a finales de los años noventa. Para el momento en que este método se desarrolló en PDVSA Intevep se tenía como objetivo principal evaluar casos de corrosión por ácidos nafténicos anómalos, es decir, donde la muestra de aceite o crudo que contenía altos valores de TAN, exhibía menos corrosividad que otras con valores mucho más bajos; o donde se observaba una corrosividad completamente distinta a pesar de tener un TAN similar<sup>47-48</sup>.

El estudio de la reacción entre ácidos carboxílicos y el polvo de hierro ha contribuido a un mejor entendimiento del proceso de corrosión por ácidos nafténicos desde hace varios años, por ejemplo, un estudio de esta reacción se presenta en un trabajo publicado por Yépez y colaboradores en el año 2007. En este trabajo, se llevaron a cabo reacciones entre patrones de ácidos carboxílicos desde 50 hasta 200 g/mol y polvo de hierro de alta pureza a varias temperaturas, en este caso patrones de ácidos carboxílicos lineales fueron disueltos en aceite mineral. Los autores observaron que la máxima cantidad de carboxilato de hierro se forma entre 250 y 300 °C, es decir, que a esta temperatura la reacción se ve favorecida y/o alcanza su mayor rendimiento<sup>73</sup>. El efecto de la temperatura en esta reacción es un tema que ha sido abordado con amplitud y de acuerdo a lo reportado hasta ahora a partir de 200°C los dímeros de ácidos carboxílicos rompen el puente de hidrógeno que los mantiene unidos y es allí donde cada monómero está dispuesto al ataque corrosivo a temperaturas entre 300 y 350°C la reacción tiene su máximo. La reacción inicial y un mecanismo probable en donde se forman varios productos solubles de la reacción entre los AC y el metal se reporta en el trabajo publicado por Rajashree y colaboradores en el 2013<sup>89</sup> y se muestra a continuación:



De manera que en este trabajo se realizaron pruebas de polvo de hierro, empleando el extracto ácido aislado del crudo Petrocedeño a tres concentraciones distintas en aceite mineral, a 300°C y bajo condiciones de repetibilidad. De la misma manera y con fines comparativos se llevó a cabo la prueba usando el ácido nafténico comercial y ambos resultados se representan en la Figura 37.

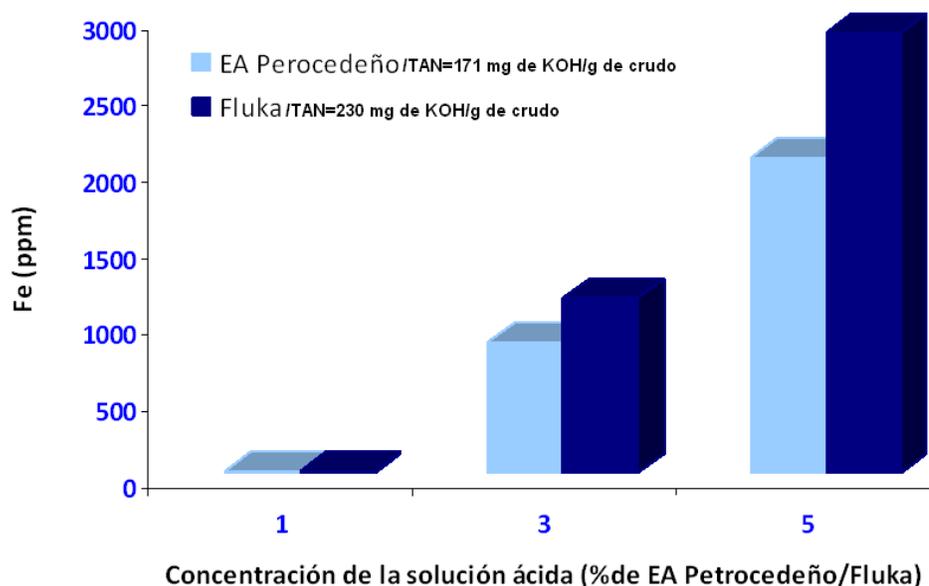


Figura 37. Contenido de Fe disuelto por el extracto ácido del crudo Petrocedeño y el AN comercial Fluka en las pruebas de polvo de hierro a diferentes concentraciones de la solución ácida

Cuando se observa la Figura 37, gráficamente se evidencia el aumento de la cantidad de hierro disuelto con el incremento de la concentración del extracto

ácido o del AN comercial Fluka en la muestra, lo que quiere decir que la corrosividad o potencial corrosivo de estos fluidos tienen una alta dependencia de la concentración. Se tiene además que el producto comercial Fluka disuelve mayor cantidad de hierro que el extracto ácido asilado del crudo Petrocedeno, lo cual concuerda con la diferencia del valor TAN entre el extracto ácido Petrocedeno y el producto comercial.

## **5.4 EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL HIERRO EN LA FRACCIÓN ÁCIDA AISLADA DE DIFERENTES CRUDOS VENEZOLANOS A TRAVÉS DE LA PRUEBA DE SOLUBILIDAD DE HIERRO**

### **5.4.1 Caracterización fisicoquímica de los crudos ácidos**

Determinar si la estructura molecular de los ácidos orgánicos que participan en la CAN influye de manera importante o no, tiene como finalidad aportar información que contribuya a la comprensión de varios aspectos que hoy a más de 70 años de haber identificado este fenómeno no están claros para la industria. Desde hace más de 20 años la información sobre este punto en particular permanece en el mismo nivel; es decir, se cuenta con información muy limitada sobre la caracterización de los ácidos presentes en el crudo (grupo o tipos) y de la influencia que la estructura molecular tiene sobre su corrosividad. Existen numerosos estudios que sugieren que estas especies pueden variar en tipo (lineales, monocíclicos, entre otros) y distribución en diferentes crudos, y que esta diferencia puede causar variaciones en su potencial corrosivo<sup>2</sup>. Diferencias de tipo estructural que pueden influir, impedir, favorecer, entre otros la de corrosión nafténica, por ejemplo el efecto estérico sobre el grupo carboxílico y el tamaño de la molécula que ataca al metal son parámetros estructurales que mencionan algunos autores en trabajos relacionados al entendimiento de esta reacción. Un ejemplo que muestra la influencia de parámetros como la masa se presenta en el trabajo reportado por Yépez y colaboradores, quienes muestra una representación gráfica de la constante de acidez de ácidos carboxílicos lineales desde C2 hasta C18, allí se observa como la acidez decrece con la masa<sup>73</sup>.

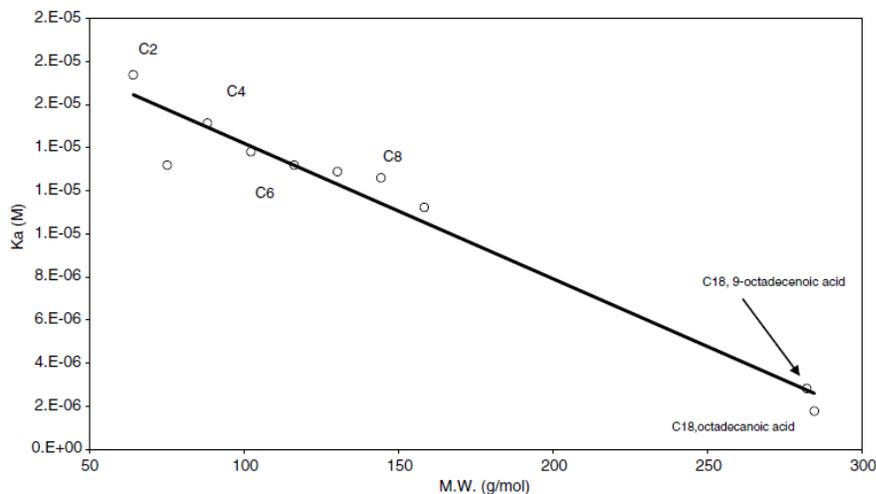


Figura 38. Constante de disociación ácida  $K_a$  en función del Mw de ácidos carboxílicos lineales<sup>73</sup>

En este sentido, para determinar si existen diferencias estructurales entre ácidos provenientes de diferentes crudos venezolanos, con diferente valor TAN y potencial corrosivo se trataron dos crudos venezolanos adicionales: Crudo Boscán y Lagotreco, adicionalmente, una mezcla de interés actualmente para la industria petrolera nacional: Merey 14. Estas muestras tienen diferente gravedad API, valor TAN y contenido de azufre, de estos se extrajo la fracción de ácidos orgánicos y se llevó a cabo su caracterización siguiendo la misma secuencia realizada para el crudo y extracto ácido Petrocedño, con el objetivo de comparar la caracterización realizada y correlacionar los resultados obtenidos con las pruebas de solubilidad de hierro.

Con este planteamiento en mente, se muestra como punto de partida una caracterización fisicoquímica básica de los crudos estudiados en el presente trabajo, esto fue necesario para cubrir con el objetivo planteado que contempló obtener los extractos ácidos de crudos con diferente grado de acidez (baja, mediana y alta) y con características fisicoquímicas variadas que permitieran obtener correlaciones importantes para el desarrollo de este trabajo. Se determinó entonces para cada uno de los crudos su Gravedad API, composición SARA, valor TAN, TBN y contenido de azufre, el resultado se representa gráficamente en la Figura 46.

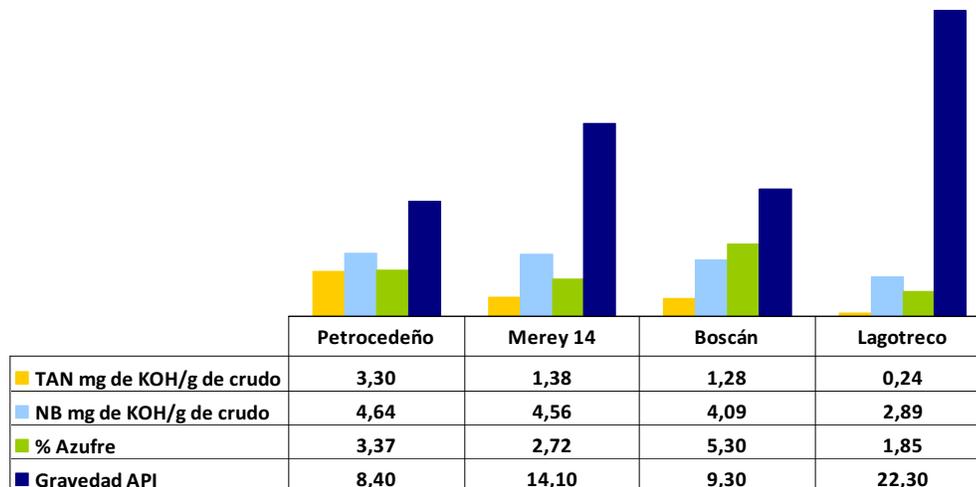


Figura 38. TAN, TBN, % de azufre y gravedad API de los crudos Petrocedeño, Merrey 14, Boscán y Lagotreco

Los crudos seleccionados tienen un rango amplio de acidez que va desde 3,3 mg de KOH/g de crudo para el crudo Petrocedeño hasta 0,23 mg de KOH/g de crudo para el crudo Lagotreco. Estos valores clasifican a los crudos seleccionados, a excepción de Lagotreco, como ácidos y corrosivos en diferentes grados. En la Tabla 28 se encuentra la clasificación de estos crudos por su potencial corrosivo con base en su Número Ácido y mediante el método FeNCOR®.

Tabla 28. Clasificación de los crudos Petrocedeño, Merrey 14, Boscán y Lagotreco por su potencial corrosivo de acuerdo el valor TAN y el método FeNCOR®<sup>47</sup>

Crudo	TAN	FeNCOR
<b>Petrocedeño</b>	Muy corrosivo (2,5<TAN<4)	Muy corrosivo (180 ppm de Fe)
<b>Merrey 14</b>	Corrosivo (0,5<TAN<2,5)	Moderadamente corrosivo (40 ppm de Fe)
<b>Boscán</b>	Moderadamente corrosivo (0,3<TAN<0,5)	Corrosivo (95 ppm de Fe)
<b>Lagotreco</b>	Moderadamente corrosivo (0,3<TAN<0,5)	Levemente corrosivo (25 ppm de Fe)

Como se puede observar en la Tabla 28, la clasificación asignada a 3 de los 4 crudos difiere dependiendo del criterio utilizado. FeNCOR® emplea la prueba del polvo de hierro a diferentes temperaturas para determinar la corrosividad del fluido en cuanto al TAN, la clasificación por lo general se realiza comparando con crudos de baja acidez (Brent) y no existe un registro o estudio sistemático formal para establecer la corrosividad de un crudo a partir de 0,5 mg de KOH/g de crudo. Los valores de la Tabla 28 que clasifican a los crudos por su corrosividad están basados en valores TAN provenientes de experiencias registradas en la industria petrolera y la tabla que lo reporta se encuentra como Anexo 3 en este trabajo.

En cuanto a la gravedad API, por lo general los crudos pesados y extrapesados están identificados como crudos ácidos, lo que hace que sean considerados crudos de oportunidad y/o de baja calidad porque generan diferentes problemas durante su procesamiento<sup>23</sup>, sin embargo, no está establecido hasta ahora si existe una relación directa de la gravedad API y las especies ácidas presentes en el crudo. Algunos trabajos relacionados muestran que estructuras ácidas pueden estar contenidas en la fracciones asfálticas y resínicas<sup>3</sup> con un rol fundamental como surfactantes naturales<sup>35</sup> lo cual explicaría su mayor concentración en crudos pesados y extra-pesados. No obstante, su presencia también ha sido reportada en crudos medianos y livianos<sup>39</sup>. Los crudos seleccionados en este trabajo varían en cuanto a gravedad API, se escogieron crudos extra-pesados y pesados, así como también medianos y livianos, esto tuvo que ver con la idea de identificar las posibles diferencias entre las especies ácidas contenidas en crudos de diferente gravedad API y valor TAN. Adicionalmente, se tiene el caso específico del crudo Merey 14, el cual es producto de la mezcla de varios crudos del oriente del país, la acidez final de esta mezcla depende a su vez de la acidez de los crudos originales que la componen. En la actualidad, para preparar este tipo de mezclas y garantizar que el producto final tenga un valor de Número Ácido que pueda ser procesado en las refinerías se toma en cuenta el valor de los crudos originales que conformarán la mezcla, pero no, índices de acidez que reflejen la fuerza ácida en términos de estructura de estas especies ácidas que conforman a los crudos a

mezclar. Parte de los objetivos planteados incluyen que factores estructurales sean tomados en cuenta al preparar las mezclas para producir crudos sintéticos.

Volviendo al gráfico de la Figura 38, es bien conocido que el contenido de azufre en el crudo juega un papel importante en la CAN, por lo que es importante resaltar de una forma simplificada que el azufre reduce o impide en cierta medida la ocurrencia de la CAN<sup>12</sup>. No es objetivo de este trabajo evaluar el efecto de otros factores que intervienen en el proceso, se estudiará la influencia de parámetros estructurales de los AN de forma aislada.

Continuando con la caracterización fisicoquímica de los crudos evaluados se muestra en la Tabla 29 su composición SARA. Por su naturaleza, los crudos seleccionados varían en proporción SARA de forma cónsona con su gravedad API. Los crudos con alto contenido de aromáticos son Petrocedeño (API= 8,4) y Boscán (API= 9,30), con alto contenido de saturados se tiene al crudos Lagotreco (22,30) y con un alto contenido de resinas a la mezcla Merrey 14 (API=14,10). De manera que la composición porcentual de las fracciones confirma una vez más que los crudos seleccionados son diferentes entre si, lo cual, puede más tarde relacionarse al contenido y tipo (alta aromaticidad) de ácidos en cada o uno de ellos.

Tabla 29. Composición SARA de los crudos Petrocedeño, Merrey 14, Boscán y Lagotreco

<b>Crudo</b>	<b>% Saturados</b>	<b>% Aromáticos</b>	<b>%Resinas</b>	<b>% Asfaltenos</b>
Petrocedeño	9±2	48±2	34±6	10±4
Boscán	7±2	47±2	33±6	13±4
Merrey 14	18±2	28±2	44±6	10±4
Lagotreco	27±2	33±2	34±6	6±4

En este punto es importante recordar que el extracto ácido del crudo Petrocedeño aislado durante la etapa de escalamiento tiene un carácter aromático de acuerdo al análisis SARA-TLC realizado (ver Tabla 27). En este sentido, esta

caracterización permitirá detectar si existe una relación entre la aromaticidad de un crudo y su acidez.

#### 5.4.2 Caracterización de los extractos ácidos aislados de los crudos Boscán, Mery 14, Lagotreco

El procedimiento de extracción L-L se llevó a cabo sobre los crudos seccionados: Boscán, Lagotreco, y la mezcla Mery 14; la caracterización de los extractos se muestra y discute en la presente sección. En primer lugar, se llevó a cabo en análisis por espectroscopia infrarroja, tal y como realizó con el crudo Petrocedeño. En los espectros se observan las bandas características típicas de los ácidos para cada uno de los extractos obtenidos y el perfil espectral coincidente con el del producto comercial Fluka, que ha servido de referencia, lo cual confirma la presencia de ácidos en el extracto a evaluar. En la Figura 39 se muestran los resultados de este análisis para cada crudo y se anexa de forma comparativa los resultados correspondientes al crudo Petrocedeño.

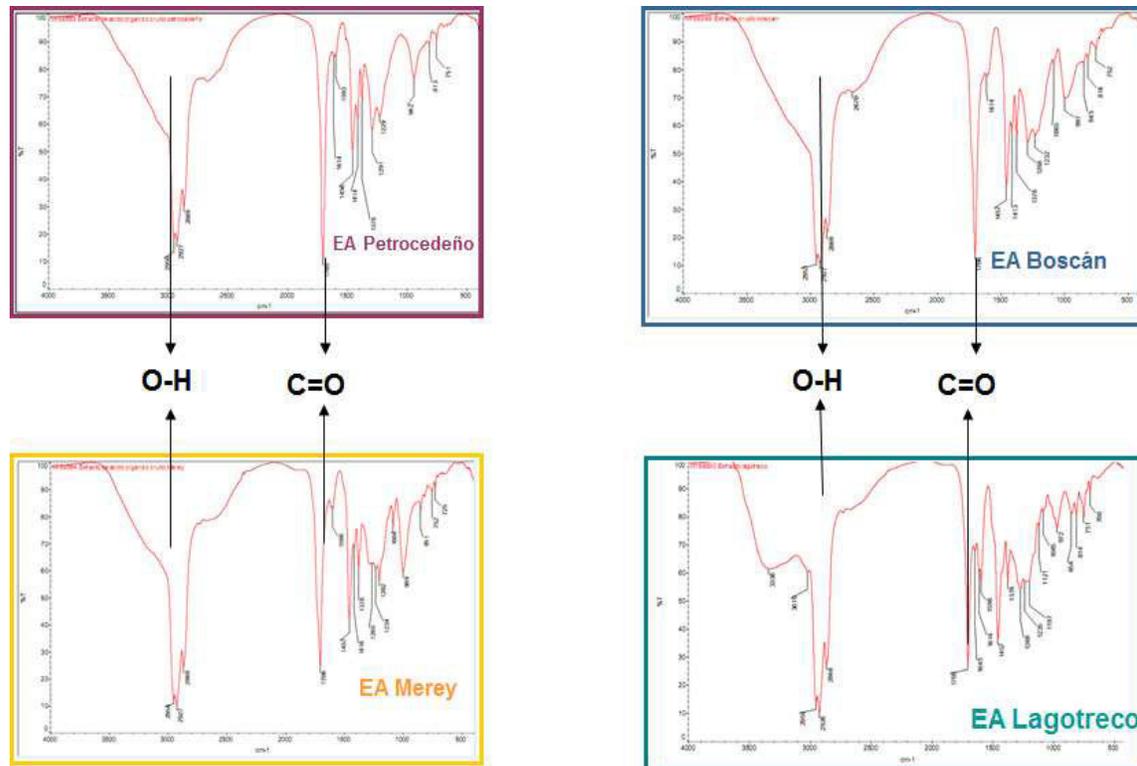


Figura 39. Espectro infrarrojo de los extractos ácidos obtenidos por extracción L-L de los crudos Boscán, Lagotreco y Merey 14, se incluye Petrocedeño. Seguidamente, se determinó el valor TAN para cada uno de los extractos ácidos aislados de los crudos seleccionados empleando para ello la ASTM D664, esto, de la misma manera que se llevó a cabo para el crudo Petrocedeño. En la Figura 40 se representan gráficamente los valores obtenidos y se incluyen los correspondientes a Petrocedeño y al producto ácido comercial Fluka con el objetivo de comparar los resultados obtenidos.

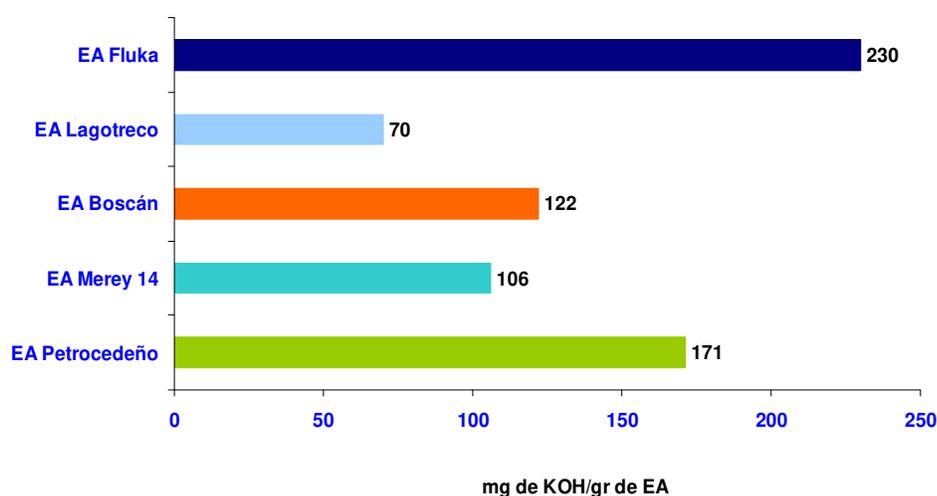


Figura 40. Valor TAN de los crudos: Petrocedeño, Boscán, Lagotreco y la mezcla Merey 14

La medición directa del Número Ácido Total en los extractos extraídos determina la acidez de las fracciones aisladas, es decir, determina la concentración de especies ácidas presentes en el extracto y que son susceptibles a intervenir en la CAN. Una medida como esta, que busca cuantificar sólo a las especies propensas a generar corrosión nafténica ya ha sido expuesta a la comunidad científica y petrolera, ejecutando para ello diferentes procedimientos, como por ejemplo:

1. NAT ó Número ácido total: Empleando la ASTM D 664 luego de haber removido del crudo los ácidos mediante cromatografía líquida<sup>64</sup>.
2. NAN ó Número ácido nafténico: Resulta del análisis por FTIR de la fracción ácida extraída del crudo, el porcentaje de fracción en masa obtenido por

espectroscopía Infrarroja se convierte en número ácido asumiendo que la masa molar promedio en peso del crudo es 250 g/mol<sup>75</sup>.

De manera que extraer la fracción ácida del crudo y medir el TAN sobre la misma, tal y como se ha realizado en este trabajo representa una forma de determinar la acidez del crudo debida a los ácidos orgánicos presentes. Esta medición resulta más específica y más precisa que la aceptada actualmente, el valor TAN sobre el crudo completo, para reflejar el comportamiento de un crudo determinado sobre la CAN. De acuerdo a la Figura 48 la acidez de los extractos ácidos evaluado mantiene el siguiente orden:

**Fluka > Petrocedeño > Boscán > Merrey > Lagotreco**

Es importante resaltar que los extractos no estarían constituidos en su totalidad por ácidos carboxílicos y/o nafténicos, sino que también pueden contener especies azufradas, fenólicas, entre otras que contribuyen al valor de acidez, pero que no participan en la CAN.

En relación al contenido de ácidos nafténicos o la calidad de los extracto en cuanto su composición de ácidos nafténicos/carboxílicos debe decirse que su determinación es compleja. Desde el inicio, durante la etapa de selección de la metodología de extracción las herramientas disponibles como por ejemplo el análisis GC/MS no permitieron la resolución e identificación completa de sus componentes por las razones antes expuestas. En el caso del extracto aislado en la mini-planta se identificaron mediante GC/MS un importante contenido de compuestos fenólicos, que si bien no son ácidos carboxílicos permitieron confirmar la capacidad de extracción ácida y dieron cuenta de que cada extracto aislado a través de la metodología de extracción L-L empleada contendría fenoles de estar en la composición del crudo inicial.

Otra alternativa para evaluar de forma indirecta el contenido y tipo de ácidos carboxílicos presentes en los extractos que surgió durante la caracterización al utilizar al producto comercial Fluka, fue el uso del análisis SARA-TLC. Comparar la distribución de las fracciones SARA del ácido comercial de referencia y la de los

extractos ácidos de los crudos proporcionó una estimación de su contenido porcentual y de la naturaleza de los ácidos presentes en él.

En este sentido, se planteó analizar a las fracciones ácidas por el método cromatográfico SARA-TLC y de esta manera tomar información sobre la distribución de los hidrocarburos en las fracciones aisladas y compararlas con la muestra de referencia. El resultado se observa en la Figura 41.

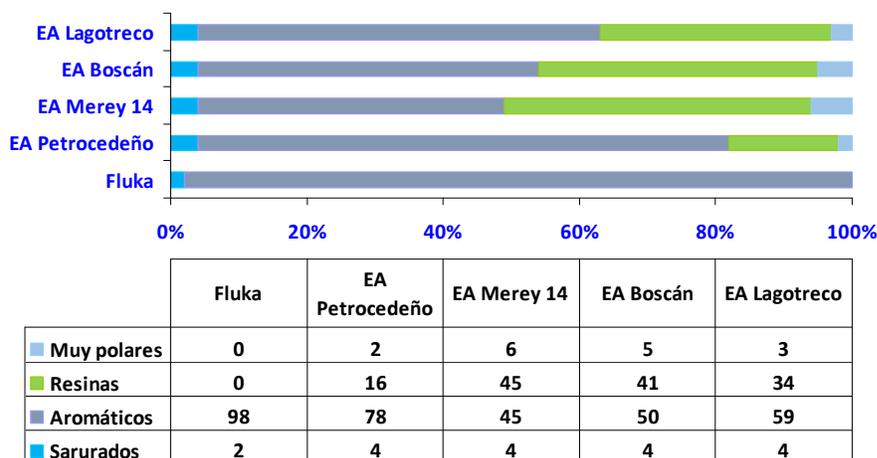


Figura 41. Análisis SARA-TLC de los EA del crudo Petrocedaño, Boscán, Merey 14, Lagotreco y el producto comercial Fluka

En los resultados obtenidos mediante el análisis SARA-TLC se observa que la naturaleza o la composición del producto comercial de referencia Fluka, es aromática, esto puede decirse cuando el 98% de la muestra analizada se comporta como la fracción aromática de un crudo cuando interacciona con la fase estacionaria empleada típicamente en el método. En promedio cerca del 60% de la composición de los extractos aislados resultó aromática. Por su parte, el porcentaje de compuestos saturados se encuentra dentro de la incertidumbre del método ( $U \pm 4$ ) por lo que su porcentaje puede desprejarse, lo mismo ocurre, para la fracción asfáltica ( $U \pm 6$ ). Entonces, la fracción resínica completa el porcentaje faltante, que salvo para el EA Petrocedaño en promedio se acerca al 40% de la composición total. Es decir, que los extractos están conformados por compuestos básicamente de naturaleza aromática (promedio 58%) y resínica (promedio 34%) como puede observarse en estos resultados.

Ahora bien, si se compara el resultado de los extractos ácidos aislados en la mini-planta con el de la muestra de referencia Fluka (98% de aromáticos) puede interpretarse que cerca del 60% (porcentaje promedio de aromáticos en los EA) de los extractos aislados está conformado por aromáticos o ácidos carboxílicos de naturaleza similar a los que conforman a la muestra comercial (ya que se comportaron de forma similar en la fase estacionaria empleada) y la fracción con carácter resínico en los extractos puede estar conformada por ácidos carboxílicos que no están presentes el producto comercial de referencia Fluka (razón por la cual esta muestra no mostró fracción resínica) y por otras especies ácidas no carboxílicas que tienen un carácter polar aún mayor.

Cada etapa de caracterización realizada hasta ahora ha brindado información sobre la composición química del extracto, específicamente confirmando su naturaleza ácida y principalmente la presencia de ácidos carboxílicos, lo cual era necesario para continuar con las etapas subsiguientes, en las cuales el objetivo principal ahora se enfocaba en obtener la información estructural de estas especies. De manera que se llevaron a cabo análisis disponibles orientados a determinar parámetros que suministraban información estructural del extracto.

En este sentido, se realizó el análisis por Destilación Simulada sobre los extractos aislados de los crudos Petrocedeno y su HVGO (por sus siglas en inglés, Heavy Vacuum Gas Oil. Ver Anexo 4), del crudo Boscán, Merey 14 y Lagoteco, esto, de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 4.4.4 de la Parte Experimental. El objetivo de este análisis era identificar el rango de ebullición de cada uno de los extractos y conocer la distribución de compuestos por número de carbonos en dicho rango como parte de su caracterización. Adicionalmente, el resultado de la DISTSIM de los extractos se superpuso sobre la DISTSIM de los crudos respectivos para de esta manera establecer el rango de temperatura de ebullición en el cual se encuentran los ácidos extraídos respecto del crudo completo. Así, en la Figura 50 se muestra el resultado y la superposición, en cada figura se representa en colores el resultado de la DISTSIM del extracto y específicamente color negro las correspondientes al crudo.

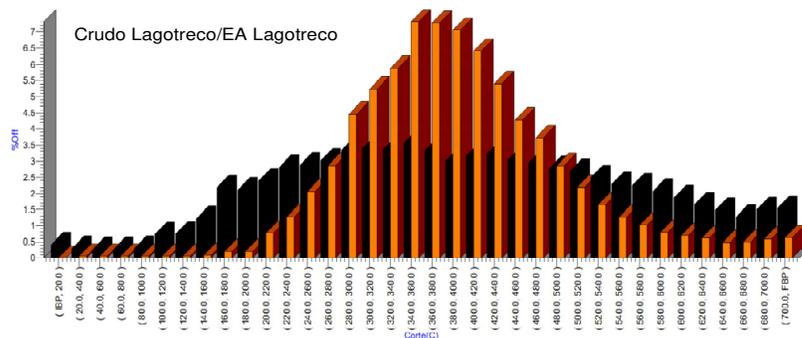
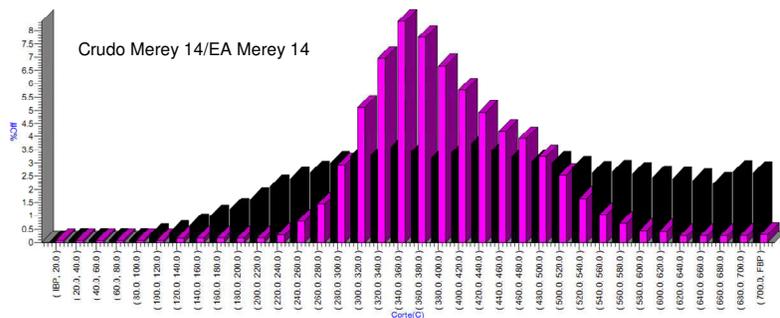
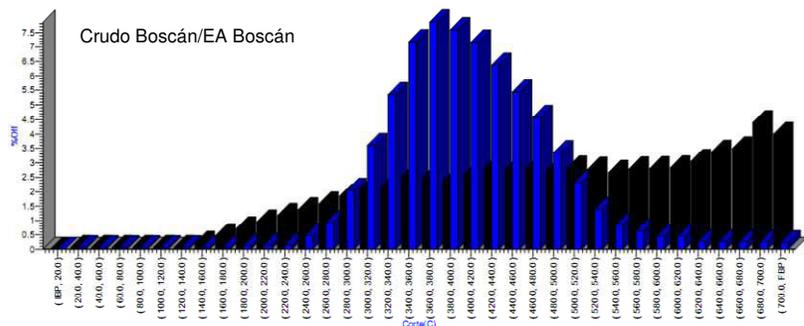
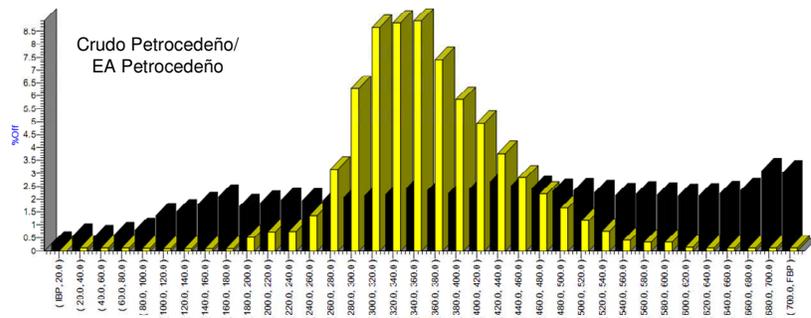


Figura 42. Destilación simulada de los extractos ácidos aislados del crudo Petrocedaño, del crudo Boscán, Mery 14 y Lagotreco superpuestos sobre la DS de los crudos respectivos

Los ácidos carboxílicos de cada extracto ácido están presentes en todo el rango de temperaturas de ebullición de los crudos de los cuales fueron extraídos, tal y como se observa en los resultados. Sin embargo, estas especies se encuentran especialmente concentradas en rangos específicos de temperatura que van a depender en buena medida de la masa de estas especies, entre otros factores<sup>15,39</sup>.

Este resultado tiene un impacto importante no sólo en el estudio de la influencia de la estructura de los ácidos carboxílicos en el proceso de CAN, sino que puede ser empleado como herramienta para predecir el rango de temperatura en el cual el procesamiento de un crudo o fluido puede ser afectado por CAN. De hecho, Phiel y colaboradores en su trabajo titulado “Naphtenic acid corrosion in crude distillation units” en español “Corrosión nafténica en unidades de destilación de crudo” sugieren explícitamente que conocer los verdaderos puntos de ebullición de los ácidos nafténicos (TBP, por sus siglas en inglés The True Boilong Point) haría más fácil predecir en qué parte de la planta se alcanzarán las concentraciones más altas de ácidos y en ellas el fluido pudiera causar corrosión<sup>9</sup>.

Si se observan en detalle los resultados, todos los extractos a excepción del EA del HVGO del crudo Petrocedeño se distribuyen alrededor de 300°C, esto coincide con lo que es bien conocido ya, es ésta la temperatura típica promedio a la cual ocurre la CAN. Esto último, tiene que ver con que a esta temperatura la mayoría de las especies ácidas que están presentes en el crudo ebullean y crean puntos de condensación ácidos en las líneas de procesamiento que dan lugar a la corrosión, entre otras razones<sup>15</sup>.

Esta permanencia de las especies ácidas en el extracto y por ende en el crudo depende de la estabilidad térmica de cada una de ellas y en promedio, al mismo tiempo que de su distribución de masas, puesto que el punto de ebullición depende entre otros factores de las fuerzas intermoleculares y del tamaño de las moléculas<sup>78</sup>. En el Anexo 4 se muestra el resultado ampliado de la DISTSIM de cada uno de los extractos.

De acuerdo con los resultados obtenidos por DISTSIM la distribución y sobretodo la concentración de especies ácidas alrededor de 300°C varía para cada crudo, esto puede implicar que el comportamiento corrosivo de cada crudo puede variar y en consecuencia afectar diferentes etapas durante su procesamiento. Por ejemplo, si se toma el rango de temperatura en donde cada extracto concentran la mayor cantidad de especies ácidas se tiene que:

EA Petrocedeño 260-500 °C

EA HVGO 340-500 °C

EA Boscán 320-500 °C

EA Lagotrecó 260-520 °C

EA Merrey 14 300-500 °C

De acuerdo a los resultados obtenidos, son los extractos ácidos de los crudos Petrocedeño y Lagotrecó los que contienen el rango más amplio de temperaturas en donde se concentran la mayor cantidad de especies ácidas y que de hecho cubre todo el rango en donde se intensifica el proceso. Tal y como se menciona anteriormente, esto implica que la probabilidad de que la corrosión ocurra en varias etapas a lo largo del procesamiento para estos crudos incrementa, sobre todo, si la concentración de ácidos es mayor a temperaturas por debajo de los 350°C, puesto que a temperaturas superiores procesos de descomposición de estos ácidos pueden ocurrir.

Para el caso de los extractos del crudo Boscán y Merrey 14 la mayor cantidad de especies ácidas se encuentra distribuída en un rango de ebullición similar que va de 300 a 500°C aproximadamente. Para el caso del producto comercial Fluka la mayor cantidad de especies se encuentra concentrada entre los 200 y 425 °C, de acuerdo al resultado de su DISTSIM este producto tendría alto potencial corrosivo según lo discutido hasta ahora, otros factores que pueden influir en el punto de ebullición como la distribución de masa se discute más adelante. La destilación simulada del producto comercial Fluka se muestra en la siguiente figura:

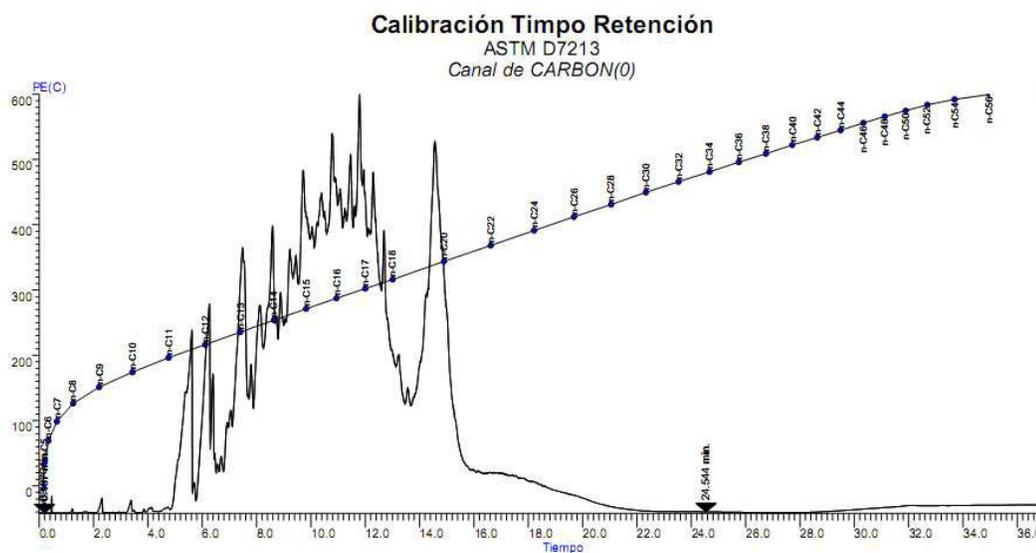


Figura 43. Destilación Simulada del producto comercial Fluka (mezcla de ácidos nafténicos extraídos de crudo)

La estabilidad térmica de las especies ácidas es evidentemente necesaria para que ocurra la CAN. Cuando un crudo contiene especies ácidas en un amplio rango de temperaturas puede representar problemas de corrosión en varias etapas del proceso, sin embargo, otros factores como la fuerza ácida y la concentración de estos ácidos y su distribución en el crudo deben converger para que esta ocurra.

Hasta este punto se ha señalado que la distribución de masas moleculares influye sobre el punto de ebullición y sobre la fuerza ácida de un ácido carboxílico. En función de esto, se llevó a cabo el análisis DIP-MS sobre cada uno de los extractos aislados y se observó como se distribuyen las masas moleculares de los diferentes compuestos que los conforman.

En la Figura 44 se observa el resultado del análisis por DIP/MS para cada uno de los extractos, incluyendo el resultado del análisis para el extracto del corte HVGO del crudo Petrocedño, el cual se llevó a cabo con la finalidad de comparar entre la fracción extraída del crudo completo y su HVGO (TAN 5,35 mg de KOH/g de crudo). Este corte concentra una mayor cantidad de ácidos y son las líneas donde se procesa las que registran CAN con mayor frecuencia<sup>24</sup>. De igual forma, la

distribución de masas de los crudos Boscán, Lagotreco, y la mezcla Merrey 14 se aprecia en la Figura 44A y 44B.

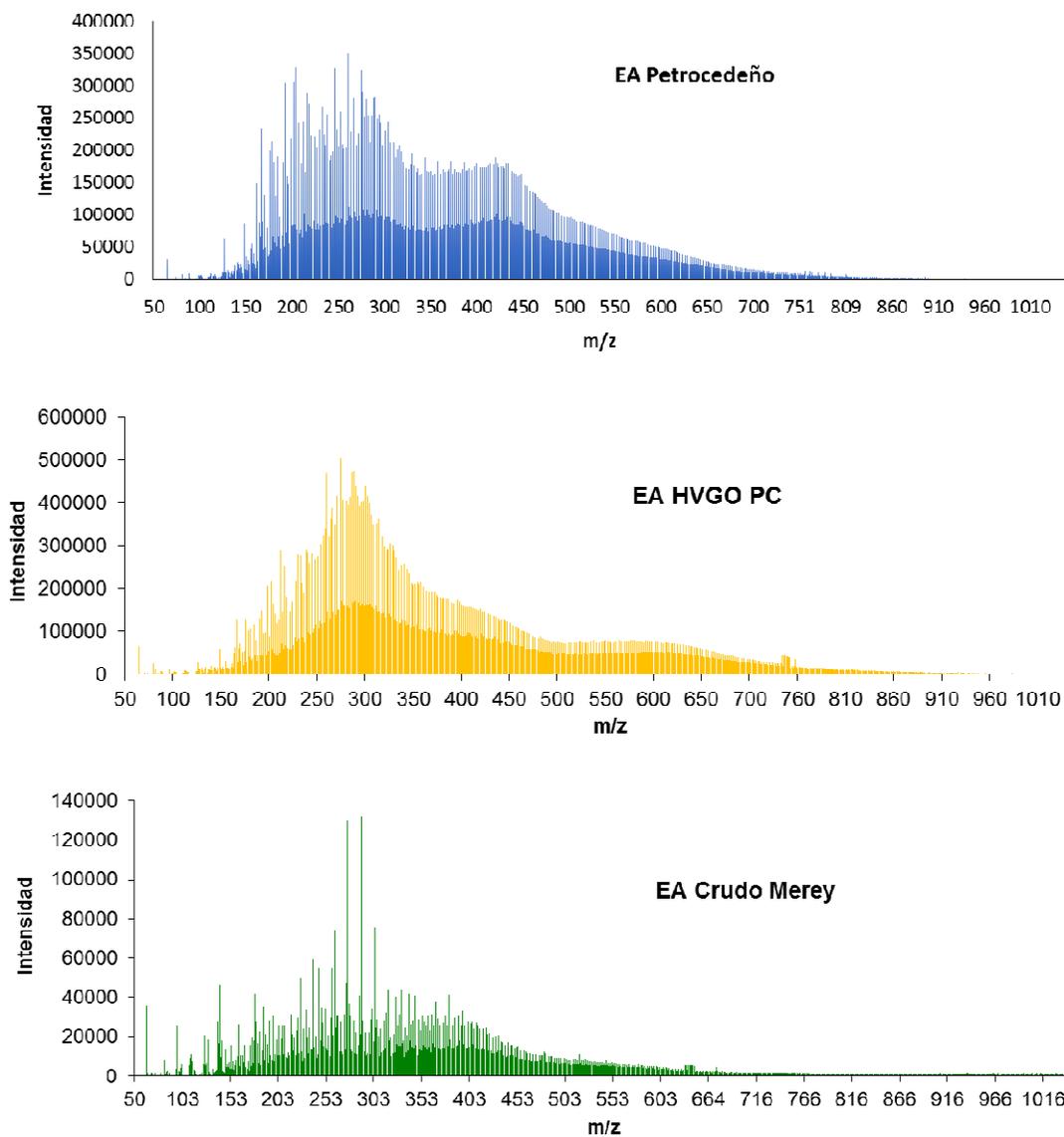


Figura 44A. Distribución de masas obtenida por DIP-MS de los extractos ácidos del crudo Petrocedeño, su HVGO y la mezcla Merrey 14

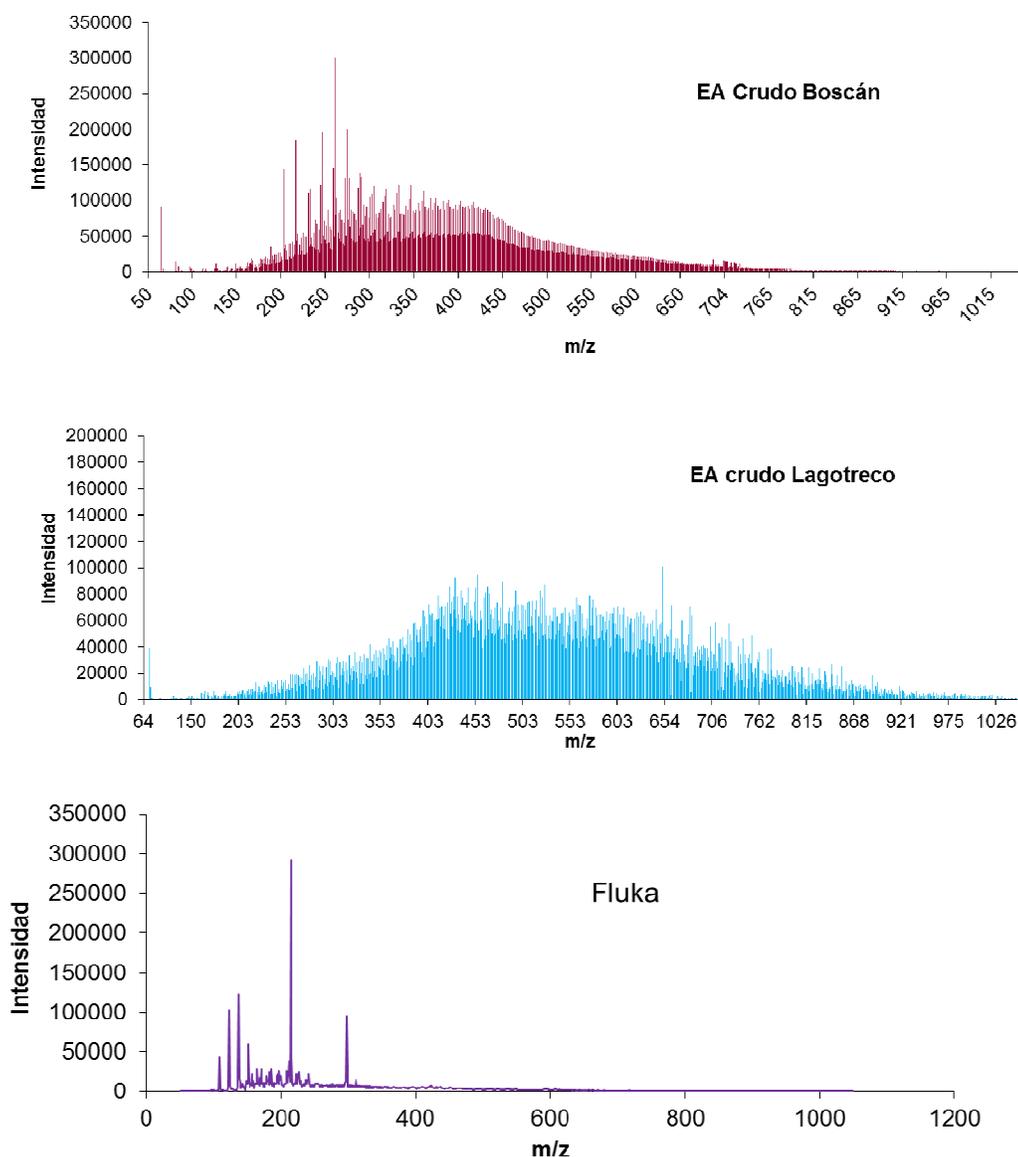


Figura 44B. Distribución de masas obtenida por DIP-MS de los extractos ácidos del crudo Boscán, Lagotreco y el producto comercial Fluka

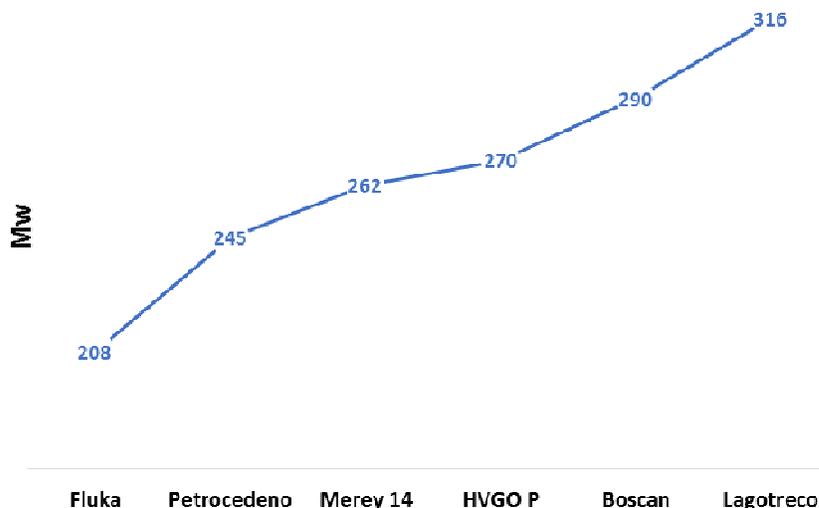
De los perfiles de masas moleculares obtenidos puede inferirse que el crudo Lagotreco contiene ácidos nafténicos con un rango composicional (masa molecular) muy regular y continuo con masas molares que llegan al orden de los 1000 Daltons (es posible hacer la equivalencia entre la relación m/z y Daltons partiendo de la premisa de que la ionización generó especies monocargadas), y donde no se destaca ningún máximo de intensidad. Seguidamente se tiene el perfil de los EA de los crudos Boscán y Merey 14, los cuales cuentan con una

distribución de ácidos carboxílicos igualmente regular pero con un rango más estrecho que el del EA Lagotreco, que no sobrepasa los 750 Daltons. Sin embargo, ambos crudos cuentan con un conjunto de ácidos que pueden ser vistos como una serie de picos espectrales entre 250 y 300 Daltons que destacan sobre el resto de los componentes. En el caso del EA del crudo Petrocedaño se observa un conjunto de picos de baja masa molar que tienen una importancia mucho mayor, ya que, lleva a la distribución de masa moleculares de un perfil bimodal a uno trimodal, separándose en tres modos centrados en los 200, 280 y 450 Daltons. En el EA del corte HVGO del mismo crudo, el modo predominante es el centrado en 280 Daltons, lo cual es lógico dado el rango de puntos de ebullición de este corte de destilación en particular. Finalmente, el espectro de masas de la mezcla de ácidos nafténicos comercial Fluka es menos complejo que el de los extractos aislados de los crudos y muestra abundancia de un conjunto de picos a bajas masas moleculares, menores a 200 Daltons, adicionalmente cuenta con picos espectrales a 220 y 350 Daltons aproximadamente.

Ahora bien, como ya se ha mencionado antes las estructuras o grupo de estructuras de menor masa molar serán las más activas al participar en la reacción de CAN, esto, en vista de que factores como el impedimento estérico y la acidez, se ven favorecidos provocando que la reacción ocurra. De manera que tomando todo esto en cuenta y de acuerdo con los resultados obtenidos, el orden de acidez en función a la distribución de masas es el siguiente:

**Fluka>> Petrocedaño≈ HVGO> Merrey14≥ Boscán>> Lagotreco**

Para complementar los resultados relacionados a la medición del tamaño y distribución de masas de los compuestos que conforman los extractos ácidos, se llevó a cabo el análisis por cromatografía de exclusión por tamaño, todo esto de acuerdo a lo descrito en la parte experimental de la sección 4.4.3. El cromatograma de cada extracto se muestra en el Anexo 5, y el resultado obtenido para masa molar promedio en peso para cada extracto (Mw) se representa gráficamente en la Figura 45.



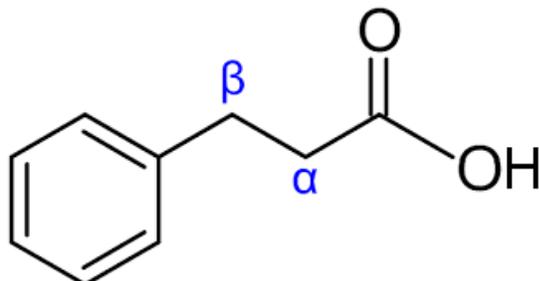
**DIP/MS: Fluka>> Petrocedeno≈ HVGO> Merrey≥ Boscán>> Lagotreco**

Figura 45. Masa molar promedio en peso de los extractos ácidos obtenidos por CET

Se observan entonces en la Figura 45 el orden de masas molecular promedio obtenido para los extractos ácidos aislados por cromatografía de exclusión por tamaño, y se comparan con el orden asignado según los resultados por DIP-MS. De forma general los resultados mantienen la tendencia, sin embargo es importante tener en cuenta que al utilizar DIP-MS bajo modo de detección negativa (aniones) esta técnica se hace más selectiva a los ácidos carboxílicos generando una distribución de masas aún más precisa de los AC en el extracto y no un promedio único, mientras que CET mide o promedia las masas de todas las especies, incluyendo las no ácidas que pueden estar presentes en el extracto generando un promedio único en Mn (masa promedio en peso) y Mw (masa promedio en peso).

Otro parámetro estructural de interés que se propone en la caracterización de los ácidos carboxílicos presentes en los extractos ácidos de los crudos, es la proporción de ácidos con carbonos en la posición alfa ( $\alpha$ -C) libre, esto es, carbonos que no presentan sustitución en el carbono alfa al carbonilo del ácido, lo

cual implica un ácido más disponible estéricamente a la reacción de corrosión al no tener grupos cercanos que impidan la reacción, un ejemplo de ácido carboxílico con la posición alfa libre es el siguiente:



Ciertamente, este parámetro no cuantifica a todas las estructuras activas al ataque corrosivo, ya que aquellas que tengan sustituyentes en el carbono alfa también participarán, sólo que su probabilidad será menor con respecto a las moléculas libre de sustitución en el C $\alpha$  debido al impedimento estérico. Este parámetro no es una medida de la corrosividad total del extracto, es más bien un parámetro estructural que mide la reactividad de los grupos ácidos presentes.

Para cuantificar el % de C $\alpha$  no sustituidos, durante la etapa de caracterización de los extractos ácidos estos fueron analizados por GC-MS empleando impacto electrónico (EI), con el objetivo específico de extraer del análisis la señal correspondiente al ion 60 m/z. El ion 60 es el ion producto de la ruptura del enlace vecino al carbono  $\alpha$  al grupo carboxilo, el cual pasa a ser el pico base del espectro cuando este no está sustituido. La señal de este ion, es discernible y es el resultado del re-arreglo McLafferty de la o las estructuras ácidas presentes, en este caso en el extracto<sup>80</sup>. En la Figura 46, se muestran para entender un poco más la metodología un ejemplo típico de un espectro de masas de un ácido carboxílico, allí se observa el lugar donde se fragmenta la molécula para generar el ion 60 m/z, y su identificación en el pico base en el espectro generado<sup>80</sup>.

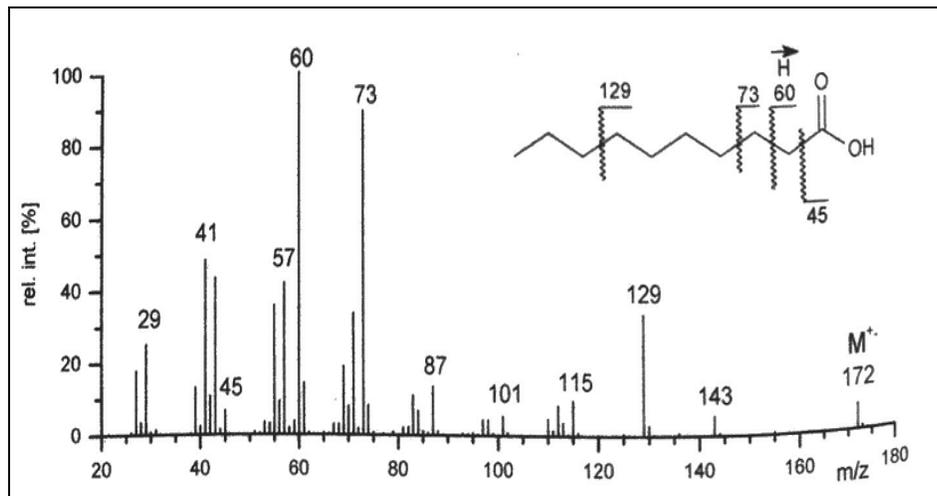


Figura 46. Espectro de masas del ácido decanoico. Fragmentaciones de un ácido carboxílico lineal obtenida en una fuente de ionización de EI a 70eV<sup>80</sup>

De esta manera se extrajo el ión 60m/z del análisis GC-MS de los extractos y se cuantificó de manera porcentual en función del área total. Los resultados para el ácido comercial Fluka y para cada extracto se comparan en la Figura 47, los cromatogramas extraídos se muestran en el Anexo 6 de este trabajo.

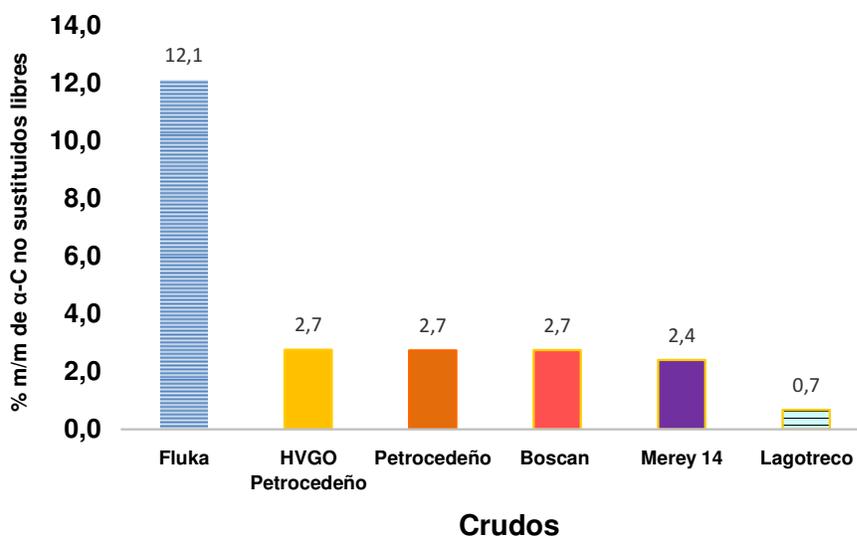


Figura 47. Porcentaje de ácidos carboxílicos no sustituidos en posición alfa en el extracto ácido de los crudos: Petrocededño y su HVGO, Merrey 14, Boscán y Lagotreco

De acuerdo con el gráfico el porcentaje de  $\alpha$ -C libre no es significativamente diferente entre el extracto del crudo Petrocededño (TAN=171 mg de KOH/g de crudo, 245 g/mol), del crudo Boscán (TAN=122 mg de KOH/g de crudo, 290 g/mol), de la ezcla Merrey 14 (TAN=106 mg de KOH/g de crudo, 262 g/mol) y del HVGO del crudo Petrocededño, lo cual indica que estos extractos pudieran estar compuestos porcentualmente de forma similar por estructuras con  $\alpha$ -C libre independientemente de su masa o acidez. Por su parte, existe una gran diferencia entre el % de  $\alpha$ -C de la mezcla de ácidos nafténicos comercial Fluka y el de los extractos, lo que indica que el producto comercial está conformado por un gran número de estructuras con  $\alpha$ -C libres, es decir, compuestos más dispuestos para el ataque corrosivo.

Ocurre lo contrario para el crudo Lagotreco (TAN=70 mg de KOH/g de crudo, 316 g/mol), el cual muestra un contenido porcentual inferior de  $\alpha$ -C libres frente a todos los extractos y al producto comercial Fluka. Esto significa, que la cantidad de compuestos con mayor disponibilidad al ataque corrosivo para este crudo es menor. De hecho, los resultados obtenidos mediante DIP-MS y CET mostraron que el extracto del crudo Lagotreco está conformado por estructuras de alta masa molar indicando que este pudiera contener estructuras más complejas y con menor tendencia a participar en la CAN. Asimismo, la experiencia práctica de procesamiento del crudo Lagotreco no reporta una problemática frecuente de CAN, y general este crudo está clasificado como ligeramente corrosivo y/o no corrosivo.

Tal y como se menciona en apartados anteriores, el análisis GC/MS de los extractos ácidos de los crudos evaluados evidencia la presencia de fenoles. Aprovechando las bondades del detector selectivo de masas se realizó la discriminación de los alquil fenoles presentes de acuerdo a su grado de sustitución alquílica y total, esto, para cada uno de los extractos. Con este fin se realizó la

extracción de los siguientes iones: 108 m/z para C1-fenoles, 122 m/z para los C2-fenoles, 136 m/z para los C3-fenoles y 150 m/z para los C4-fenoles (ver Anexo 7). Los resultados del análisis son mostrados en la Figura 48.

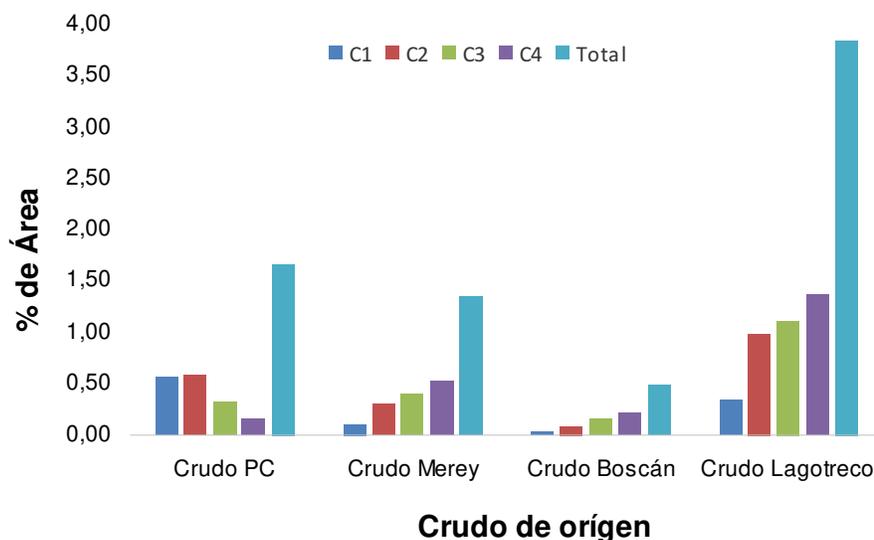


Figura 48. Discriminación de los alquil-fenoles presentes en los extractos ácidos de los crudos: Petrocedeño, Merrey 14, Boscán y Lagotreco

De los resultados obtenidos se tiene que los extractos aislados contienen mayor cantidad alquil-fenoles de sustitución alquílica alta ( $C1 > C2 > C3 > C4$ ) es decir, que la concentración porcentual de las especies con mayor sustitución alquílica (C4) es más alta que la de los alquil-fenoles de baja sustitución (C1), salvo para el crudo Petrocedeño. El contenido de fenoles en los extractos y en consecuencia en el crudo puede explicar que crudos como Lagotreco tenga un valor TAN muy alto para el bajo potencial corrosivo que generan, esto quiere decir, que las especies ácidas que contribuyen al Valor TAN son probablemente fenoles y no ácidos carboxílicos nafténicos.

## 5.5 PRUEBA DE SOLUBILIDAD DE HIERRO EMPLEANDO LOS EA DE LOS CRUDOS PETROCEDEÑO, BOSCÁN, MERREY 14, LAGOTRECO Y EL PRODUCTO COMERCIAL FLUKA

Tal y como se realizó la prueba de solubilidad de hierro con el extracto ácido del crudo Petrocedeño, cada extracto se puso en contacto con polvo de hierro bajo las condiciones experimentales establecidas de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 4.5 de la Parte Experimental de este trabajo. El objetivo principal de esta prueba fue el de determinar el consumo de Fe o la cantidad de hierro que reacciona durante la prueba y finalmente correlacionar la cantidad de hierro disuelto con la información obtenida durante la caracterización realizada a los extractos ácidos hasta este punto.

Se observa en la Figura 49 la representación gráfica de la cantidad promedio de Fe disuelto o que reaccionó en ppm durante la prueba con cada uno de los extractos.

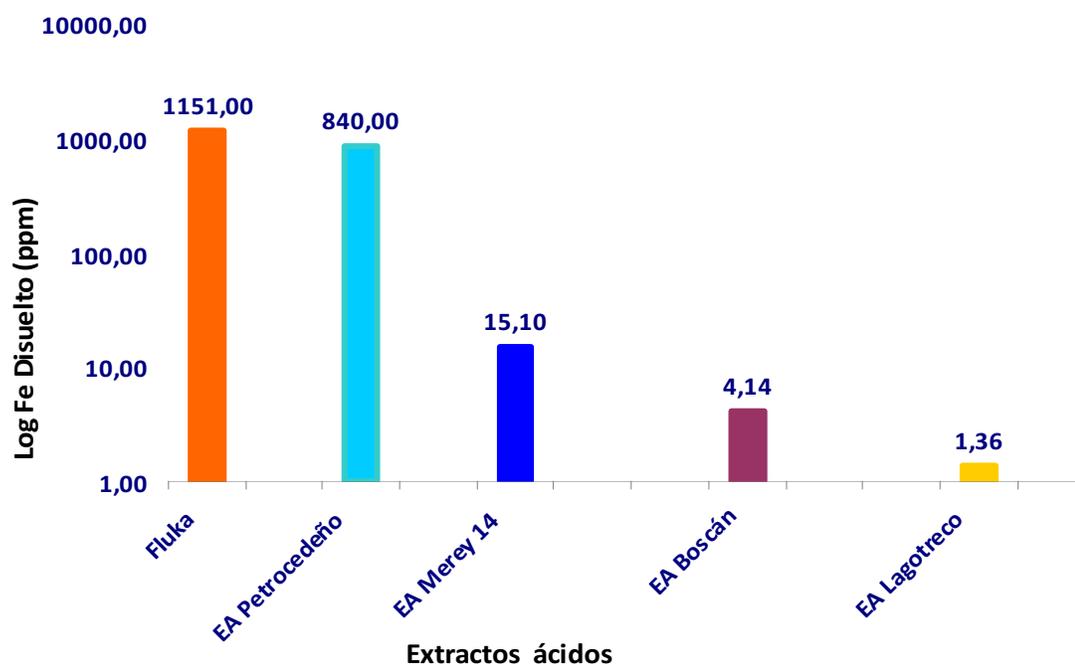


Figura 49. Porcentaje de Fe disuelto (Fe que reaccionó con el ácido) para cada extracto en la prueba de solubilidad de polvo de Fe

La prueba de solubilidad de hierro puede considerarse la simulación más cercana a escala laboratorio de lo que ocurre cuando los ácidos contenidos en el crudo

entran en contacto con el metal bajo ciertas condiciones, claro está sin efectos de matriz. De acuerdo con los resultados, la cantidad de hierro disuelto del producto comercial Fluka y el EA proveniente del crudo Petrocedeno son las más altas y aunque no existe escala de clasificación cuando esta prueba se realiza directamente con el extracto, como sí existe para la clasificación del crudo completo por su corrosividad, es evidente que el potencial corrosivo del producto comercial Fluka y el EA Petrocedeno es superior al resto de los extractos evaluados en este trabajo. Por su parte, los extractos de la mezcla Merey 14, Boscán y Lagoteco muestran un potencial corrosivo que se puede considerar similar o cercano entre sí y cuyo valor puede ser considerado bajo.

## 5.6 ANÁLISIS DE LOS DATOS

Los valores de hierro disuelto en la prueba de Polvo de hierro se representaron gráficamente en función de los parámetros estructurales obtenidos durante la caracterización de los extractos ácidos. La data obtenida no es suficiente para establecer si existe correlación entre las variables evaluadas. De manera que estas representaciones gráficas permitieron determinar en términos de tendencia la influencia que tiene la estructura molecular de las fracciones ácidas de un crudo Venezolano sobre el proceso de corrosión por ácidos nafténicos. En primer lugar, se representan gráficamente la el logaritmo base 10 de la cantidad de hierro disuelto para cada uno de los extractos en la prueba de polvo de hierro en función del valor TAN respectivo. La representación gráfica se muestra en la Figura 50.

La correlación: Cantidad de hierro disuelto y valor TAN del crudo completo es generalmente pobre o baja, este hecho está ampliamente reportado en la literatura<sup>5,7,15</sup> y es la principal justificación para desestimar el TAN como indicador del potencial corrosivo de un crudo. Sin embargo, la relación entre la cantidad de hierro disuelto y el valor TAN medido directamente sobre una muestra de ácidos carboxílicos comerciales (libre de azufre u otras interferencias) ha demostrado que la corrosividad aumenta con la concentración del ácido de acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>40, 77,79</sup>.

La Figura 50 demuestra que la cantidad de Fe que reacciona con los extractos ácidos aislado durante la prueba del polvo de hierro crece cuando el valor TAN del extracto lo hace, es decir, que los extractos con mayor TAN disuelven mayor cantidad de Fe.

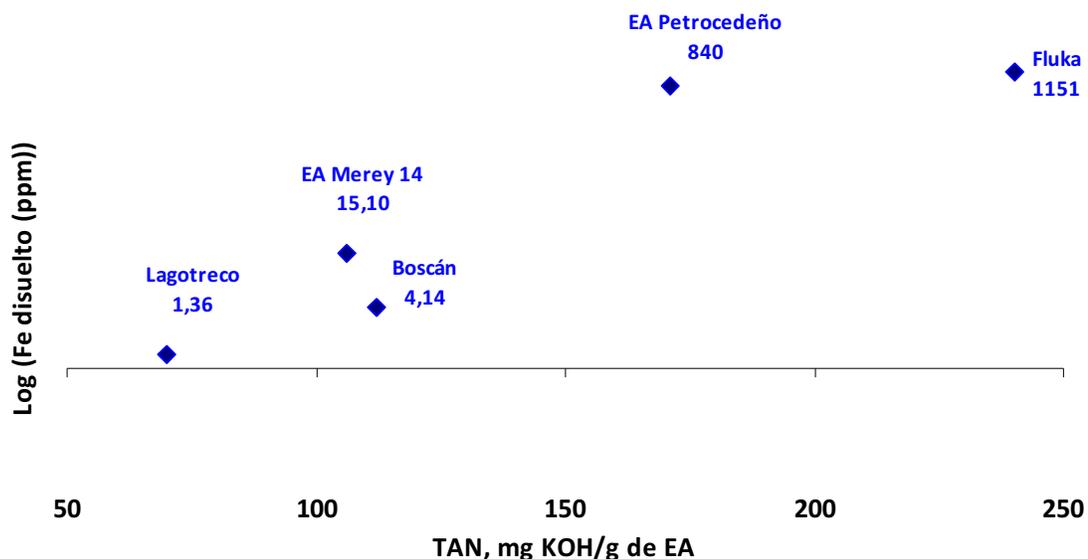


Figura 51. Correlación entre la cantidad de Fe disuelto por los extractos y el producto comercial Fluka en función de su valor TAN

El uso del logaritmo base 10 sobre la cantidad de Fe disuelto permite observar gráficamente el aumento de la corrosividad con el valor TAN. En principio, el aumento es gradual entre 1,35 y 15,10 ppm de hierro para valores TAN entre 70 y 122 mg de KOH/g de EA, sin embargo, el incremento de la cantidad de hierro disuelto se acelera luego de que el valor TAN supera los 150 mg de KOH/g de EA. Puede interpretarse a partir de este resultado que la corrosividad aumenta con la acidez de la muestra, es decir, que existe una proporcionalidad directa entre estas variables y que también se observa que la corrosividad ya no crece de manera acelerada cuando el valor TAN supera los 171 mg de KOH/g de EA para Petrocedefío y 230 mg de KOH/g de Fluka, sugiriendo que la relación no es exclusivamente dependiente de la concentración de ácidos en el extracto.

Con esto en mente, se llevó a cabo la relación *hierro disuelto/unidad TAN*, con lo cual se independiza el valor de hierro disuelto de los efectos del valor TAN. Se observa que el crudo Petrocedeño y el producto comercial Fluka tienen el mismo valor, eso quiere decir que independientemente del valor TAN ambas muestra disuelven igual cantidad de hierro, confirmando que otros factores además de la concentración influyen en la reacción CAN. La relación para cada extracto se muestra en la Tabla 30.

Tabla 30. Relación *Fe disuelto/unidad TAN* de los extractos ácidos de los crudos Petrocedeño, Merrey 14, Boscán, Lagotreco

Extracto	Fe disuelto/unidad TAN
Fluka	4,796
Petrocedeño	4,912
Merrey 14	0,142
Boscán	0,037
Lagotreco	0,019

Por su parte, la relación *Fe disuelto/unidad de TAN* para los extractos aislados de los crudos Merrey 14, Boscán y Lagotreco en general es considerablemente menor a la de los EA de Petrocedeño y Fluka, lo que quiere decir que estos crudos o que los ácidos de estos crudos son evidentemente menos corrosivos que los que conforman Petrocedeño y la muestra de referencia.

Continuando, se graficó el Logaritmo base 10 del contenido de Fe disuelto por cada extracto en función de la masa molar promedio  $M_w$  correspondiente a cada extracto obtenida por cromatografía de exclusión por tamaño para cada uno de los extractos. La Figura 51 muestra la representación gráfica.

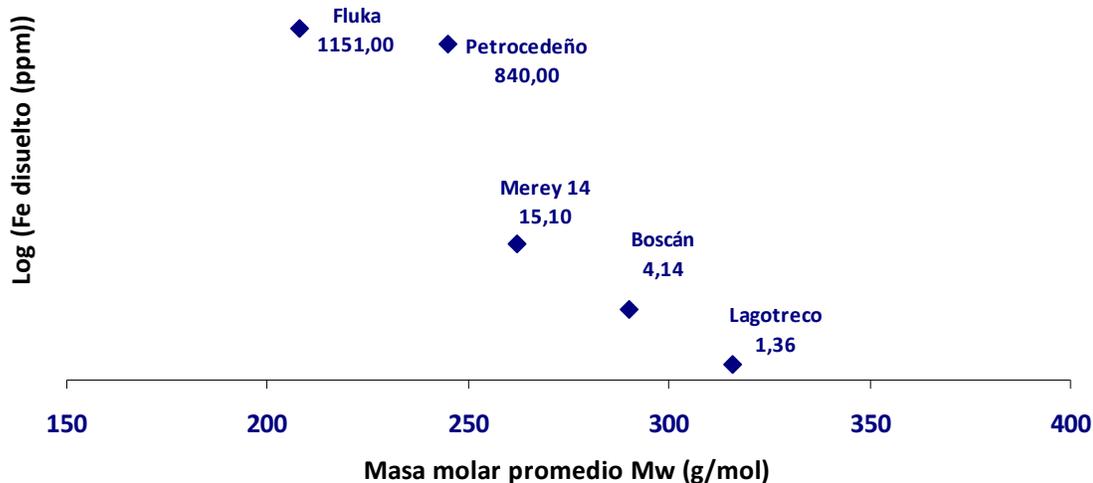


Figura 52. Correlación entre la cantidad de Fe disuelto en la prueba de polvo de hierro por los extractos ácidos y el producto comercial Fluka en función de su masa molar promedio en peso

El resultado obtenido muestra que existe una tendencia al aumento de la corrosividad del extracto cuando la masa promedio de estos disminuye, lo cual coincide con el trabajo reportado por Yépez y colaboradores, el cual señala que los ácidos patrón cuya masa molecular promedio es baja son más activos al ataque corrosivo que aquellos que tiene mayor masa. En primer lugar porque su constante de acidez es menor y en segundo lugar debido al impedimento estérico que experimentan las moléculas cuando a medida que su masa aumenta.

En este punto es importante resaltar que a la fecha la mayoría de los resultados reportados han logrado llegar a sus conclusiones sobre la corrosividad y masa molecular de los AN luego de trabajo experimental empleando ácidos carboxílicos puros o sintéticos, y no con extractos ácidos aislados del crudo como si ocurre en este trabajo.

Finalmente, se representa gráficamente el logaritmo base 10 de la cantidad de hierro disuelto en función del parámetro % de  $\alpha$ -C no sustituido o libre para cada uno de los extractos. Esto tiene como objetivo determinar si la cantidad de estructuras cuyo carbono alfa está libre de sustituciones influye o no, facilitando la

ocurrencia de la reacción en el proceso de CAN. Adicionalmente, se evaluó si este pudiera ser un parámetro a tomar en cuenta para determinar la corrosividad o potencial corrosivo en un crudo. En la Figura 53 se muestra la representación gráfica.

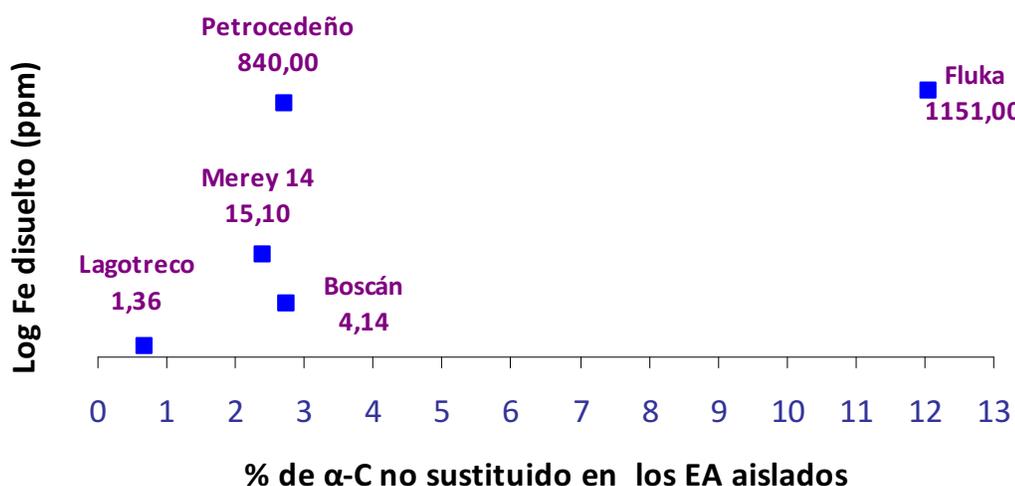


Figura 53. Cantidad de hierro disuelto en función del parámetro: % de  $\alpha$ -C no sustituido para los EA del crudo Petrocedeño, Boscán, Merey 14, Lagotreco y el producto comercial Fluka

En la representación gráfica de las variables Fe disuelto en función en % de  $\alpha$ -C no sustituido se observa la tendencia esperada, es decir, que con el aumento del % de  $\alpha$ -C no sustituido incrementa la corrosividad. Ciertamente, existe una dispersión considerable de los datos, siendo la excepción para un posible ajuste lineal, el EA del crudo Petrocedeño, el cual a pesar de ser altamente corrosivo posee un % de  $\alpha$ -C no sustituido similar al del crudo Boscán y Merey 14 cuyo potencial es varias veces menor. Probablemente, el aumento de la data en este punto contribuya a definir la correlación que exista entre estas variables, que hasta este punto y con los resultado obtenidos su efecto en el proceso corrosivo parece ser limitado.

### 5.6.1 Índice de acidez corrosiva propuesto

Se propone a continuación una ecuación experimental con la cual se calcula el Índice de acidez corrosiva ( $I_{ac}$ ) que determina la fuerza de los ácidos carboxílicos/nafténicos de un crudo para correr una superficie metálica, esto, a partir de la data obtenida de la caracterización de los extractos de ácidos carboxílicos aislados mediante el procedimiento planteado, en conjunto con las tendencias encontradas en las pruebas de solubilidad. Dicha ecuación no pretende sustituir el uso del Valor TAN para estimar el potencial corrosivo de un crudo, ni posicionarse con una metodología para estimar costos por daños de procesamiento de crudos ácidos. Es importante acotar que la misma no contempla otros factores que influyen sobre el proceso de la CAN, puesto que no fueron considerados en este trabajo, el más importante de ellos el contenido de azufre. Esta, es una ecuación experimental y debe ser evaluada antes de tomar sus valores como definitivos o hacer uso de ellos para cualquier otro fin.

Se propone a continuación, la mencionada ecuación experimental (11):

$$I_{ac} = \frac{[TAN_{extracto}] * [100(\alpha - C_{nosustituído})]}{[\overline{Mw}]} \quad (11)$$

Donde:

$I_{ac}$  : Número que determina la fuerza de los ácidos carboxílicos/nafténicos de un crudo para correr una superficie metálica.

$TAN_{extracto}$  : Se refiere a la medida del valor TAN realizada al EA aislado de un crudo determinado.

$\overline{Mw}$  : Se refiere a la masa molar promedio del EA de un crudo determinado

$\alpha - C_{nosustituído}$  : Se refiere al contenido de carbonos no sustituidos vecinos al grupo carboxilo.

De manera que, si aplica la ecuación propuesta a los crudos evaluados empleando los datos de la Tabla 31, se obtienen los  $I_{ac}$  para cada crudo evaluado, los valores se muestran en la misma tabla.

Tabla 31. Índice de acidez corrosiva propuesto de los crudos Petrocedeño, Boscán, Merrey14, Lagotreco y el producto comercia

<b>Crudo</b>	<b><math>\alpha</math>-C no sustituido</b>	<b>Mw (g/mol)</b>	<b>TAN (mg de KOH/g de EA)</b>	<b><math>I_{ac}</math></b>
Petrocedeño	2,73	245	171	2,82
Merrey 14	2,40	262	106	1,44
Boscan	2,74	290	112	1,57
Lagotreco	0,70	316	70	0,23

## CONCLUSIONES

Una vez aislados los extractos ácidos de los crudos seleccionados y evaluados a través de pruebas de solubilidad de hierro se determinó que las características ácidas y estructurales de los ácidos carboxílicos que componen a dichos crudos varían de uno a otro de la siguiente manera:

1. En cuanto a su acidez, esta depende de la concentración y del tipo de estructuras que componen a la fracción de ácidos carboxílicos de un crudo ácido. Sobre esto último, el contenido de  $\alpha$ -C no sustituidos implica en términos estructurales que la acidez de esta fracción es mayor cuando este parámetro incrementa, sin embargo, su variación es sensible a grandes cambios.
2. La distribución SARA de la fracción de ácidos carboxílicos aislados de los crudos evaluados es de naturaleza aromática y resínica.
3. La fracción de ácidos carboxílicos de los crudos evaluados está compuesta por especies que se distribuyen en un amplio rango de puntos de ebullición, y se concentra en mayor proporción alrededor de los 300°C de acuerdo con los resultados de DISTSIM.
4. Los crudos considerados ácidos contienen una fracción de ácidos carboxílicos de baja masa molar promedio, la cual tiende a ser relativamente estrecha con presencia importante de especies de masas molares bajas (150-250 g/mol). Por otra parte, un crudo medianamente ácido puede contener una fracción de ácidos carboxílicos de masa molar promedio intermedia (250-300 g/mol), la cual se caracteriza por tener una distribución variada, que puede ir desde tipo "meseta" hasta tri-modal. Cuando un crudo contiene ácidos carboxílicos con alta masa molar (>300 g/mol), estos, tendrán distribuciones de masas dispersa sin presencia destacada de especies de masas bajas o medias.

5. La corrosividad de un crudo muestra una tendencia a aumentar cuando crece la concentración de los ácidos carboxílicos que lo componen. Es decir, que a medida que la concentración de estas especies ácidas crece lo hará su corrosividad.
6. Cuando la corrosividad de un crudo se independiza de la concentración de los AC, normalizándose (valor TAN), se evidencia que esta no sólo depende de la concentración de los ácidos carboxílicos que lo componen, otros factores intrínsecos a estas especies influyen en el proceso. Factores asociados a aspectos estructurales de estos ácidos.
7. La corrosividad de un crudo muestra una tendencia inversa de la masa molecular de los ácidos carboxílicos que los componen. Cuando un crudo contiene ácidos carboxílicos con alta masa molar (300 g/mol) y su contenido de  $\alpha$ -C no sustituidos es bajo (menor al 1%), esta fracción será menos ácida y poco propensa a participar en la CAN. Por su parte, un crudo cuyos ácidos carboxílicos poseen baja masa molar ( $\leq$  a 200 g/mol) y contienen un porcentaje alto de  $\alpha$ -C no sustituido (mayor al 2%) serán más reactivos al ataque corrosivo. Para aquellos crudos cuya fracción ácida está compuesta por ácidos carboxílicos de masa molar promedio intermedia (250-300 g/mol), el contenido de  $\alpha$ -C no sustituido no variará de forma significativa entre sí (alrededor del 1%), por lo que su corrosividad estará influenciada en términos estructurales por su masa molar promedio.

Con base en las tendencias obtenidas, se propone un Índice de acidez corrosiva ( $I_{ac}$ ) que depende de parámetros estructurales y de la composición de los ácidos carboxílicos/nafténicos extraídos de un crudo ácido. Estos parámetros son: La masa molar promedio, el valor del número ácido, y el contenido de  $\alpha$ -C no sustituidos.

## RECOMENDACIONES

1. Se recomienda, desarrollar una metodología de purificación del extracto de ácidos carboxílicos aislado de un crudo mediante extracción líquido-líquido, con el objetivo de eliminar de esta fracción especies ácidas como fenoles, tioles entre otros, que pueden interferir en su caracterización y/o en las pruebas de corrosión.
2. Se recomienda profundizar en una metodología que permita evaluar de forma más precisa la efectividad del método de extracción L-L. De manera que se garantice la extracción representativa de la mayoría de las especies que componen la fracción ácida de un crudo.
3. Se recomienda, confirmar la metodología empleada para medir la solubilidad de hierro o Prueba de Solubilidad, sobre todo cuando se emplea en crudos cuya fracción de ácidos carboxílicos se caracterice por sus bajas masas molares, ya que, el ensayo final puede verse afectado por la formación de carboxilatos de baja masa molecular insolubles en la matriz oleica (filtrado) afectando la cuantificación de hierro disuelto.
4. Se recomienda, caracterizar el extracto aislado con técnicas analíticas de mayor resolución, como por ejemplo FT-ICR MS (Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier) con el objetivo de obtener información estructural más completa sobre la especie extraídas.
5. Se recomienda incrementar el número de crudos evaluados obtenida en este trabajo y de esta manera ajustar las tendencias obtenidas sobre la correlación que existe entre la estructura molecular de los ácidos carboxílicos/nafténicos y la corrosividad de los crudos. Para ello, se sugiere incluir crudos ácidos venezolanos y otros crudos ácidos existentes a nivel

mundial, en especial, aquellos que no muestran correspondencia entre su valor TAN y su corrosividad.

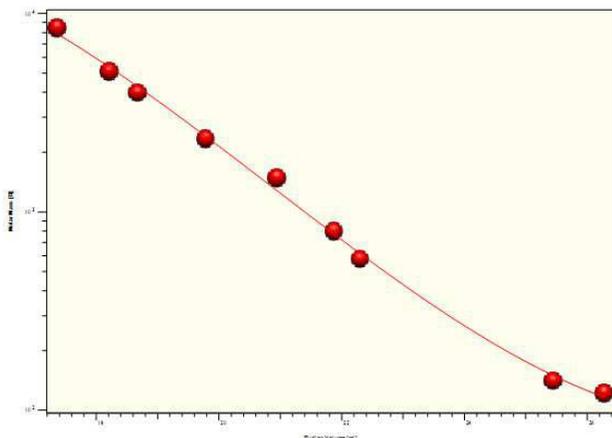
6. Se recomienda evaluar el uso de la DISTSIM del extracto ácido aislado de un crudo y la del crudo respectivo como herramienta que contribuya en la predicción de la corrosión nafténica durante el procesamiento de crudos ácidos.
7. Se recomienda evaluar el uso de la medición del valor del número ácido sobre el extracto ácido aislado de un crudo de acuerdo a lo planteado en el presente trabajo, como alternativa para determinar la acidez del crudo por su contenido de ácidos nafténicos.
8. Establecer límites de corrosividad en los rangos generados por el *Índice de acidez corrosiva* propuesto, con el objetivo de establecer una escala de corrosividad nafténica útil para clasificar crudos ácidos. Para ello, se sugiere la ampliación de los crudos evaluados.
9. Se recomienda estudiar el mecanismo de reacción de CAN desde punto de vista de superficie.

## **ANEXOS**

**ANEXO 1.** Curva de calibración para el análisis CET de los extractos ácidos de los crudos Petrocedeño, Boscán, Merrey 14, Lagotreco y el producto comercial Fluka

## GPC Addon Calibration Report

File: C:\Chem32\GPC\calib\CAL\_2ACIDOS\_THF\_PS\_2MIXED-E+100A\_DIC17.CAL  
 Comment:



**Calibration Parameters:**  
 Calibration Fit: Polynomial 3  
 Regression coeff. R: 0.998810  
 Chi squared : 0.000915  
 Calibration by:  
 on column:

**Mark-Houwink Coefficients:**  
 a = 0.000 K = 1.0000

**Internal standard Information:**  
 Name: at: 50.00 ml

**Regression Parameters:**  
 Coeff. 1: -4.59868  
 Coeff. 2: 1.58721  
 Coeff. 3: -0.08753  
 Coeff. 4: 0.00140  
 Coeff. 5: 0.00000  
 Coeff. 6: 0.00000  
 Coeff. 7: 0.00000  
 Coeff. 8: 0.00000

**Calibration Table:**

Elution Volume [ml]	Molar Mass [D]	Sample Name	Slope	Deviation [%]
17.37	8450.00	P3	-0.19	-6.37
18.21	5120.00	P2	-0.21	5.29
18.68	4000.00	P5	-0.22	7.13
19.78	2340.00	P3	-0.23	3.26
20.94	1480.00	P1	-0.24	-13.00
21.87	800.00	P4	-0.23	-3.14
22.29	580.00	P1	-0.23	7.01
25.44	141.20	C3COOH	-0.15	6.39
26.28	122.12	AB	-0.11	-4.43

Print Date: 12-05-2017

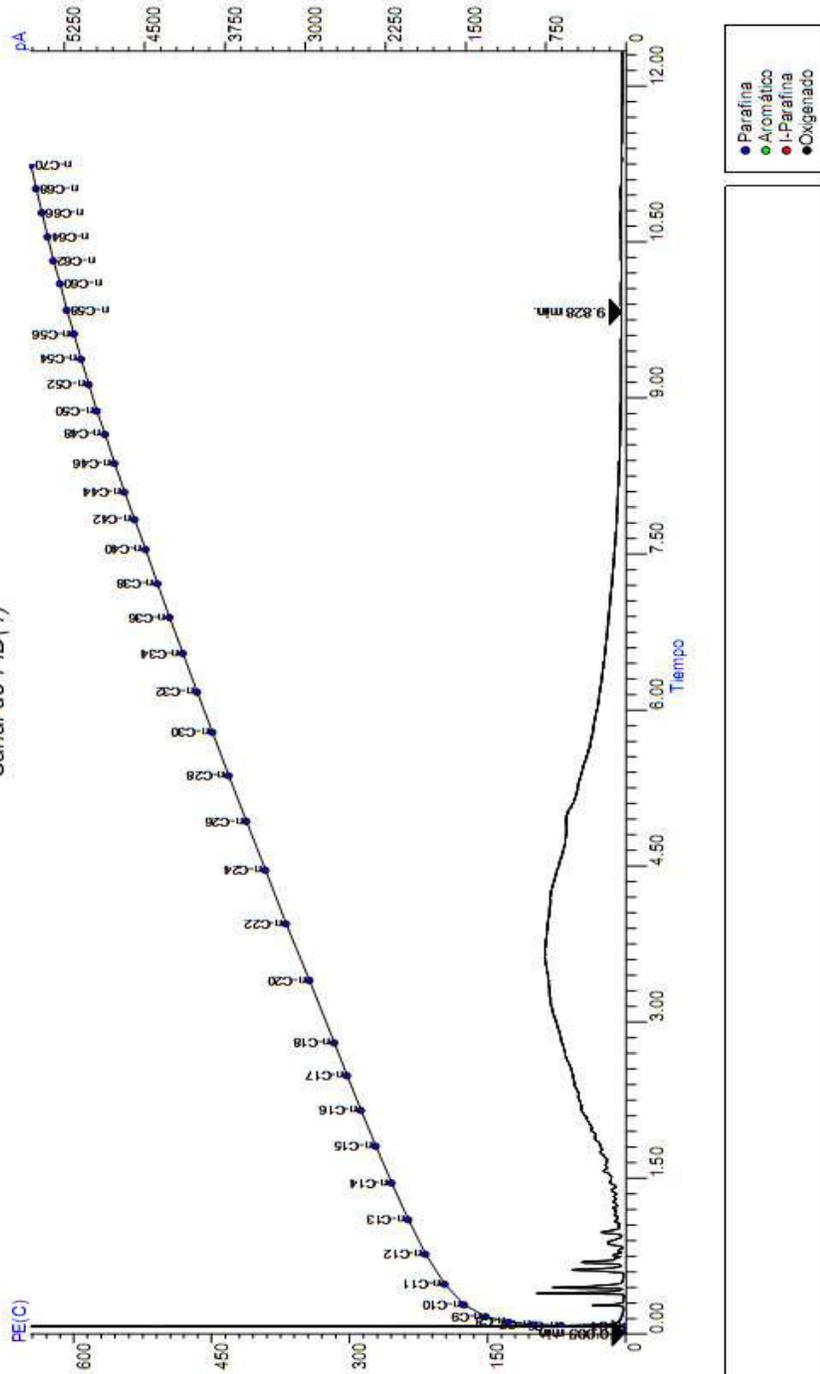
Signature:

**ANEXO 2.** DISTSIM del EA Petrocedoño aislado mediante extracción L-L

Archivo: C:\Chem321\DATA\090816\0062.D\0062\_FID1\_A\_SSM  
Muestra: EXTRACTO PH14 SA  
Parámetro: ACELERADO

06-Sep-16, 13:22:48  
Operador: SYSTEM

### Muestra con Calibración Tiempos de Retención ASTM D2887 Canal de FID(1)



DISTSIM del EA Petrocedoño aislado mediante extracción L-L

Archivo: C:\Chem32\1\DATA\090816\0062.D\0062\_FID1\_A.SSM  
 Muestra: EXTRACTO PH14 SA  
 Parámetro: ACELERADO

06-Sep-16, 13:22:48  
 Operador: SYSTEM

### Tabla Puntos Ebullición (%Off) ASTM D2887 Canal de FID(1)

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)								
IBP	8,4	21,00	312,0	42,00	352,6	63,00	390,7	84,00	444,6		
1,00	11,2	22,00	314,3	43,00	354,4	64,00	392,7	85,00	448,5		
2,00	17,3	23,00	316,5	44,00	356,1	65,00	394,8	86,00	452,7		
3,00	20,6	24,00	318,7	45,00	357,9	66,00	396,9	87,00	457,1		
4,00	22,5	25,00	320,8	46,00	359,7	67,00	399,0	88,00	461,9		
5,00	23,6	26,00	322,9	47,00	361,5	68,00	401,2	89,00	467,1		
6,00	25,7	27,00	324,9	48,00	363,3	69,00	403,5	90,00	472,5		
7,00	26,5	28,00	326,9	49,00	365,2	70,00	405,8	91,00	478,4		
8,00	27,4	29,00	328,8	50,00	367,0	71,00	408,1	92,00	485,0		
9,00	27,6	30,00	330,7	51,00	368,8	72,00	410,4	93,00	492,5		
10,00	28,1	31,00	332,6	52,00	370,6	73,00	412,7	94,00	500,5		
11,00	28,4	32,00	334,4	53,00	372,3	74,00	415,0	95,00	509,2		
12,00	28,5	33,00	336,2	54,00	374,1	75,00	417,4	96,00	519,9		
13,00	29,6	34,00	338,0	55,00	375,9	76,00	419,9	97,00	533,7		
14,00	29,7	35,00	339,9	56,00	377,7	77,00	422,6	98,00	552,3		
15,00	29,6	36,00	341,7	57,00	379,5	78,00	425,4	99,00	577,2		
16,00	29,4	37,00	343,5	58,00	381,3	79,00	428,2	FBP	591,8		
17,00	30,2	38,00	345,3	59,00	383,1	80,00	431,2				
18,00	30,4	39,00	347,2	60,00	384,9	81,00	434,2				
19,00	30,7	40,00	349,0	61,00	386,8	82,00	437,4				
20,00	30,9	41,00	350,8	62,00	388,7	83,00	440,9				

Recuperado: 100,00 @607.0C  
 Área de Análisis: 8,54421e-06  
 FR Detector: 1,000000e+00  
 Fecha CTR: 9/ 8/2016

Tiempo Inicial: 0,005 min.  
 Señal Inicial: 0,002 cA  
 Peso Muestra: 0,0000  
 Fecha CFR: 8/23/2016

Tiempo Final: 9,828 min.  
 Señal Final: 30,068 pA  
 Peso Solvente: 0,0000

Ficha CTR: C:\Chem32\1\DATA\090816\0004.D\0004\_FID1\_A.SSM  
 Ficha CFR: C:\Chem32\1\DATA\15MAY2016\0068.D\0068\_FID1\_A.SSM  
 Ficha Blanco: C:\Chem32\1\DATA\090816\0002.D\0002\_FID1\_A.SSM

**ANEXO 3.** Tablas de clasificación de crudos por su corrosividad de acuerdo a su valor TAN y mediante el método FeNCOR®<sup>46</sup>

Tabla de clasificación de crudos por su corrosividad de acuerdo a su valor TAN

**PDVSA**  
INTEVEP INT-7320, 2000

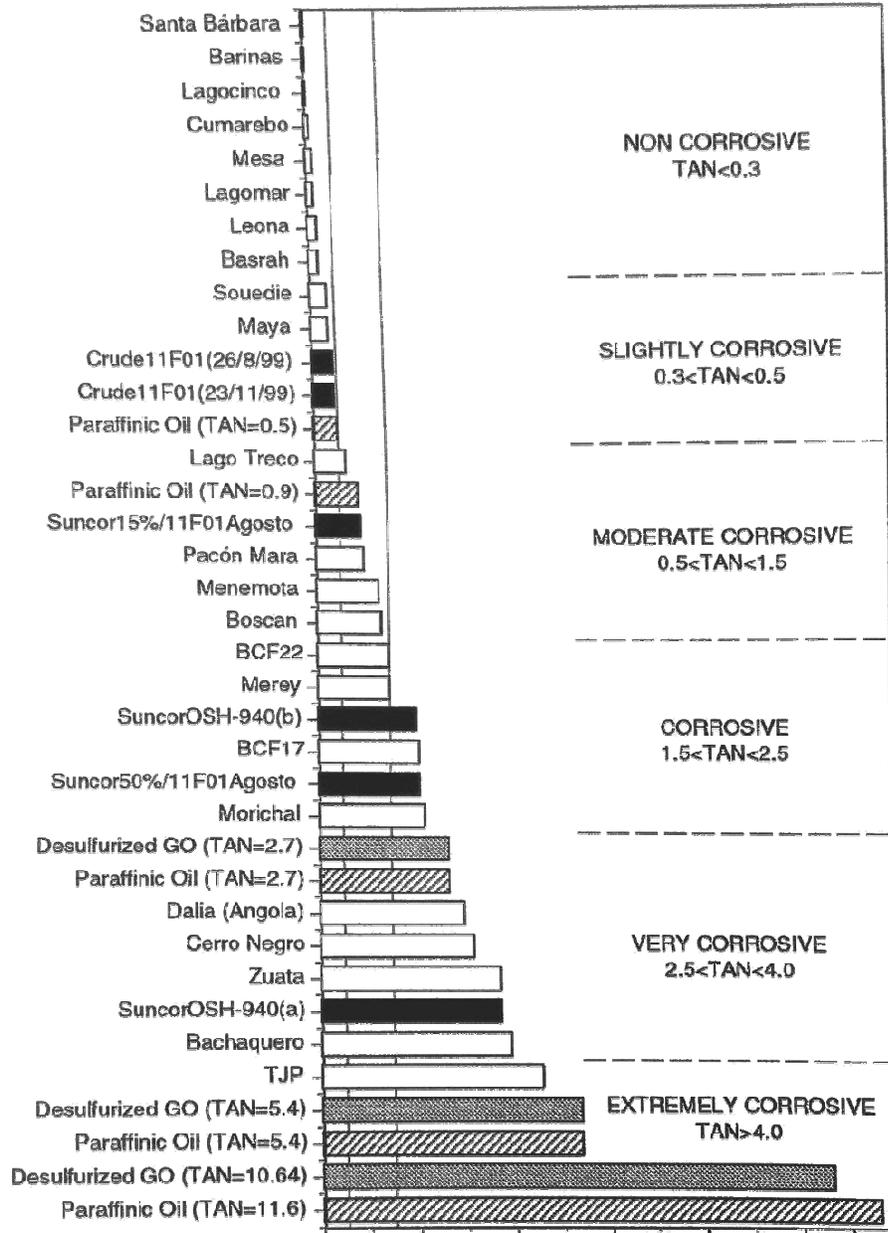
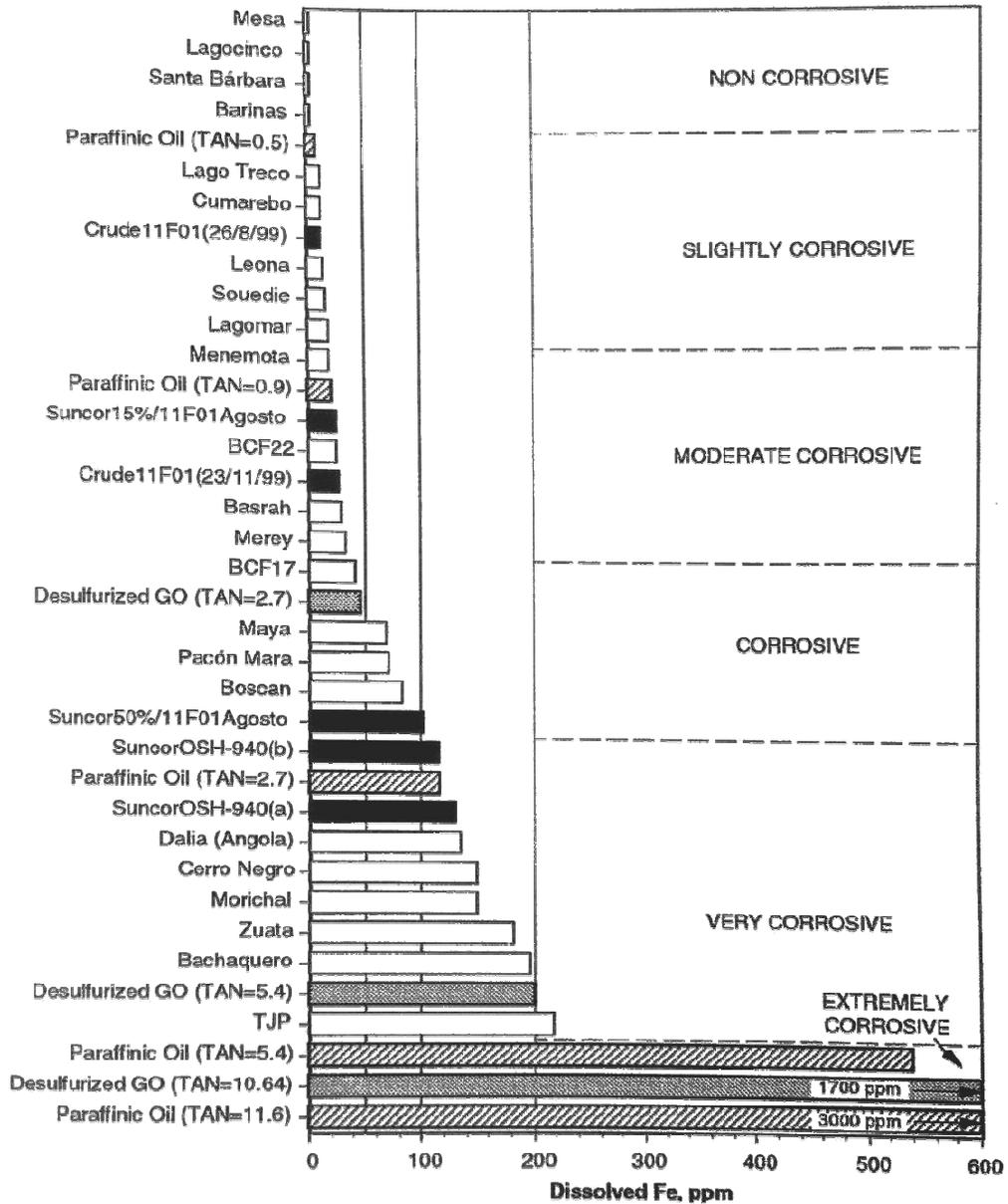
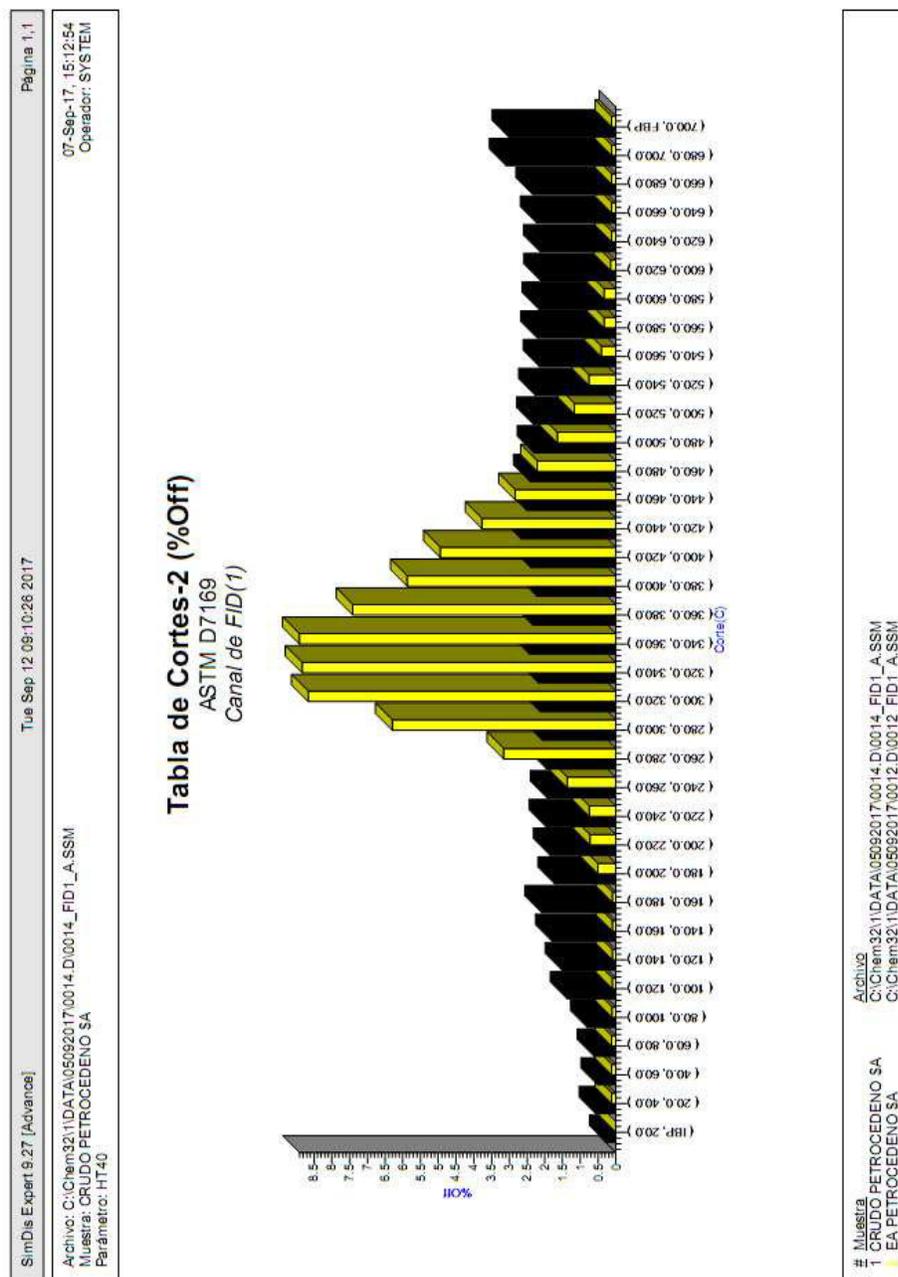


Tabla de clasificación de crudos por su corrosividad de acuerdo al método FeNCOR®  
TAN, mgKOH/g



**ANEXO 4.** Superposición de los resultados de la DISTSIM de los crudos Petrocedaño, Boscán, Merey 14, Lagotreco, sobre su extracto ácido correspondiente y el extracto ácido del HVGO del crudo Petrocedaño

Superposición del resultado de la DISTSIM del crudo Petrocedeño y su extracto ácido

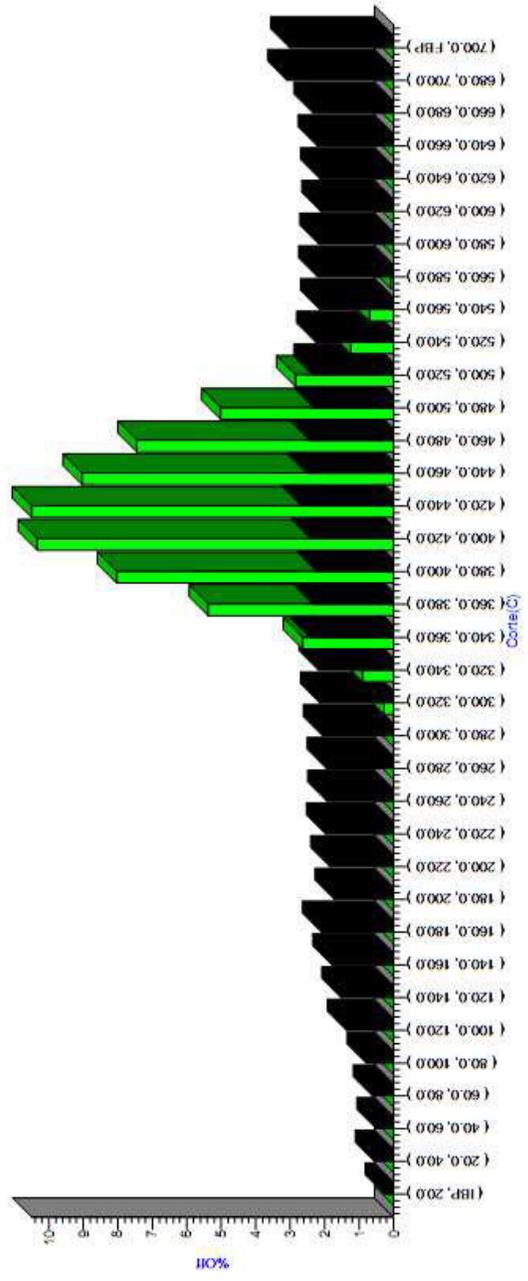


Superposición del resultado de la DISTSIM del crudo Petrocedeño y el extracto ácido de su HVGO

07-Sep-17, 14:27:43  
Operador: SYSTEM

Archivo: C:\Chem32\1\DATA\05092017\0013.D\0013\_FID1\_A.SSM  
Muestra: HVGO PETROCEDENO SA  
Parámetro: HT40

**Tabla de Cortes-2 (%Off)**  
ASTM D7169  
Canal de FID(1)



# Muestra: HVGO PETROCEDENO SA  
# Muestra: 2 CRUDO PETROCEDENO SA  
Archivo: C:\Chem32\1\DATA\05092017\0013.D\0013\_FID1\_A.SSM  
C:\Chem32\1\DATA\05092017\0014.D\0014\_FID1\_A.SSM

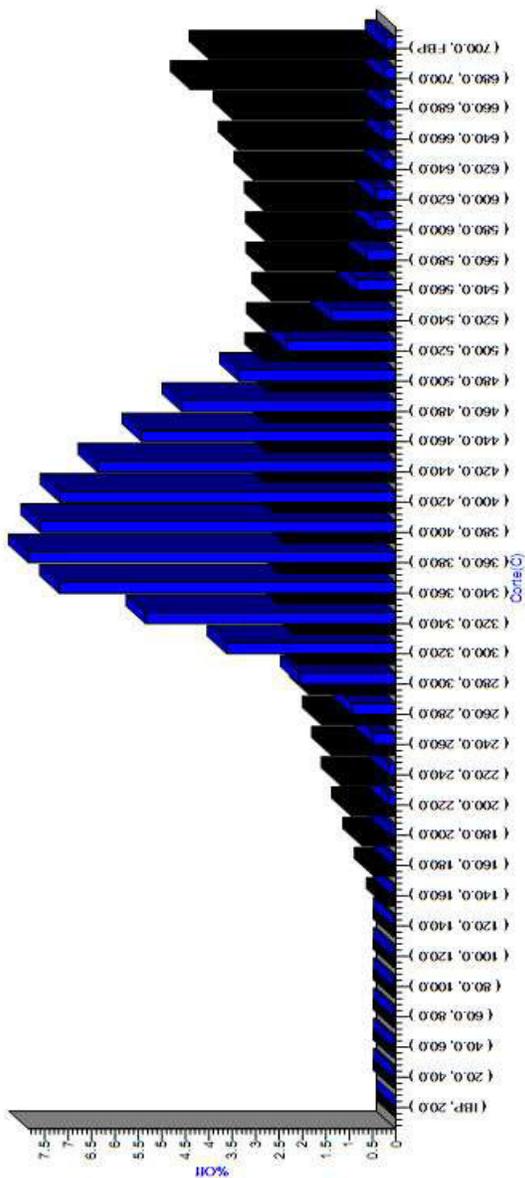
Superposición del resultado de la DISTSIM del crudo Boscán y su extracto ácido

07-Sep-17 17:30:21  
Operador: SYSTEM

Archivo: C:\Chem32\1\DATA\05092017\0016\_D\0016\_FID1\_A.SSM  
Muestra: CRUDO BOSCAN SA  
Parametro: HT40

### Tabla de Cortes-2 (%Off)

ASTM D7169  
Canal de FID(1)



# Muestra  
1 CRUDO BOSCAN SA  
2 EA BOSCAN SA  
Archivo  
C:\Chem32\1\DATA\05092017\0016\_D\0016\_FID1\_A.SSM  
C:\Chem32\1\DATA\05092017\0015\_D\0015\_FID1\_A.SSM

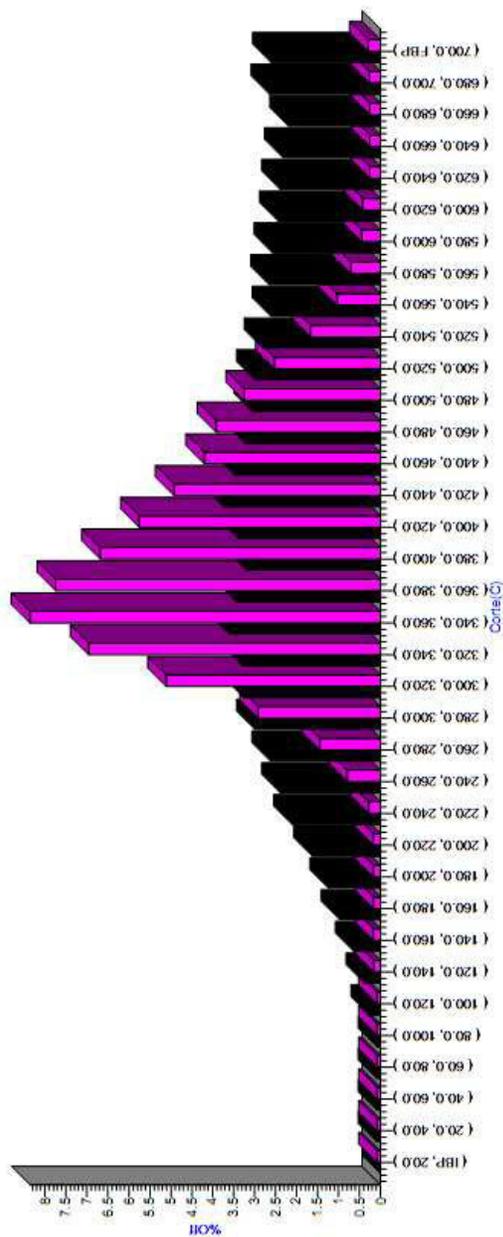
# Superposición del resultado de la DISTSIM del crudo Merrey 14 y su extracto ácido

SimDis Expert 9.27 [Advance] Página 1, 1

Tue Sep 12 09:10:26 2017

Archivo: C:\Chem32\1\DATA\05092017\0011.D\0011\_FID1\_A.SSM 07-Sep-17, 12:58:34  
 Muestra: CRUDO MERREY SA Operador: SYSTEM  
 Parámetro: HT40

**Tabla de Cortes-2 (%Off)**  
 ASTM D7169  
 Canal de FID(1)



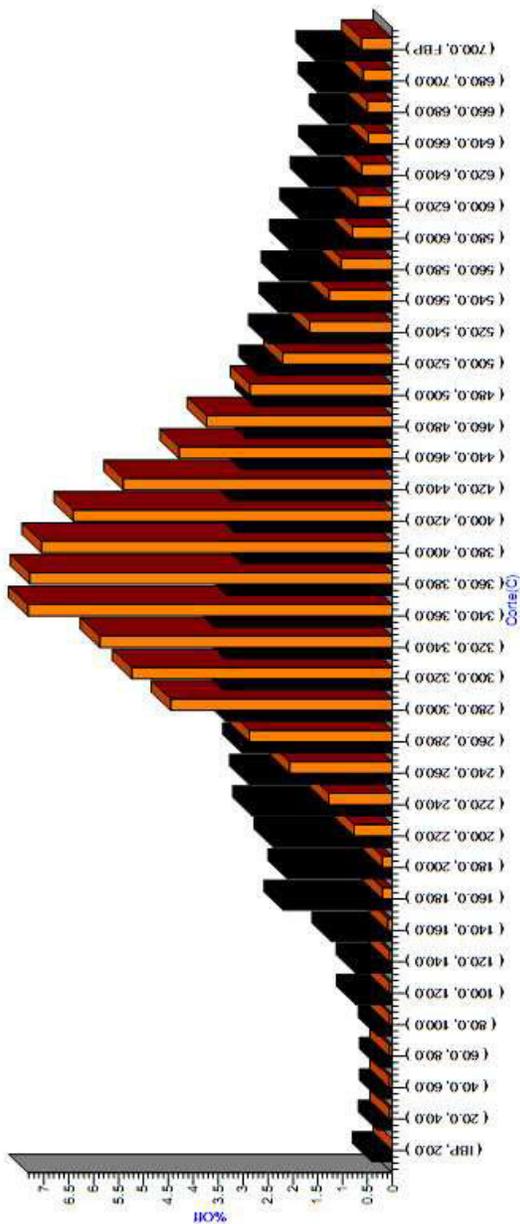
# Muestra Archivo

1 CRUDO MERREY SA C:\Chem32\1\DATA\05092017\0011.D\0011\_FID1\_A.SSM  
 2 EA MERREY SA C:\Chem32\1\DATA\05092017\0010.D\0010\_FID1\_A.SSM

# Superposición del resultado de la DISTSIM del crudo Lagotreco y su extracto ácido

SimDis Expert 9.27 [Advance] Página 1, 1  
 Tue Sep 12 09:10:26 2017  
 Archivo: C:\Chem32\1\DATA\05092017\0018.D\0018\_FID1\_A.SSM 07-Sep-17, 18:58:50  
 Muestra: CRUDO LAGOTRECO SA Operador: SYSTEM  
 Parámetro: HT40

**Tabla de Cortes-2 (%Off)**  
 ASTM D7169  
 Canal de FID(1)

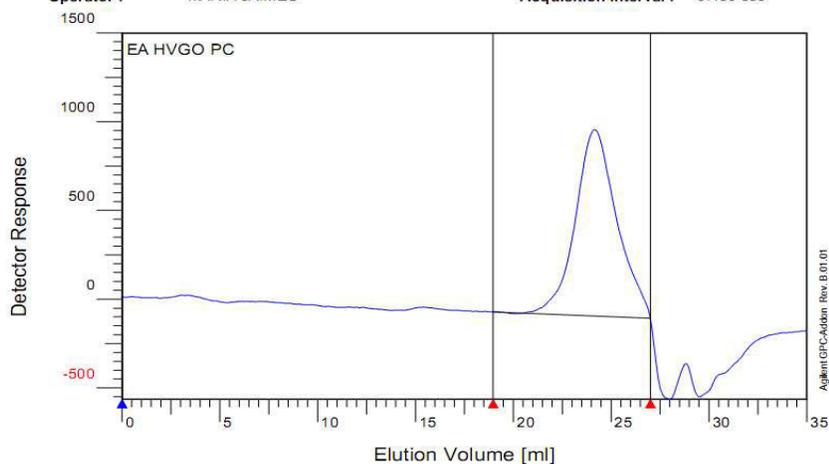


# Muestra Archivo  
 1 CRUDO LAGOTRECO SA C:\Chem32\1\DATA\05092017\0018.D\0018\_FID1\_A.SSM  
 2 EA LAGOTRECO SA C:\Chem32\1\DATA\05092017\0017.D\0017\_FID1\_A.SSM

**ANEXO 5.** Análisis CET de los extractos ácidos aislados del HVGO Petrocedeño y de los crudos Petrocedeño, Boscán, Merey 14, Lagotreco y el producto comercial Fluka

Análisis CET del extracto ácido aislado del HVGO Petrocedeño

**Sample :** EA HVGO PC  
**Injection Date :** 04-Dec-17, 19:36:10  
**Calibration File :** C:\Chem32\GPC\calib\CAL\_2ACIDOS\_THF\_PS\_2MIXED-E+100A\_DIC17.CAL  
**Calibration Date :** Tuesday 01/16/01 15:39:48  
**Baseline from :** 18.982 min  
**Integration from :** 20.650 min  
**MHK - A (Cal.):** 0.00000E+0  
**Eluent :**  
**Concentration :** 1.000 g/l  
**Detector 1 :** RID A, Refractive Index Signal  
**Operator :** MARIA JAIMES  
**Baseline to :** 27.011 min  
**Integration to :** 27.011 min  
**MHK - K (Cal.):** 1.00000E+0 ml/g  
**Flowrate :** 1.000 ml/min  
**Inject volume :** 15.000 ul  
**Delay volume :** 0.000 ml  
**Acquisition interval :** 0.430 sec

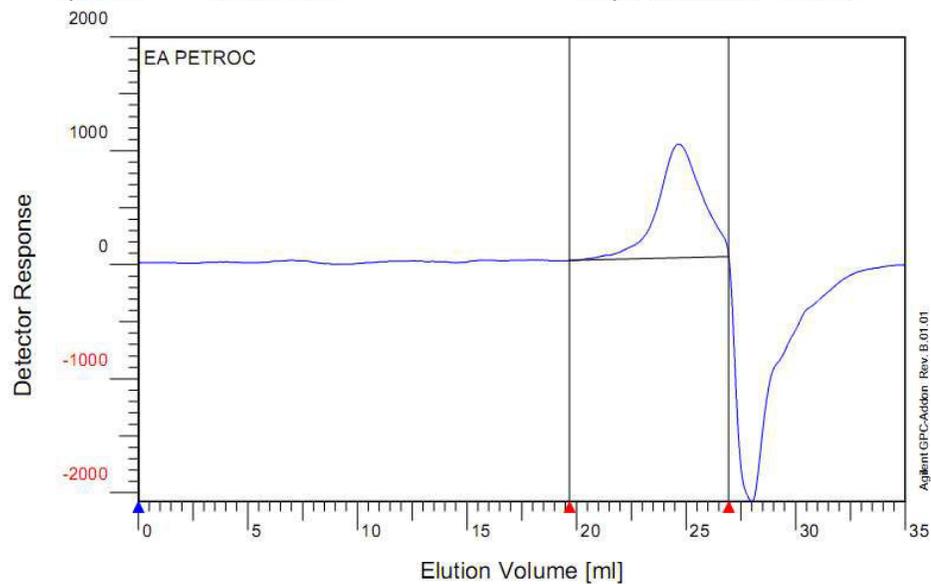


**nd1A**

<b>Mn :</b>	2.2327e2	g/mol
<b>Mw :</b>	2.7234e2	g/mol
<b>Mz :</b>	3.4861e2	g/mol
<b>Mv :</b>	0.000000	g/mol
<b>D :</b>	1.2198e0	ml/g
<b>ln :</b>	0.000000	ml
<b>Vp :</b>	2.4170e1	ml
<b>Mp :</b>	2.4790e2	g/mol
<b>A :</b>	2.5773e3	ml*V
<b>10% :</b>	1.3913e2	g/mol
<b>30% :</b>	1.9073e2	g/mol
<b>50% :</b>	2.3876e2	g/mol
<b>70% :</b>	3.0001e2	g/mol
<b>90% :</b>	4.3383e2	g/mol

## Análisis CET del extracto ácido aislado del crudo Petrocedeno

**Sample :** EA PETROC  
**Injection Date :** 04-Dec-17, 17:47:37  
**Calibration File :** C:\Chem32\GPC\calib\CAL\_2ACIDOS\_THF\_PS\_2MIXED-E+100A\_DIC17.CAL  
**Calibration Date :** Tuesday 01/16/01 15:39:48  
**Baseline from :** 19.688 min  
**Integration from :** 20.229 min  
**MHK - A (Cal.):** 0.000000E+0  
**Eluent :**  
**Concentration :** 1.000 g/l  
**Detector 1 :** RID A, Refractive Index Signal  
**Operator :** MARIA JAIMES  
**Baseline to :** 26.955 min  
**Integration to :** 26.955 min  
**MHK - K (Cal.):** 1.000000E+0 ml/g  
**Flowrate :** 1.000 ml/min  
**Inject volume :** 15.000 ul  
**Delay volume :** 0.000 ml  
**Acquisition interval :** 0.430 sec

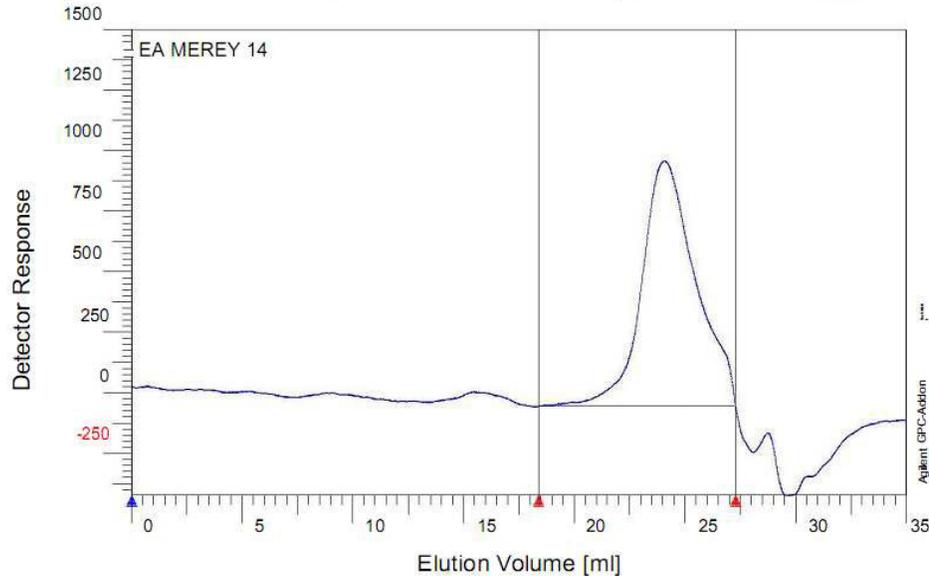


### rid1A

<b>Mn :</b>	1.9202e2	g/mol
<b>Mw :</b>	2.3749e2	g/mol
<b>Mz :</b>	3.4600e2	g/mol
<b>Mv :</b>	0.000000	g/mol
<b>D :</b>	1.2367e0	
<b>[n] :</b>	0.000000	ml/g
<b>Vp :</b>	2.4667e1	ml
<b>Mp :</b>	2.0096e2	q/mol
<b>A :</b>	2.3536e3	ml*V
<b>10% :</b>	1.2587e2	g/mol
<b>30% :</b>	1.6204e2	g/mol
<b>50% :</b>	1.9674e2	g/mol
<b>70% :</b>	2.4204e2	g/mol
<b>90% :</b>	3.6479e2	g/mol

## Análisis CET del extracto ácido aislado del crudo Merrey 14

**Sample :** EA MEREY 14  
**Injection Date :** 04-Dec-17, 19:00:00  
**Calibration File :** C:\Chem32\GPC\calib\CAL\_2ACIDOS\_THF\_PS\_2MIXED-E+100A\_DIC17.CAL  
**Calibration Date :** Tuesday 01/16/01 15:39:48  
**Baseline from :** 18.386 min  
**Integration from :** 19.107 min  
**MHK - A (Cal.):** 0.000000E+0  
**Eluent :**  
**Concentration :** 1.000 g/l  
**Detector 1 :** RID A, Refractive Index Signal  
**Operator :** MARIA JAIMES  
**Baseline to :** 27.291 min  
**Integration to :** 27.291 min  
**MHK - K (Cal.):** 1.000000E+0 ml/g  
**Flowrate :** 1.000 ml/min  
**Inject volume :** 15.000  $\mu$ l  
**Delay volume :** 0.000 ml  
**Acquisition interval :** 0.430 sec

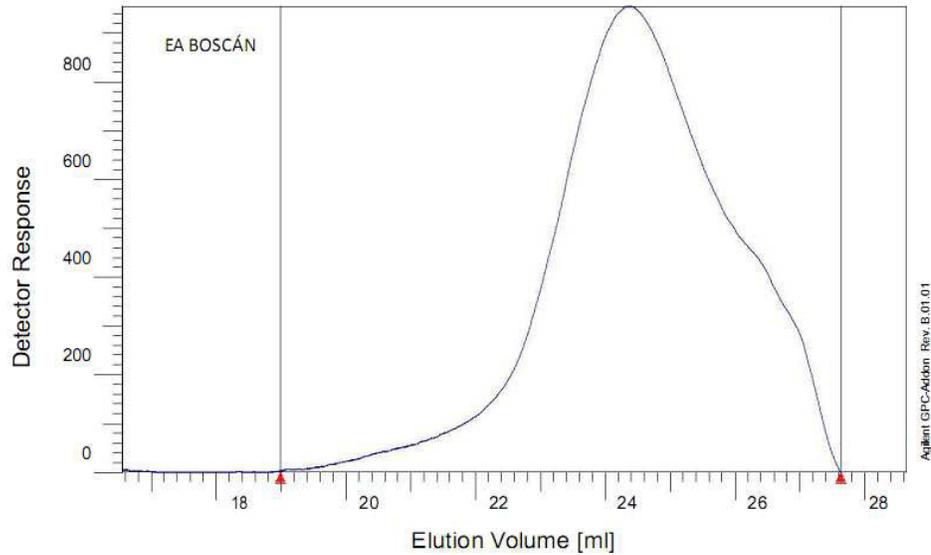


**rid1A**

<b>Mn :</b>	2.1449e2	g/mol
<b>Mw :</b>	2.8958e2	g/mol
<b>Mz :</b>	4.9637e2	g/mol
<b>Mv :</b>	0.000000	g/mol
<b>D :</b>	1.3501e0	
<b>[n] :</b>	0.000000	ml/g
<b>Vp :</b>	2.4077e1	ml
<b>Mp :</b>	2.5839e2	g/mol
<b>A :</b>	2.8538e3	ml*V
<b>10% :</b>	1.2523e2	g/mol
<b>30% :</b>	1.8051e2	g/mol
<b>50% :</b>	2.3539e2	g/mol
<b>70% :</b>	3.0463e2	g/mol
<b>90% :</b>	4.5668e2	g/mol

## Análisis CET del extracto ácido aislado del crudo Boscán

<b>Sample :</b> EA BOSCÁN <b>Injection Date :</b> 04-Dec-17, 17:13:28 <b>Calibration File :</b> C:\Chem32\GPC\calib\CAL_2ACIDOS_THF_PS_2MIXED- <b>Calibration Date :</b> E+100A_DIC17.CAL Tuesday 01/16/01 15:39:48 <b>Baseline from :</b> 15.534 min <b>Integration from:</b> 18.987 min <b>MHK - A (Cal.):</b> 0.000000E+0 <b>Eluent :</b> <b>Concentration :</b> 1.000 g/l <b>Detector 1 :</b> RID A, Refractive Index Signal <b>Operator :</b> MARIA JAIMES	<b>Baseline to :</b> 27.630 min <b>Integration to :</b> 27.630 min <b>MHK - K (Cal.):</b> 1.000000E+0 ml/g <b>Flowrate :</b> 1.000 ml/min <b>Inject volume :</b> 15.000 ul <b>Delay volume :</b> 0.000 ml <b>Acquisition interval :</b> 0.430 sec
---	---



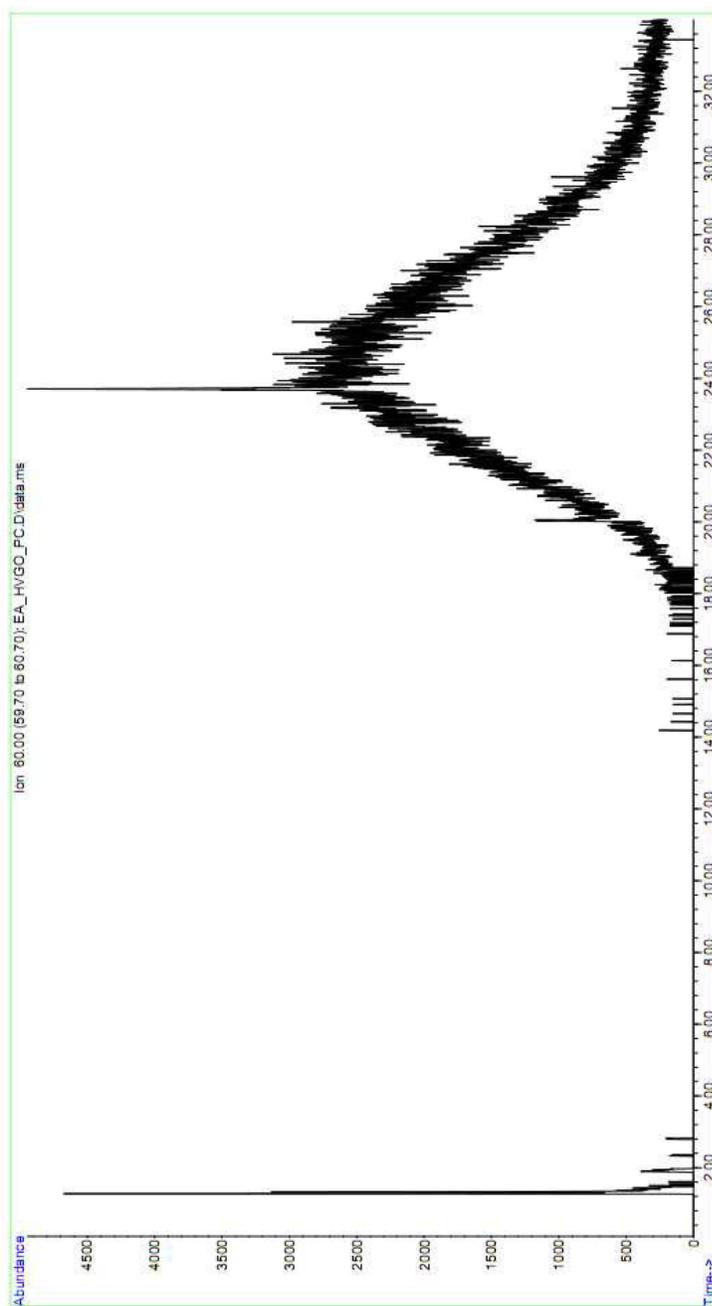
**rid1A**

<b>Mn :</b>	1.9479e2	g/mol
<b>Mw :</b>	2.7887e2	g/mol
<b>Mz :</b>	5.4023e2	g/mol
<b>Mv :</b>	0.000000	g/mol
<b>D :</b>	1.4316e0	
<b>[n] :</b>	0.000000	ml/g
<b>Vp :</b>	2.4372e1	ml
<b>Mp :</b>	2.2720e2	g/mol
<b>A :</b>	3.0272e3	ml*V
<b>10% :</b>	1.1349e2	g/mol
<b>30% :</b>	1.5910e2	g/mol
<b>50% :</b>	2.1030e2	g/mol
<b>70% :</b>	2.7911e2	g/mol
<b>90% :</b>	4.5641e2	g/mol

**ANEXO 6.** Cromatograma del ión 60 obtenido por GC/MS de los extractos ácidos aislados del HVGO del crudo Petrocedeño y de los crudos Petrocedeño, Boscán, Meré 14, Lagoteco y el producto comercial Fluka

Cromatograma del ión 60 obtenido por GC/MS del extracto ácido aislado del HVGO del crudo Petrocedeño

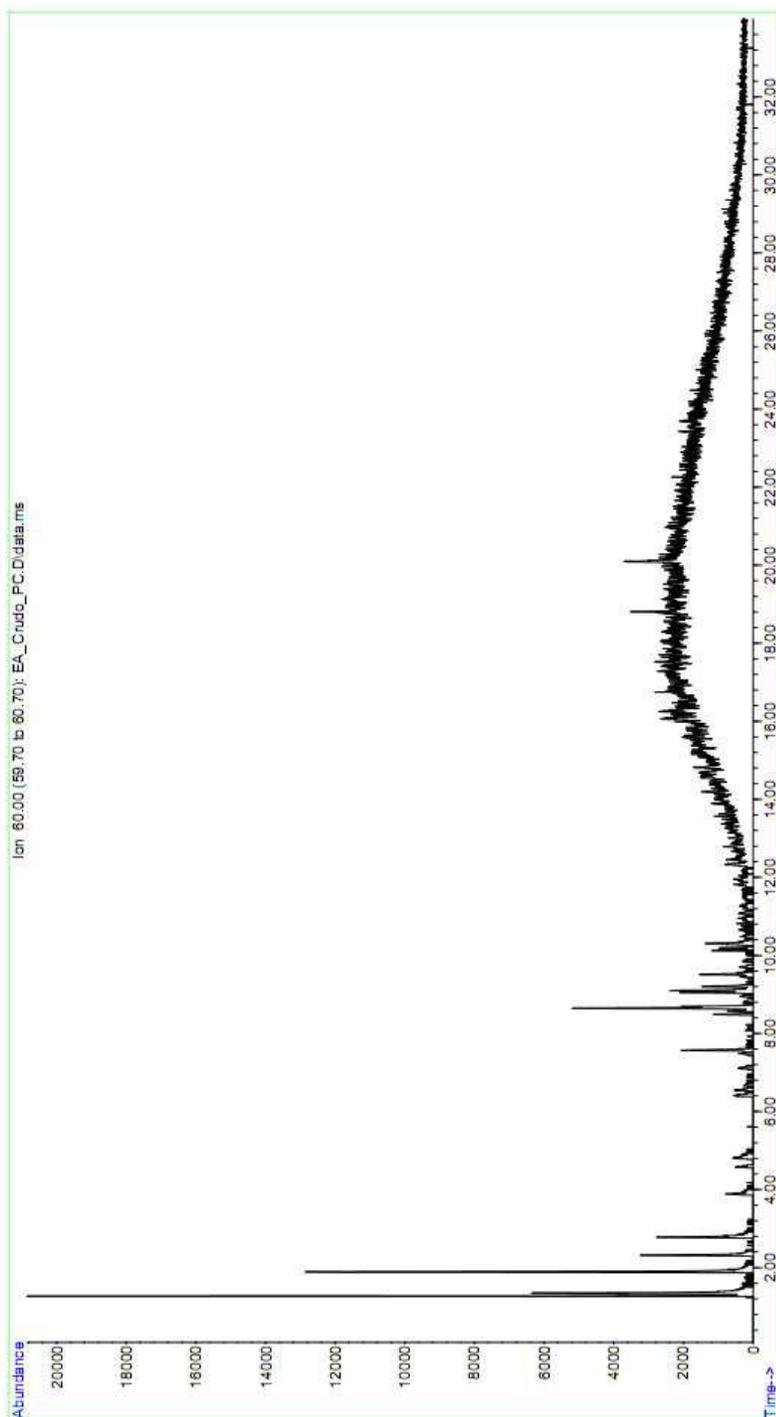
File : C:\Documents and Settings\Administrador\Escritorio\Data Esp  
... 2017\Agosto\EA\_HVGO\_PC.D  
Operator : JN  
Instrument : CAPILARES  
Acquired : 23 Aug 2017 14:31 using AcqMethod GENERAL.M  
Sample Name: EA\_HVGO\_PC  
Misc Info :



Created with novaPDF Printer ([www.novaPDF.com](http://www.novaPDF.com)). Please register to remove this message.

Cromatograma del ión 60 obtenido por GC/MS del extracto ácido aislado del crudo  
Petrocedeño

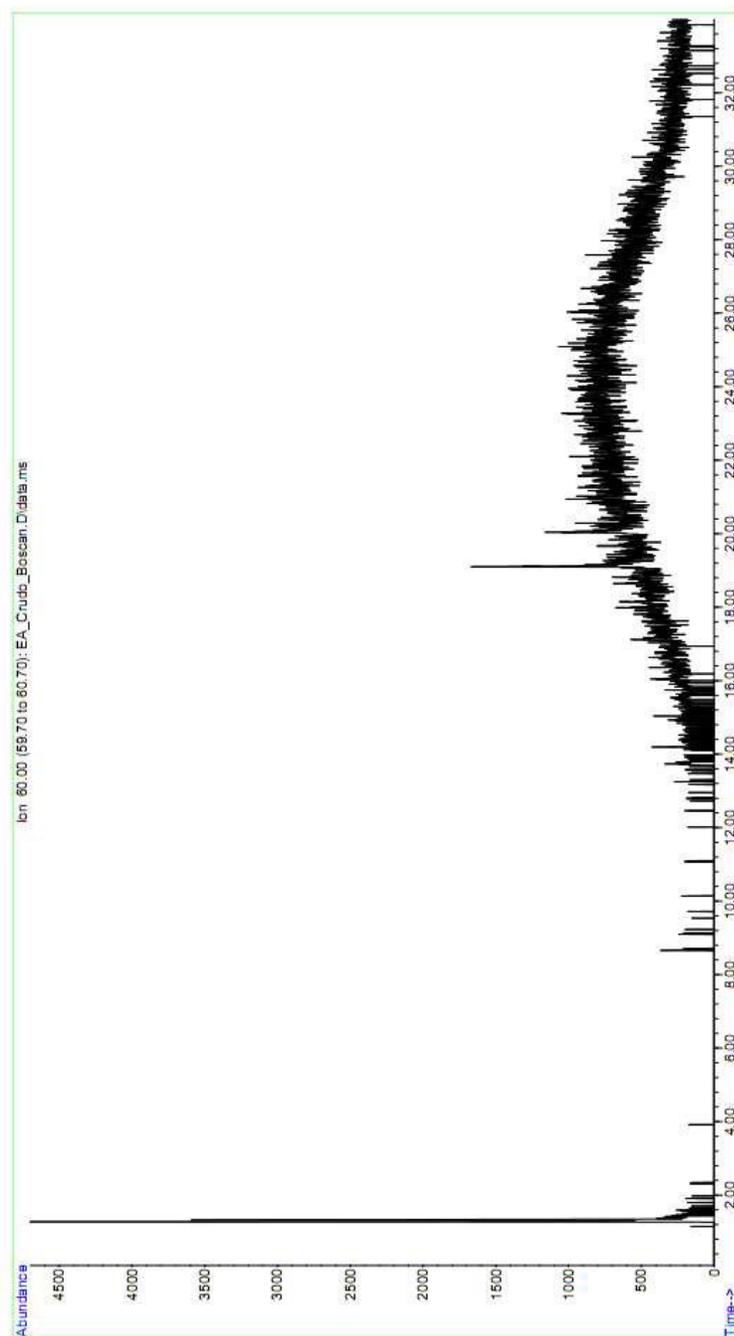
File :C:\Documents and Settings\Administrador\Escritorio\Data Esp  
... 2017\Agosto\EA\_Crudo\_PC.D  
Operator : JN  
Instrument : CAPILARES  
Acquired : 23 Aug 2017 15:13 using AcqMethod GENERAL.M  
Sample Name: EA\_Crudo\_PC  
Misc Info :



Created with novaPDF Printer ([www.novapdf.com](http://www.novapdf.com)). Please register to remove this message.

Cromatograma del ión 60 obtenido por GC/MS del extracto ácido aislado del crudo  
Boscán

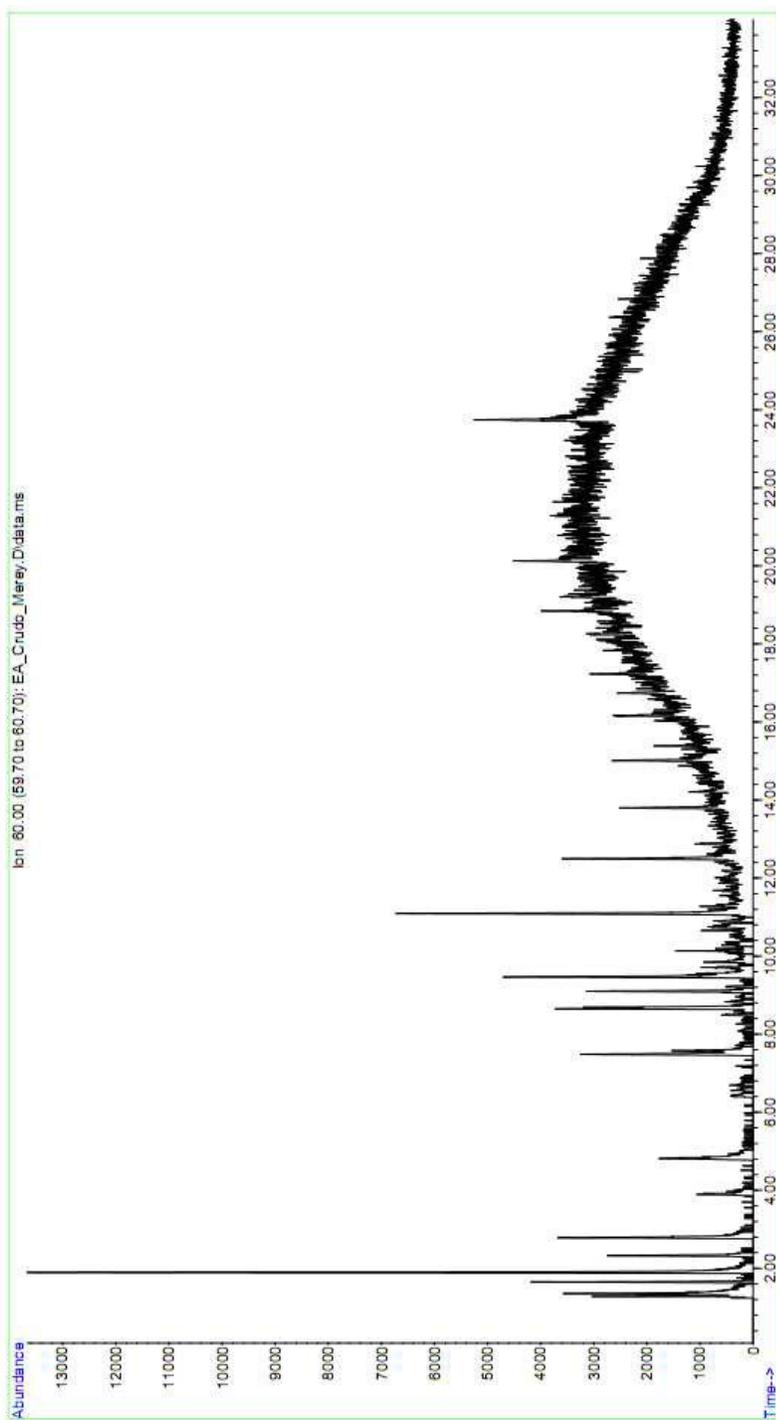
File : C:\Documents and Settings\Administrador\Escritorio\Data Esp  
... 2017\Agosto\EA\_Crudo\_Boscan.D  
Operator : JN  
Instrument : CAPILARES  
Acquired : 23 Aug 2017 15:54 using AcqMethod GENERAL.M  
Sample Name: EA\_Crudo\_Boscan  
Misc Info :



Created with novaPDF Printer ([www.novapdf.com](http://www.novapdf.com)). Please register to remove this message.

Cromatograma del ión 60 obtenido por GC/MS del extracto ácido aislado del crudo  
Merrey 14

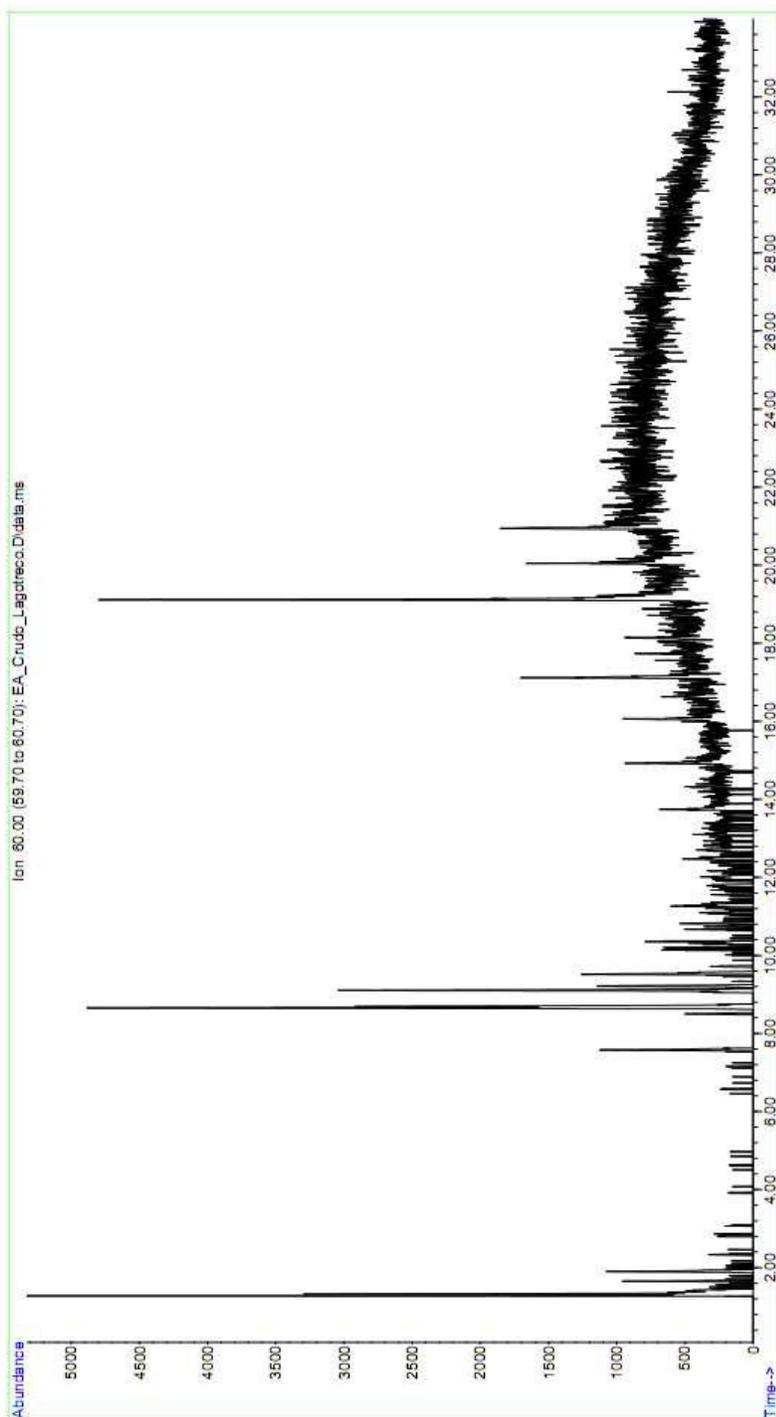
File : C:\Documents and Settings\Administrador(Escritorio)\Data Esp  
... 2017\Agosto\EA\_Crudo\_Merrey.D  
Operator : JN  
Instrument : CAPILARES  
Acquired : 23 Aug 2017 16:36 using AcqMethod GENERAL.M  
Sample Name: EA\_Crudo\_Merrey  
Misc Info :



Created with novaPDF Printer ([www.novapdf.com](http://www.novapdf.com)). Please register to remove this message.

Cromatograma del ión 60 obtenido por GC/MS del extracto ácido aislado del crudo  
Lagotreco

File :C:\Documents and Settings\Administrador\Escritorio\Data Esp  
... 2017\Agosto\EA\_Crudo\_Lagotreco.D  
Operator : JN  
Instrument : CAPILARES  
Acquired : 23 Aug 2017 17:18 using AcqMethod GENERAL.M  
Sample Name: EA\_Crudo\_Lagotreco  
Misc Info :

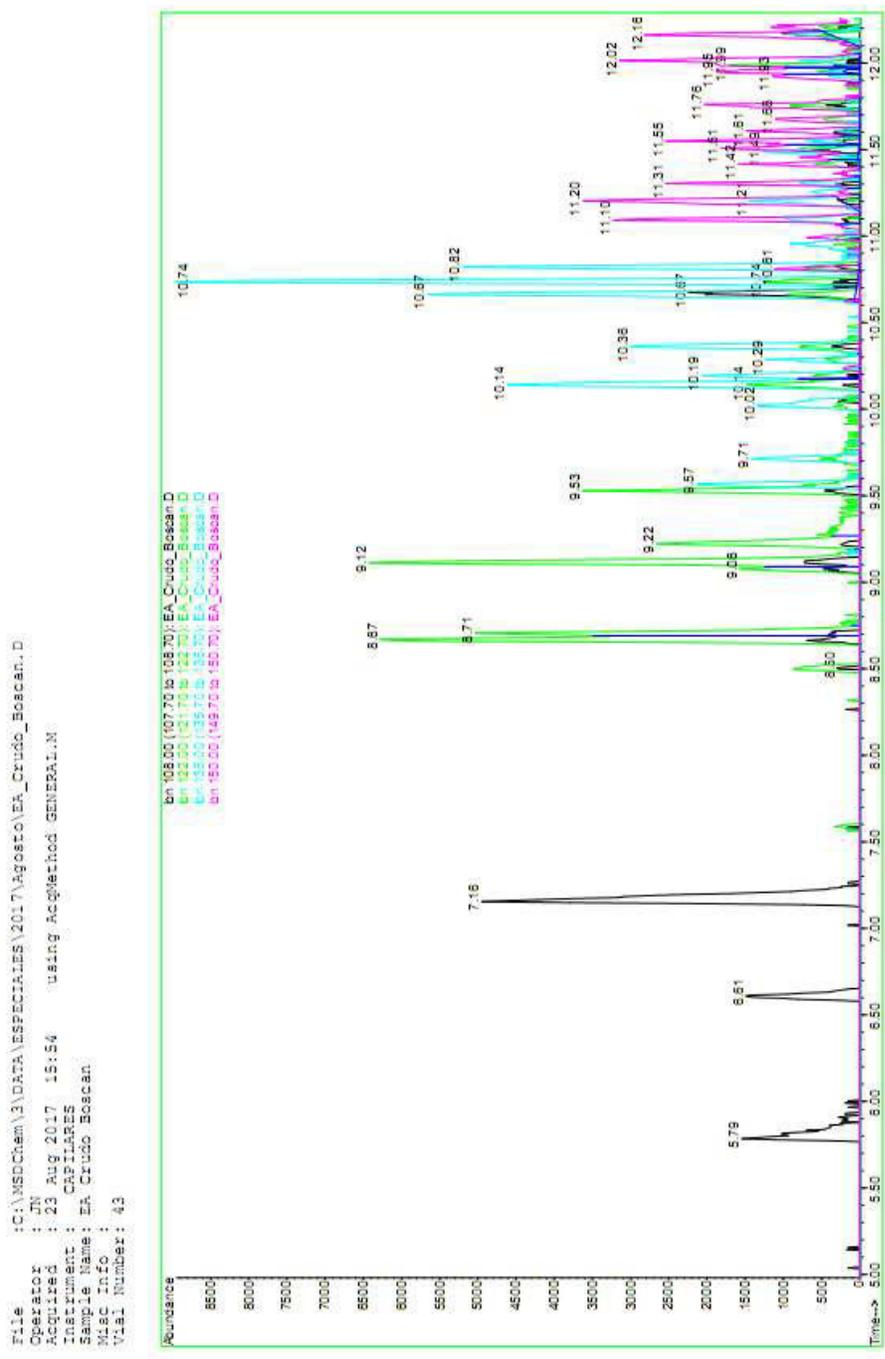


Created with novaPDF Printer ([www.novapdf.com](http://www.novapdf.com)). Please register to remove this message.



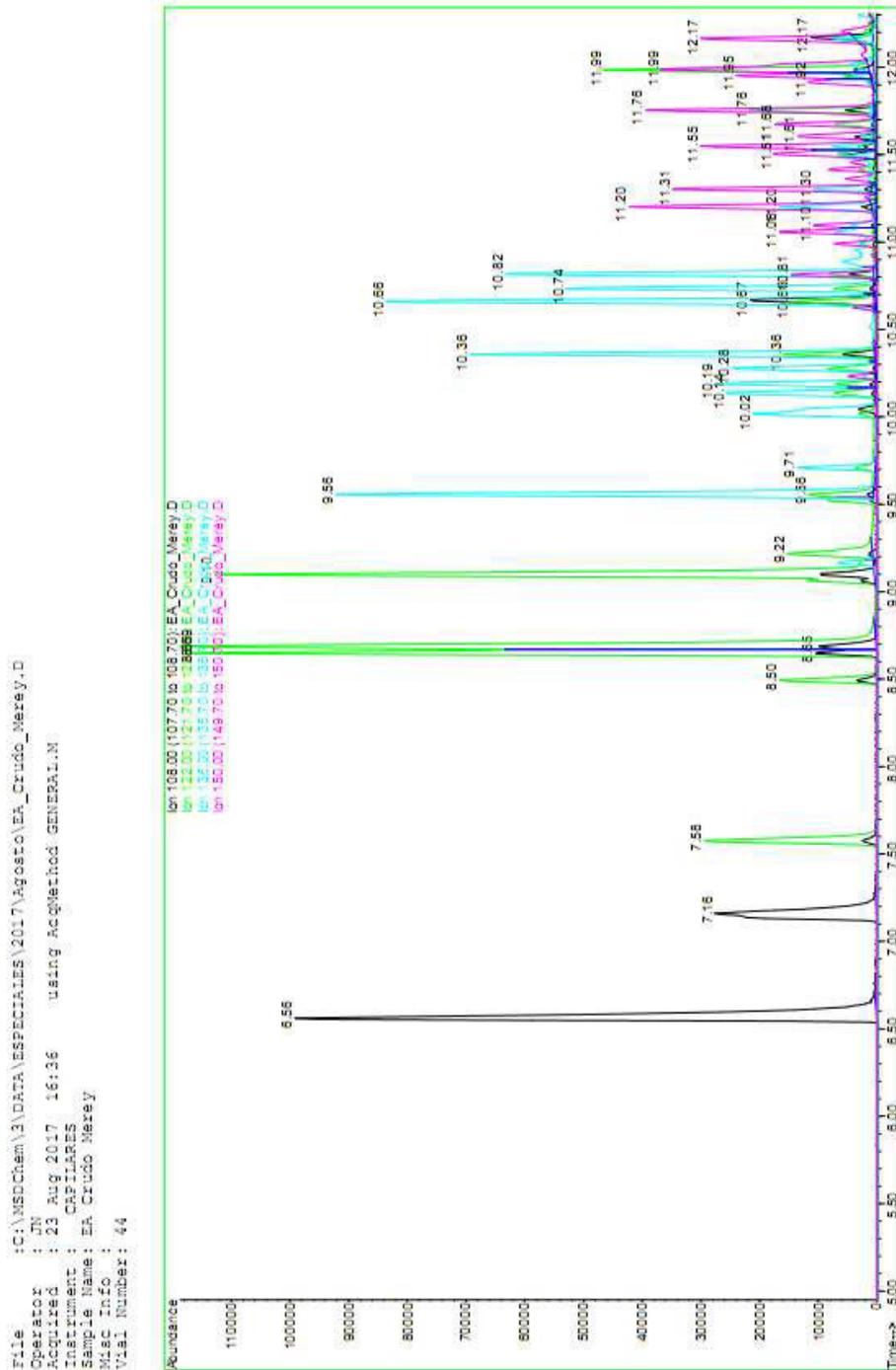
Cromatograma de iones 180 m/z (C1-fenoles), 122 m/z (C2-fenoles), 136 m/z (C3-fenoles) y 150m/z (C4-fenoles) obtenido por GC/MS y extraídos del EA del crudo

Boscán

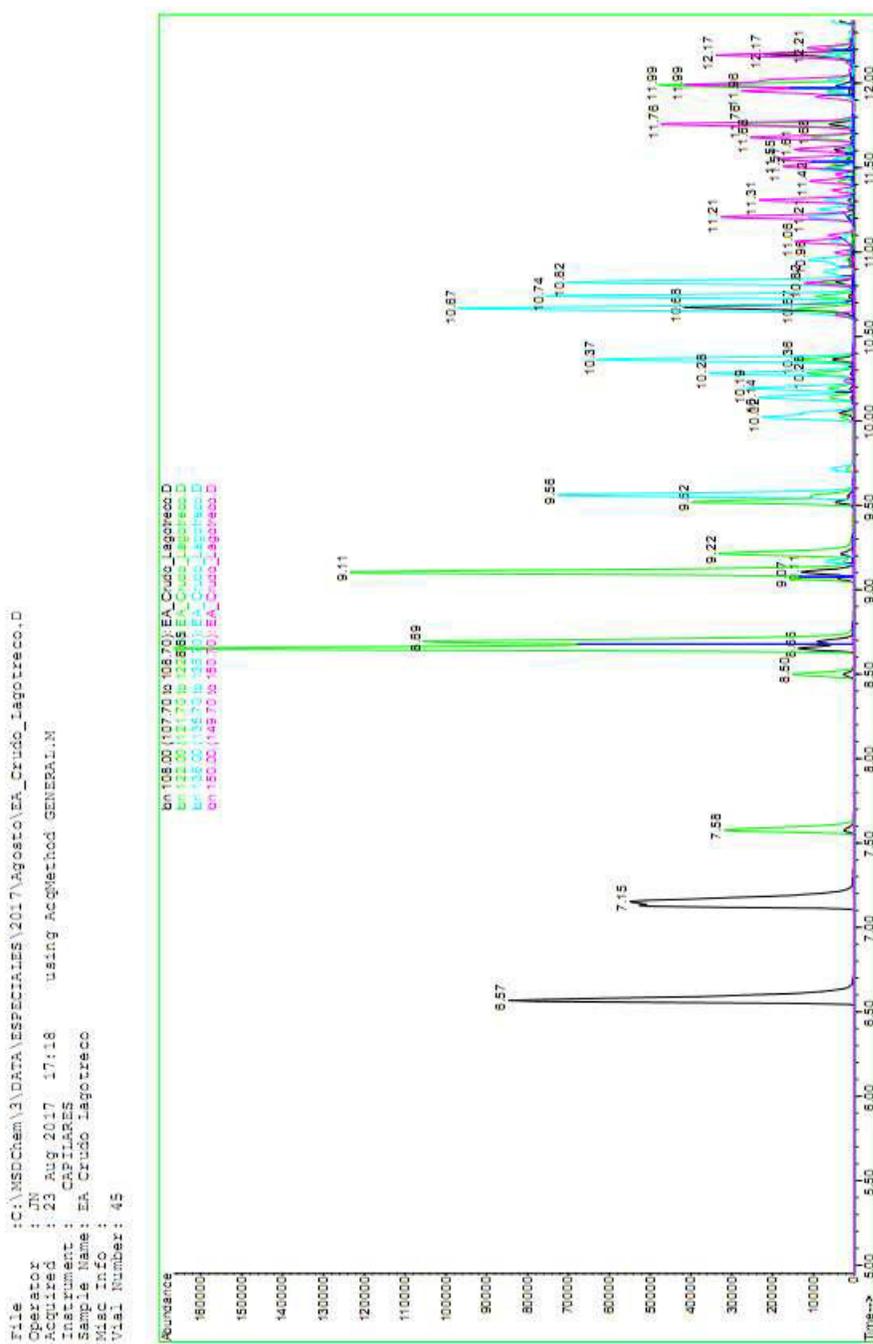


Cromatograma de iones 180 m/z (C1-fenoles), 122 m/z (C2-fenoles), 136 m/z (C3-fenoles) y 150m/z (C4-fenoles) obtenido por GC/MS y extraídos del EA del crudo

Mery 14



Cromatograma de iones 180 m/z (C1-fenoles), 122 m/z (C2-fenoles), 136 m/z (C3-fenoles) y 150m/z (C4-fenoles) obtenido por GC/MS y extraídos del EA del crudo Lagotreco



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tomczyk, N. A., Winans, R. E., Shinn, J. H., & Robinson, R. C. (2001). On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acid type distribution in a California crude oil. *Energy & Fuels*, 15(6), 1498-1504.
2. Hsu, C. S., Dechert, G. J., Robbins, W. K., & Fukuda, E. K. (2000). Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 14(1), 217-223.
3. Vivas, E., Chávez, G., Bravo, B., Ysambertt, F., & Márquez, N. (2002). Estudio de las fracciones ácidas y básicas extraídas de asfaltenos de un crudo pesado. *Ciencia*, 10(4).
4. Lee, H., & Wood, L. K. (1993). Naphthenic acid corrosion in a refinery setting. *Corrosion*, 33(9), 631-640.
5. Laredo, G. C., López, C. R., Alvarez, R. E., & Cano, J. L. (2004). Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. *Fuel*, 83(11), 1689-1695.
6. Slavcheva, E., Shone, B., & Turnbull, A. (2013). Review of naphthenic acid corrosion in oilrefining. *British Corrosion Journal*.
7. Derungs, W. A. (1956). Naphthenic Acid Corrosion-An Old Enemy Of the Petroleum Industry. *Corrosion*, 12(12), 41-46.
8. Gutzeit, J. (1977). Naphthenic acid corrosion in oil refineries. *Materials performance*, 16(10), 24-35.
9. Piehl, R. L. (1988). Naphthenic acid corrosion in crude distillation units. *Materials Performance*, 27(1), 37-43.
10. ASTM D664-01: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. (West Conshohocken, PA, Annual Book of ASTM Standards Vol. 05.01 1990).
11. ASTM D974: Standard Test Method for Acid Number and Base Number by Color Indicator Titration. (West Conshohocken, PA, Annual Book of ASTM Standards Vol. 05.01, 1990).
12. Hau, J. (2009). Predicting sulfidic and naphthenic acid corrosion. *Corrosion*, 65(12), 831-844.
13. Kivisäkk, U. H. (2005). Significance of activation of test specimens for the determination of iso-corrosion curves of stainless steels. *Corrosion*, 61(6), 602-608.
14. Yopez, O. (2005). Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel*, 84(1), 97-104.
15. Kane, R. D., & Cayard, M. S. (1999). Understanding critical factors 11, that influence refinery crude corrosiveness. *Materials performance*, 38(7), 48-54.

16. Kapusta, S. D., Ooms, A., Smith, A., Van den Berg, F., & Fort, W. (2004). Safe processing of acid crudes. *Corr. Paper*, 4637, 1-19.
17. Wu, X., Jing, H., Zheng, Y., Yao, Z., & Ke, W. (2004). Erosion–corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. *Wear*, 256(1), 133-144
18. Heler, J. J. (1963). Corrosion of refinery equipment by naphthenic acid. *Mater. Prot*, 2(9), 90-6.
19. Hua, R., Wang, J., Kong, H., Liu, J., Lu, X., & Xu, G. (2004). Analysis of sulfur-containing compounds in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. *Journal of separation science*, 27(9), 691-698.
20. Carbognani, L., Méndez, A., & Sánchez, V. (1999). Caracterización de Crudos Venezolanos. Orígenes, Razones y Necesidades. *Acta Científica Venezolana*, 50(1), 11-17.
21. Hopkinson, B. E., & Penuela, L. E. (1997). Naphthenic acid corrosion by Venezuelan crudes. *Stainless steel world*, 9(6), 54-59.
22. Nugent, M. J., & Dobis, J. D. (1998, January). Experience with naphthenic acid corrosion in low TAN crudes. In *CORROSION 98*. NACE International.
23. Bacon, R., & Tordo, S. (2005). Crude oil price differentials and differences in oil qualities: a statistical analysis. *ESMAP technical paper*, 81(1.31).
24. Scattergood, G. L., Strong, R. C., & Lindley, W. (1987). Naphthenic acid corrosion, an update of control methods. G. L. Scattergood, R. C. Strong, W. A. Lindley, Nalco Chemical Co., P. O. Box 87, Sugar Land, TX 77478, *Corrosion* 87/197, NACE, Houston, TX, Per Copy\$ 4. 00.
25. Barrow, M. P., McDonnell, L. A., Feng, X., Walker, J., & Derrick, P. J. (2003). Determination of the nature of naphthenic acids present in crude oils using nanospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: The continued battle against corrosion. *Analytical chemistry*, 75(4), 860-866.
26. Mackenzie, A. S., Wolff, G. A., & Maxwell, J. R. (1981). Fatty acids in some biodegraded petroleums. Possible origins and significance. *Advances in organic geochemistry*, 637-649.
27. Gruber, L. D. A., Damasceno, F. C., Caramão, E. B., Jacques, R. A., Geller, A. M., & Campos, M. C. V. D. (2012). Naphthenic acids in petroleum. *Química Nova*, 35(7), 1423-1433.
28. Damasceno, F. C., Gruber, L. D., Geller, A. M., de Campos, M. C. V., Gomes, A. O., Guimarães, R. C., ... & Caramão, E. B. (2014). Characterization of naphthenic acids using mass spectroscopy and chromatographic techniques: study of technical mixtures. *Analytical Methods*, 6(3), 807-816.
29. Paper No. 197. In: *Proceedings of the CORROSION'87*. NACE International, Houston, TX.

30. Craig Jr, H. L. (1995). Naphthenic acid corrosion in the refinery (No. CONF-950304). NACE International, Houston, TX (United States).
31. Speight, J. G. (2014). The chemistry and technology of petroleum. CRC press.
32. Fan, T. P. (1991). Characterization of naphthenic acids in petroleum by fast atom bombardment mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 5(3), 371-375.
33. Headley, J. V., & McMartin, D. W. (2004). A review of the occurrence and fate of naphthenic acids in aquatic environments. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(8), 1989-2010.
34. Wade, L. G., Pedrero, Á. M., & García, C. B. (2004). *Química orgánica* (No. QD251. 2 W3218 2004). España: Pearson Prentice Hall.
35. Ovalles, C., del Carmen García, M., Lujano, E., Aular, W., Bermúdez, R., & Cotte, E. (1998). Structure/interfacial activity relationships and thermal stability studies of Cerro Negro crude oil and its acid, basic and neutral fractions. *Fuel*, 77(3), 121-126.
36. Choi, K. Y., & Kim, S. S. (2005). Morphological analysis and classification of types of surface corrosion damage by digital image processing. *Corrosion Science*, 47(1), 1-15.
37. Speight, J. G. (2014). The chemistry and technology of petroleum. CRC press.
38. Babaian-Kibala, E., Craig Jr, H. L., Rusk, G. L., Blanchard, K. V., Rose, T. J., Uehlein, B. L., & Summers, M. A. (1993). Naphthenic acid corrosion in refinery settings. *Materials Performance;(United States)*, 32(4).
39. Groysman, A., Brodsky, N., Pener, J., & Shmulevich, D. (2007, January). Low temperature naphthenic acid corrosion study. In *CORROSION 2007*. NACE International.
40. Hau, J. L. (2001). Influencia de Compuestos de Azufre en la Corrosión por Ácidos Nafténicos. Informe Técnico, PDVSA-Intevep, Departamento de Tecnología de Infraestructura (TEIN), pp. 4-8.
41. ASTM D3339 – 12. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Semi-Micro Color Indicator Titration.
42. ASTM D1534 - 95(2008). Standard Test Method for Approximate Acidity in Electrical Insulating Liquids by Color-Indicator Titration
43. UOP 565-05. Acid Number and Naphthenic Acids by Titration. standard by UOP LLC, A Honeywell Company, 03/09/2005.
44. UOP 587-92. Acid Number and Naphthenic Acids by Colorimetric Titration. standard by UOP LLC, A Honeywell Company, 01/01/1992 Kane, R. D., & Cayard, M. S. (1998). Assess crude oil corrosivity. *Hydrocarbon Processing*, 77(10), 97-103.
45. Craig Jr, H. L. (1996). Temperature and velocity effects in naphthenic acid corrosion (No. CONF-960389--). NACE International, Houston, TX (United States).

46. ASTM G 1. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens," Philadelphia, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials.
47. Hau B. J., Yopez, O., Vera, J., Ledezma, M. (2000). Status report on the progress of the Fe Powder Test. PDVSA Intevp Technical Report, INT-7320,200, 1-39.
48. Hau, J. L., Yopez, O., Specht, M. I., & Lorenzo, R. (1999). The iron powder test for naphthenic acid corrosion studies (No. CONF-990401--). NACE International, Houston, TX (United States).
49. ASTM D5708. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry.
50. ASTM G151. Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources.
51. Shi, Q., Hou, D., Chung, K. H., Xu, C., Zhao, S., & Zhang, Y. (2010). Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 24(4), 2545-2553.
52. McCarthy, R. D., & Duthie, A. H. (1962). A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. *Journal of Lipid Research*, 3(1), 117-119.
53. Ramljak, Z., Solc, A., Arpino, P., Schmitter, J. M., & Guiochon, G. (1977). Separation of acids from asphalts. *Analytical Chemistry*, 49(8), 1222-1225.
54. Pearson, C. D., & Green, J. B. (1989). Comparison of processing characteristics of Mayan and Wilmington heavy residues: 2. Characterization of vanadium and nickel complexes in acid-base-neutral fractions. *Fuel*, 68(4), 465-474.
55. Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M. A., Khazen, J., Borges, B., Pereira, J. C., & Méndez, B. (1999). Isolation and characterization of low and high molecular weight acidic compounds from Cerro Negro extraheavy crude oil. Role of these acids in the interfacial properties of the crude oil emulsions. *Energy & Fuels*, 13(2), 333-335.
56. Zhang, Y., Shi, Q., Li, A., Chung, K. H., Zhao, S., & Xu, C. (2011). Partitioning of crude oil acidic compounds into subfractions by extrography and identification of isoprenoidyl phenols and tocopherols. *Energy & Fuels*, 25(11), 5083-5089.
57. Cantwell, F. F., & Losier, M. (2002). Liquid—liquid extraction. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 37, pp. 297-340). Elsevier.
58. Dzidic, I., Somerville, A. C., Raia, J. C., & Hart, H. V. (1988). Determination of naphthenic acids in California crudes and refinery wastewaters by fluoride ion chemical ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 60(13), 1318-1323.

59. Shi, L. J., Shen, B. X., & Wang, G. Q. (2008). Removal of naphthenic acids from Beijiang crude oil by forming ionic liquids. *Energy & Fuels*, 22(6), 4177-4181.
60. Thurman, E. M. (1998). Solid-phase extraction: principles and practice. *Chemical analysis*; 147.
61. Meredith, W., Kelland, S. J., & Jones, D. M. (2000). Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. *Organic Geochemistry*, 31(11), 1059-1073.
62. Farooq, U., Asif, N., Tweheyo, M. T., Sjöblom, J., & Øye, G. (2011). Effect of low-saline aqueous solutions and ph on the desorption of crude oil fractions from silica surfaces. *Energy & Fuels*, 25(5), 2058-2064.
63. Borgund, A. E., Erstad, K., & Barth, T. (2007). Fractionation of crude oil acids by HPLC and characterization of their properties and effects on gas hydrate surfaces. *Energy & Fuels*, 21(5), 2816-2826.
64. Ondyak, J., Subramaniam, M., Noland, J., Comer, D., & Shah, P. (2016, June). Changing Perspectives on TAN Management in Refining. In *CORROSION 2016*. NACE International.
65. Yoon, Y., Kosacki, I., & Srinivasan, S. (2016, June). Naphthenic Acid and Sulfur Containing Crude Oil Corrosion: A Comparative Review. In *CORROSION 2016*. NACE International.
66. Jin, P., Robbins, W., & Bota, G. (2016, June). Mechanism of High Temperature Corrosion by Model Naphthenic Acids. In *CORROSION 2016*. NACE International.
67. Jauseau, N., & Nestic, S. (2016, June). A study of the flow effect on naphthenic acid corrosion of mild steel. In *CORROSION 2016*. NACE International.
68. ASTM E1252. Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.
69. ASTM D2896. Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration.
70. ASTM D5291. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants.
71. ASTM D2887. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
72. COVENIN 2044-74. Determinación de metals por espectrofotometría de absorción atómica en crudos y productos afines.
73. ASTM D1298. Método de prueba estándar para determinar la densidad, la densidad relativa o la gravedad API del petróleo crudo y los productos líquidos derivados del petróleo mediante el método del densímetro.

74. ASTM D2662. Método de prueba estándar para la determinación de azufre en productos derivados del petróleo mediante espectrofluorimetría de rayos x por dispersión de longitud de onda.
75. Colati, K. A., Dalmaschio, G. P., de Castro, E. V., Gomes, A. O., Vaz, B. G., & Romão, W. (2013). Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). *Fuel*, 108, 647-655.
76. Da Silva, Monica Teixeira, et al. Method for determination of the total acid number and naphthenic acid number of petroleum, petroleum cuts and petroleum emulsions of water-in-oil type by mid-infrared spectroscopy. U.S. Patent No. 8,222,605. 17 Jul. 2012.
77. Chang, R., & Overby, J. (2000). *General chemistry: the essential concepts*. Mc Graw Hill.
78. Yépez, Omar. "On the chemical reaction between carboxylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid." *Fuel* 86.7-8 (2007): 1162-1168.
79. Hau, J. L., Yepez, O., Specht, M. I., & Torres, L. (2000, January). Classifying Crude Oils According to Corrosivity Using the Fe-Powder Test. In *CORROSION 2000*. NACE International.
80. Gross, J. H. (2006). *Mass spectrometry: a textbook*. Springer Science & Business Media.
81. Turnbull, A., Slavcheva, E., & Shone, B. (1998). Factors controlling naphthenic acid corrosion. *Corrosion*, 54(11), 922-930.
82. Chakravarthy, R., Naik, G. N., Savalia, A., Sridharan, U., Saravanan, C., Das, A. K., & Gudasi, K. B. (2016). Determination of Naphthenic Acid Number in Petroleum Crude Oils and Their Fractions by Mid-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 30(10), 8579-8586.
83. ASTM G4 - 01(2014). *Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications*