

IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN CORTES DESTILADOS DEL PETRÓLEO

María Bernarda Epele, YPF Tecnología, maria.epele@ypftecnologia.com
Mariano Cipollone, YPF Tecnología, mariano.cipollone@ypftecnologia.com
Verónica López, YPF Tecnología, veronica.lopez@ypftecnologia.com

Sinopsis

Los ácidos nafténicos (NAs) presentes en los crudos provocan corrosión en las unidades de destilación. De acuerdo al tipo de crudo, condiciones de operación y metalurgia se verán afectadas diferentes zonas de las unidades de destilación. La corrosión disminuye el factor operativo en los equipos provocando paros no programados con el consiguiente lucro cesante.

Hasta el momento no existe una norma internacional reconocida para la determinación de acidez nafténica en crudos y cortes. En la actualidad se emplea la norma ASTM D664 para la determinación del número de ácido total (TAN). Su aplicación contempla la acidez generada por ácidos inorgánicos y orgánicos, entre otros. El único método publicado para determinar la acidez nafténica es el UOP 565. En él se redacta un procedimiento para determinar NAN (naphthenic acid number) en productos del petróleo, destilados y materiales similares. Se realizan suposiciones y aproximaciones que no conducen a una determinación específica del contenido de ácidos nafténicos y sus sales, lo cual lo convierte en un método controversial y poco confiable, por ende poco utilizado, difundido y no considerado entre los análisis de rutina.

El objetivo de este trabajo fue el desarrollo de una metodología simple para el análisis de ácidos nafténicos en cortes destilados del petróleo que permita obtener información acerca de la distribución de estas especies agresivas en los diferentes cortes.

Se seleccionó un crudo de elevada acidez nafténica y se lo destiló para obtener los cortes correspondientes. Con éstos se realizaron las actividades necesarias para el desarrollo del trabajo. La metodología final consiste en la extracción, cuantificación y caracterización de los NAs.

Entre las técnicas empleadas a lo largo del trabajo se encuentran la potenciometría, FTIR (espectrometría infrarroja por transformada de Fourier) y ESI-/MS-MS (espectrometría de masas con ionización por electrospray).

Introducción

Los ácidos nafténicos son una mezcla compleja de ácidos carboxílicos cíclicos y acíclicos que respetan la fórmula general $C_nH_{2n+2}O_2$ donde n es el número de carbonos y Z , la serie homóloga. No existe una definición única y aceptada, por esto la información detallada en este ítem corresponde a la definición más comúnmente utilizada. En la figura 1 se pueden ver algunas estructuras de las series homólogas de NAs.

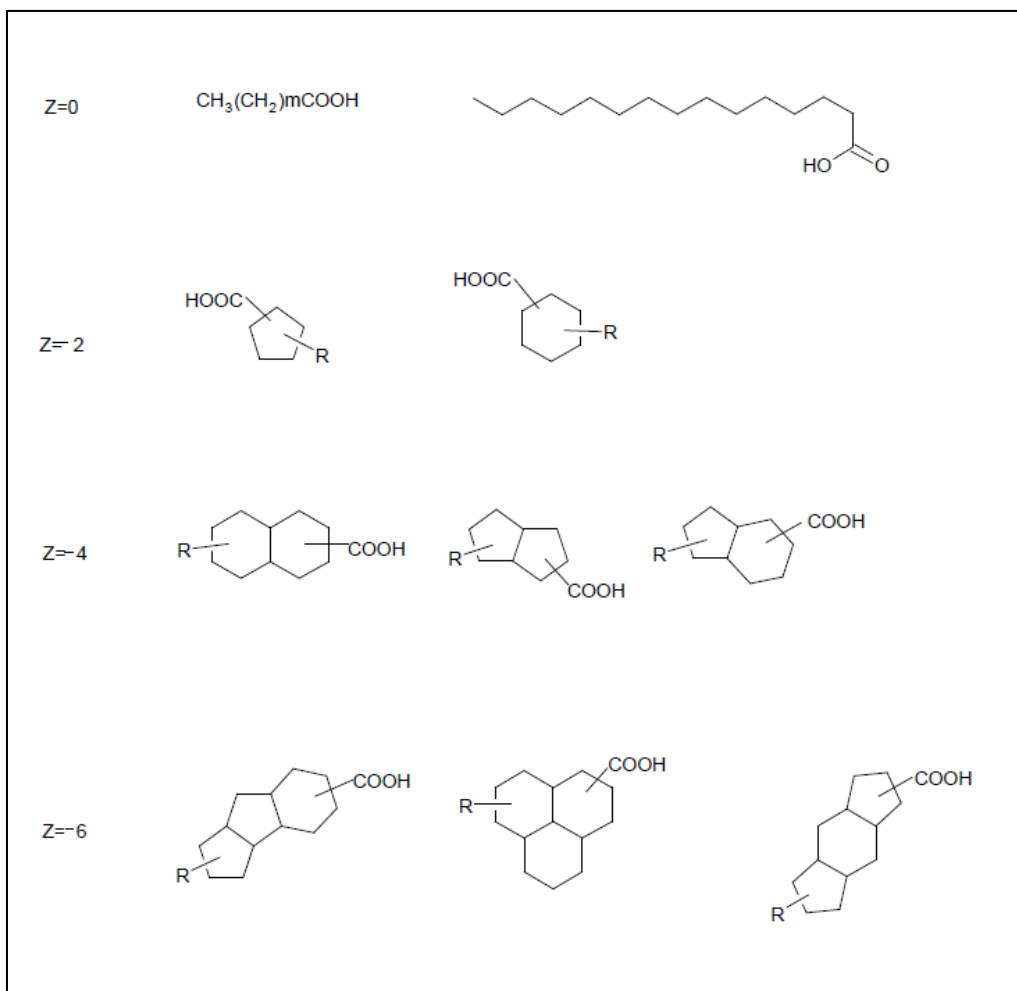


Figura 1. Posibles estructuras de las series homólogas $Z=0$ a $Z=-6$

Las estructuras representadas son generales, útiles a modo ilustrativo para describir las series. Estrictamente no se conoce en detalle la posición y estructura de los sustituyentes, aunque lo más común es que el grupo carboxílico se encuentre directamente ligado al anillo y el grupo R esté formado por una cadena de carbonos.

El trabajo se desarrolló en cinco etapas:

- I. Desarrollo de la metodología de extracción de NAs. Para esta etapa se utilizaron un corte destilado de un crudo con alto contenido de ácidos nafténicos (Crudo A), una base lubricantes C40 de la cual se conoce que no contiene ácidos nafténicos y un estándar de ácidos nafténicos marca Kodak.
- II. Aplicación de la metodología para el análisis de un crudo con alto contenido de ácidos nafténicos y sus cortes.
- III. Comparación de los resultados obtenidos aplicando la metodología desarrollada con los obtenidos aplicando UOP 565.
- IV. Análisis de los extractos correspondientes al crudo y cortes con alto contenido de acidez nafténica.
- V. Validación de los métodos desarrollados y caracterización más exhaustiva de los extractos utilizando ESI-/MS-MS

Desarrollo

I. Desarrollo de la metodología de extracción de NAs

La metodología se desarrolló utilizando criterios de simplicidad y factibilidad de realización. Por esta razón se utilizó una extracción líquido-líquido regulando la polaridad de la mezcla extractiva de modo de extraer sólo los ácidos nafténicos.

Se ensayó la metodología sobre un corte 250-310°C del Crudo A y para determinar la selectividad de la extracción se compararon los espectros IR del estándar de NAs y el del extracto.

Los compuestos absorben radiación infrarroja de acuerdo a su composición y configuración espacial. El espectro IR de cualquier sustancia puede dividirse en dos grandes zonas: la región de identificación de grupos funcionales ($4000 >> 1500 \text{ cm}^{-1}$) y la región de huella dactilar ($\nu < 1500 \text{ cm}^{-1}$). En la primera de estas regiones, las bandas observadas pueden ser asignadas a la presencia de distintos grupos funcionales en la muestra. En esta zona, los espectros de compuestos diferentes, pero que tienen características similares, son muy parecidos.

Se realizó el espectro del extracto obtenido y se comparó con el del estándar Kodak. En la figura 2 que sigue a continuación se muestran los espectros mencionados.

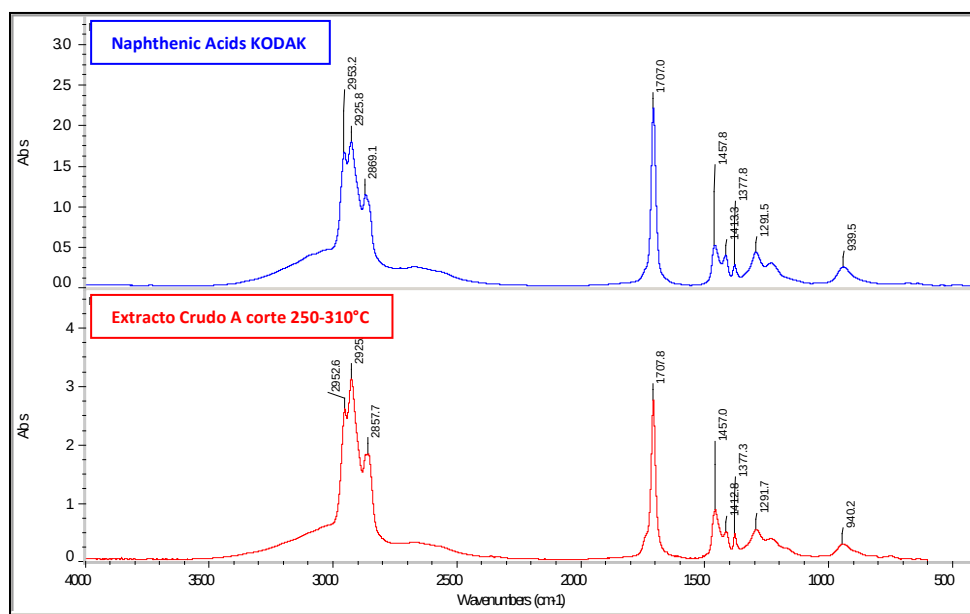


Figura 2. Espectros IR del estándar de NAs y extracto del corte 250-310°C del crudo A

Como puede observarse, los espectros son muy similares y poseen las mismas bandas de absorción, que son las que están indicadas. Esto evidencia que la extracción fue selectiva a ácidos nafténicos.

Una vez garantizada la selectividad de la extracción se procedió a determinar su eficiencia. Para ello se realizó la extracción a una base lubricante C40 (que se conoce que no tiene NAs) y a otra muestra del mismo aceite con el agregado de una cantidad conocida del estándar de ácidos nafténicos. En la tabla 1 se muestra el detalle experimental y los resultados obtenidos para los duplicados (Test 1 y Test 2).

Muestra original: Aceite C40 de $\delta=0,8785$ g/ml
 Estándar: Kodak Naphthenic Acids. Acid number Practical 225-260. BP 160-198°C /6mm
 Muestra aditivada: Aceite C40 con 4,5 %p/p de NAs

Test 1:
 Muestra aditivada: 70,28g
 Masa obtenida (NAs): 2,36g
 Recuperación: 75%

Test 2:
 Muestra aditivada: 34,16g
 Masa obtenida (NAs): 1,13g
 Recuperación: 74%

Tabla 1. Resultados de la eficiencia de extracción

El valor de 75% para la eficiencia de extracción del método fue considerado satisfactorio y con este resultado se dio por finalizada la etapa de Desarrollo de la metodología de extracción de NAs.

II. Aplicación de la metodología para el análisis de un crudo con alto contenido de ácidos nafténicos y sus cortes.

La extracción se realizó primero sobre los cortes más livianos, luego sobre los más pesados y por último sobre el crudo. El cálculo del contenido de NAs se realizó utilizando la masa inicial y la masa de extracto obtenida. Los resultados para cada corte y el crudo se muestran en la tabla 2. Cada Test corresponde a un ensayo.

Corte 200-250°C

Test 1:	Test 2:
Muestra: 68,33g	Muestra: 67,31g
Masa obtenida (NAs): 0,01g	Masa obtenida (NAs): <0,01g
Contenido NAs: 0,018% p/p	Contenido NAs: 0,002% p/p

Corte 250-310°C

Test 1:	Test 2:
Muestra: 70,25g	Muestra: 69,40g
Masa obtenida (NAs): 0,56g	Masa obtenida (NAs): 0,58g
Contenido NAs: 0,79% p/p	Contenido NAs: 0,84% p/p

Corte 310-370°C

Test 1:	Test 2:
Muestra: 87,89g	Muestra: 89,93g
Masa obtenida (NAs): 0,88g	Masa obtenida (NAs): 0,99g
Contenido NAs: 1,00% p/p	Contenido NAs: 1,10% p/p

Corte 370-450°C

Test 1:	Test 2:
Muestra: 71,94g	Muestra: 79,26g
Masa obtenida (NAs): 1,90g	Masa obtenida (NAs): 2,06g
Contenido NAs: 2,64% p/p	Contenido NAs: 2,60% p/p

Corte 450-550°C

Test 1

Muestra: 65,23g

Masa obtenida (NAs): 2,67g

Contenido NAs: 4,1%

Test 2

Muestra: 72,35g

Masa obtenida (NAs): 3,18g

Contenido NAs: 4,4%

Crudo

Test 1:

Muestra: 72,96g

Masa obtenida (NAs): 0,01g

Test 2:

Muestra: 72,78g

Masa obtenida (NAs): 0,14g

Debido a que en el caso del Test 1 no se obtuvo ningún extracto y en el del Test 2 la cantidad de extracto fue muy escasa se realizaron modificaciones al proceso extractivo original. Los resultados fueron los siguientes:

Test 3:

Muestra: 78,32g

Masa obtenida (NAs): 1,06g

Contenido NAs: 1,35% p/p

Test 4:

Muestra: 29,17g

Masa obtenida (NAs): 0,89g

Contenido NAs: 3,05% p/p

Tabla 2. Resultados de la extracción del Crudo A y sus cortes

Las conclusiones sobre el método de extracción para cada corte son las siguientes:

a) Corte 200-250°C

Para este corte, se presume que el bajo contenido de NAs genera la dispersión de valores observada en la tabla 2. Una posible solución sería utilizar una mayor cantidad de muestra para la extracción, pero debido a que la cantidad de corte disponible es muy escasa, no se pudo probar esta alternativa. Se define empíricamente que el límite de aplicabilidad de la metodología de extracción es para muestras con contenido de NAs > 0,5%.

b) Corte 250-310°C:

Los resultados obtenidos son reproducibles.

c) Corte 310-370°C:

Los resultados obtenidos son reproducibles.

d) Corte 370-450°C:

Los resultados obtenidos son reproducibles.

e) Crudo y corte 450-550°C

Para este tipo de muestras la polaridad afecta tanto la eficiencia de extracción como la selectividad. Por esta razón se descarta realizar extracciones con fines cuantitativos. Respecto a su uso con fines cualitativos, de caracterización, se recomienda realizar las etapas de lavado y purificación en forma más exhaustiva que para los cortes anteriores.

En la tabla 3 se resumen los resultados más importantes de la etapa de extracción. Los resultados de eficiencia de extracción se obtuvieron por el método del sobreagregado.

	Eficiencia de extracción	Uso cuantitativo	Uso cualitativo
Corte 200-250°C	75	Si	Si
Corte 250-310°C	75	Si	Si
Corte 310-370°C	75	Si	Si
Corte 370-450°C	65	No*	Si
Corte 450-550°C	<65	No	Si [#]
Crudo	No determinado	No	Si [#]

Tabla 3. Resultados de la etapa de extracción

* Si bien el valor es reproducible, no es recomendado usar con fines cuantitativos un porcentaje de recuperación inferior a 70%.

La etapa purificación tiene que ser más intensiva para estas muestras.

III. Comparación de los resultados obtenidos aplicando la metodología desarrollada con los obtenidos aplicando UOP 565.

En la tabla 4 se muestran los resultados de NAN aplicando el método UOP 565 y el de TAN aplicando ASTM D664 para los cortes del crudo A. Se muestran también los valores de temperatura de destilación media (TDM) para cada corte debido a que el método UOP 565 sugiere expresar los resultados de NAN obtenidos como % p/p utilizando un gráfico de Peso Molecular Medio vs T° de destilación media (TDM).

La norma es aplicable a destilados medios, y por lo tanto la curva finaliza antes de llegar a la TDM del corte 370-450°C. Como no es posible realizar una extrapolación más allá del rango contemplado por el método, no fue viable convertir el resultado obtenido para el corte 370-450 de mg KOH/g a % p/p.

	T° de destilación media - SIMDIS (°C)	NAN (% p/p)	NAN (mg KOH/g)	TAN (mg KOH/g)
Corte 200-250°C	223,5	0,2	0,7	0,677
Corte 250-310°C	285,5	1,0	2,6	2,598
Corte 310-370°C	336,0	3,4	5,4	5,467
Corte 370-450°C	396,0	-	6,4	6,518

Tabla 4. Resultados aplicando UOP 565

Observando los resultados puede concluirse que, de acuerdo con el método UOP 565, toda la acidez de los cortes del crudo A es debida a ácidos nafténicos.

El valor de NAN no se informa con mayor precisión debido que se desconoce la repetitividad del método de extracción que se realiza en el método UOP 565.

En la tabla 5 se muestran los valores de NAN expresados en %p/p para los cortes más livianos. Allí puede verse una tendencia, aunque leve, de la UOP 565 a arrojar valores superiores al método propio.

	NAN UOP 565 (%p/p)	NAN método propio (%p/p)
Corte 200-250°C	0,2	<0,5
Corte 250-310°C	1,0	0,82
Corte 310-370°C	3,4	1,05

Tabla 5. Valores de NAN obtenidos mediante UOP y método propio

Para comprender las causas de la tendencia antes mencionada se seleccionó el corte 310-370°C del crudo A y la base lubricante C40 y se determinó el TAN a cada uno en tres situaciones diferentes:

1. Sin ningún tratamiento previo.
2. Luego de extraer los ácidos nafténicos con el método propio
3. Luego de realizar UOP 565 sobre la muestra tratada con el método propio

Los resultados de estos análisis se muestran en la tabla 6.

De la comparación de los valores obtenidos en cada columna, es posible verificar si la norma es selectiva a ácidos nafténicos o si responde también a otros compuestos presentes en el corte.

	TAN sin tratamiento (mg KOH/g)	TAN luego de extracción con método propio (mg KOH/g)	TAN luego de aplicar UOP 565 a la muestra tratada con el método propio (mg KOH/g)
Base lubricante C40	0,081	0,004	0,023
Corte 310-370°C	5,467	0,254	0,792

Tabla 6. Estudio de la selectividad de la norma UOP 565

Si la norma UOP 565 fuera selectiva a ácidos nafténicos, los resultados de TAN de la segunda y tercer columna, deberían ser comparables. Sin embargo, al comparar los resultados de TAN obtenidos para el corte (última fila), se observa que el valor luego de aplicar UOP 565 es mayor que el encontrado cuando se extrae con el método propio. Esto indica que al aplicar la norma, la muestra es acidificada. En la parte C punto 4 de la norma (pág. 8) se indica un lavado con ácido sulfúrico (H_2SO_4). Luego, para eliminar el ácido que queda emulsionado, se deben realizar 3 lavados con agua destilada. El aumento en los valores de TAN evidencia que estos lavados no son suficientes para eliminar todo el ácido mineral agregado. Es por este motivo que la acidez aumenta luego de realizar UOP 565.

Para confirmar estos resultados se realizó el mismo procedimiento sobre una base lubricante C40. Siguiendo la misma ruta de análisis que para el corte, se llega a la misma conclusión.

Se puede concluir entonces que el valor de acidez nafténica que se obtiene aplicando la norma UOP 565 no es fiable. Siempre se comete un error por exceso en los resultados obtenidos.

IV. Análisis de los extractos correspondientes al crudo y cortes con alto contenido de acidez nafténica.

Identificación por FTIR

Para la identificación de ácidos nafténicos, se buscaron las bandas correspondientes a los grupos ácidos carboxílicos e hidrocarburos alifáticos en la región de identificación de grupos funcionales.

Se realizó el espectro en placa de los extractos obtenidos para cada corte y el crudo analizado y se compararon con el del estándar Kodak. En las figuras 3 y 4 se muestran como ejemplo los espectros obtenidos para el extracto del corte 310-370°C y del crudo comparados con el estándar.

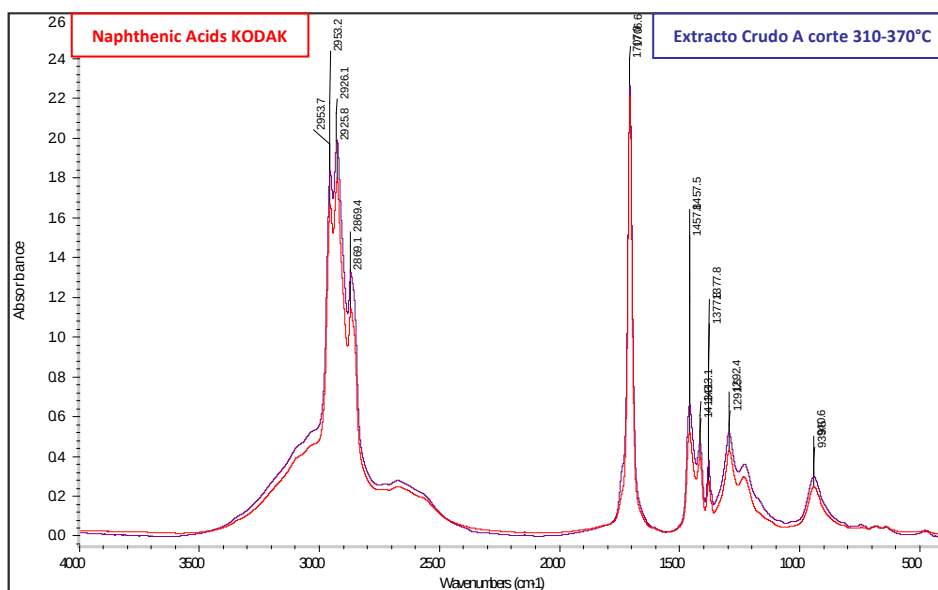


Figura 3. Espectros FTIR del extracto del corte 310-370°C y estándar

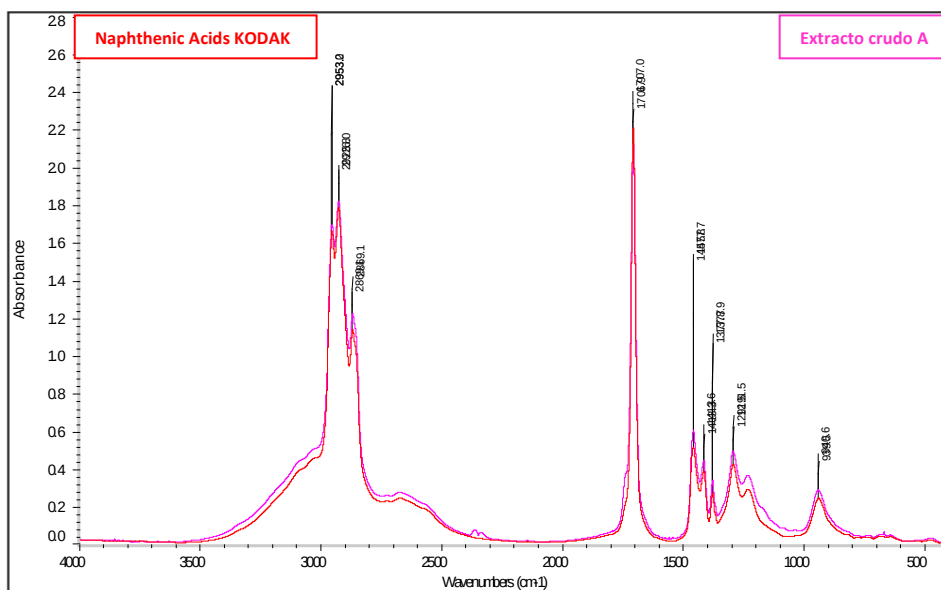


Figura 4. Espectros FTIR del extracto del crudo y estándar

Como puede observarse, los espectros son muy similares y poseen los mismos picos, que son los que están indicados en el estándar y la muestra. Los mismos resultados se encontraron para el resto de los extractos analizados.

Pureza de los extractos

Resulta de gran importancia conocer la pureza de los extractos de los cortes. Este valor nos permite conocer con más exactitud cuál es el contenido porcentual de NAs en los cortes y también estimar la concentración de especies particulares presentes en los extractos. También se podría calcular el valor de acidez nafténica para compararlo con el valor de acidez total.

Para determinar la pureza de los extractos, se plantearon 2 métodos.

Método 1: FTIR

Se preparó una serie de estándares a partir de los NAs de Kodak. Para la cuantificación se sumó la altura de los picos de 1743 y 1705 cm^{-1} y se la graficó en función de las concentraciones; el ajuste lineal encontrado fue bueno. En la tabla 8 se muestran los resultados de la pureza determinada para el extracto del corte 310-370°C por duplicado.

	Pureza (%p/p)
Test 1	84,99
Test 2	79,13

Tabla 8. Pureza determinada por FTIR

Conclusiones sobre los valores: la metodología de cuantificación es sencilla y práctica, la curva de calibración es adecuada para una cuantificación. No se realizó la determinación sobre todos los extractos debido a que los mismos se consumieron en las pruebas de los análisis internos.

Método 2: Cálculo de pureza a partir de los valores de TAN de los extractos y el peso molecular medio determinado a partir de los espectros ESI-/MS-MS.

A continuación se muestra la fórmula.

$$Pureza (\%) = \frac{TAN_{extracto} M_n 100}{1000 M_{KOH}}$$

donde, M_n es el peso molecular promedio en número de los NAs extraídos del corte y M_{KOH} el peso molecular del hidróxido de potasio.

Aproximaciones:

Se asume que todos los NAs tienen sólo un grupo carboxílico por molécula, por lo tanto la reacción de neutralización con el KOH es equimolar.

Las impurezas presentes no reaccionan frente al KOH, es decir no son ácidas.

	Pureza (%P/P)
Extracto corte 250-310°C	94,8
Extracto corte 310-370°C	104,9
Extracto corte 370-450°C	93,0
Extracto corte 450-550°C	75,4
Naphthenic Acids Kodak	106,0

Tabla 9. Pureza determinada por método 2

Conclusiones sobre los valores: suponemos que la aproximación de que todos los ácidos tienen un solo grupo carboxílico, que afecta los coeficientes estequiométricos, genera los valores superiores a 100 en pureza (ver tabla 9). Sin embargo, los valores para los cortes 250-310°C, 370-450°C y 450-550°C son coherentes, esto puede deberse a que las etapas de extracción y purificación resultan menos eficientes en los cortes de mayor peso molecular.

Lamentablemente la cantidad de muestra fue insuficiente para poder hacer un análisis comparativo de los resultados entre los dos métodos de cuantificación utilizados.

Se recomienda la cuantificación vía FTIR para extractos.

V. Validación de los métodos desarrollados y caracterización más profunda de los extractos utilizando ESI/MS-MS

Con el objetivo de validar los procesos extractivo y de caracterización desarrollados en el laboratorio y obtener mayor información sobre el tipo de ácidos nafténicos presentes en los cortes se realizó un análisis de mayor complejidad sobre los extractos.

La espectrometría de masas es una técnica analítica que permite estudiar compuestos de naturaleza diversa: orgánica, inorgánica o biológica (incluyendo biopolímeros y macromoléculas naturales o artificiales) y obtener información cualitativa o cuantitativa. Mediante el análisis por Espectrometría de masas es posible obtener información de la masa molecular del compuesto analizado así como obtener información estructural del mismo, o simplemente detectar su presencia y/o cuantificar su concentración. Para ello es necesario ionizar las moléculas, y obtener los iones formados en fase gaseosa. Los iones generados son acelerados hacia un analizador y separados en función de su relación masa/carga (m/z) mediante la aplicación de campos eléctricos, magnéticos o simplemente determinando el tiempo de llegada a un detector. Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es procesada, ampliada y enviada a un ordenador. El registro obtenido se denomina Espectro de masas y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación masa/carga de los iones detectados.

En el caso particular de estos análisis se seleccionó la ionización por electrospray debido a que es especialmente útil en la producción de iones a partir de moléculas grandes, pues supera la propensión de éstas a fragmentarse cuando se ionizan.

Conclusiones sobre la validación

Los espectros de masa de los extractos analizados vía ESI-/MS-MS confirman que los ácidos presentes en éstos son ácidos nafténicos. Este dato, sumado a la pureza, valida el proceso de extracción, su selectividad y los análisis químicos y de caracterización internos realizados sobre los extractos. Esto puede concluirse debido a que la espectrometría de masas realiza una caracterización

molecular utilizando un principio fisicoquímico distinto y obtiene resultados equivalentes a los obtenidos por los métodos internos usados.

Caracterización de los ácidos nafténicos

Aproximaciones y aclaraciones: en este apartado así como en la mayoría de la bibliografía consultada se supone que los ácidos son monopróticos, es decir, poseen un solo grupo carboxílico. Si bien la definición descarta la existencia de NAs aromáticos, ha sido reportada su existencia en algunos crudos.

Extracto corte 250-310°C.

Series más abundantes y distribución porcentual:

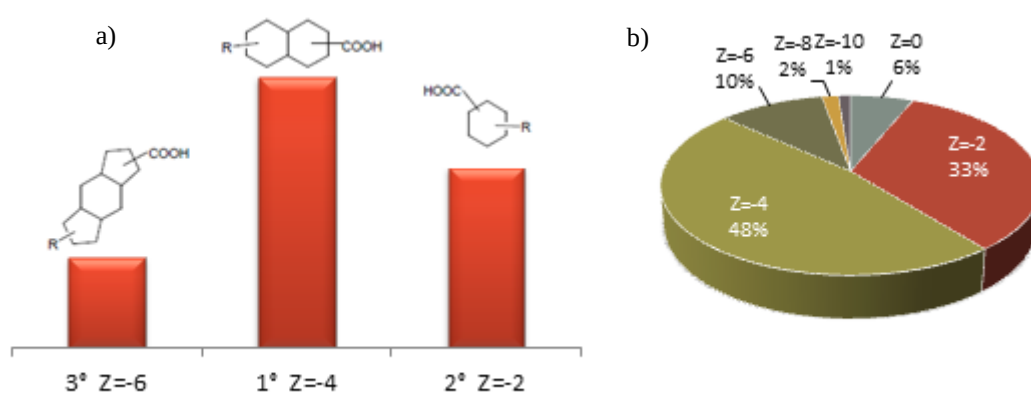


Figura 5.a) Representación tipo podio. **b)** Distribución porcentual en el extracto 250-310°C

Con los gráficos anteriores se pueden ver las series más abundantes y su distribución porcentual. Además de esta información, es de interés conocer para cada serie, su distribución en función del N° de átomos de carbono (N° de C). Para esto ambas variables, N° de C y Series homólogas, se representan en función del porcentaje de cada especie relativo al ácido más abundante en la muestra, figura 6.

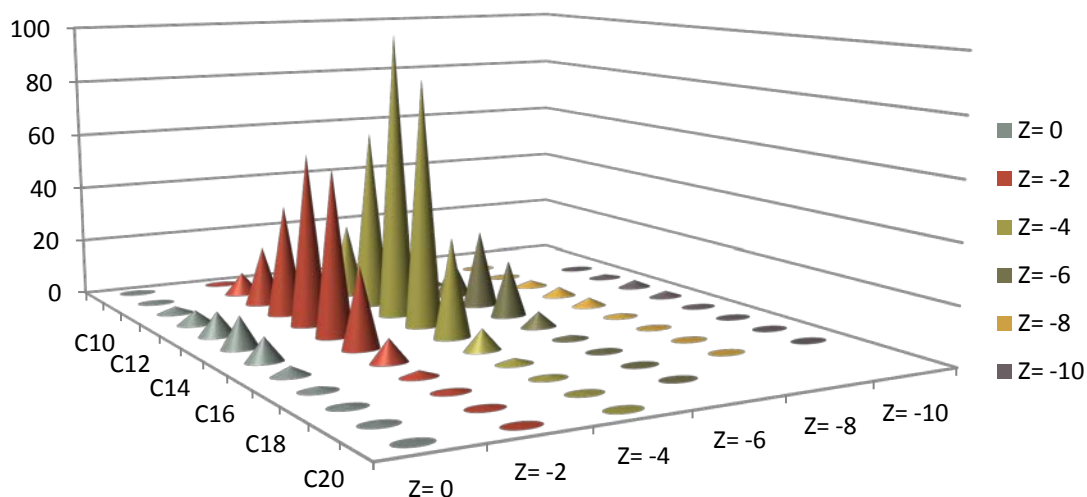


Figura 6. Porcentaje relativo al ácido más abundante en función de N° de carbono y serie homóloga para el extracto del corte 250-310°C.

Observaciones

En la figura 5 puede observarse que las tres series más abundantes representan el 91% del total de los ácidos presentes en el extracto. Como se ve en la figura 5.a) Z=-4 es la más abundante seguida de Z=-2 y Z=-6.

El ácido más abundante es el que corresponde a la serie Z=-4 y 15 átomos de C, seguido por el de 16 y 14 respectivamente, todos de la misma serie. Luego siguen los de la serie Z=-2 con 15, 16 y 14 átomos de C.

El máximo de abundancia se da para C15 en todas las series, excepto las de Z=-6 a Z=-10 que presentan un máximo para C14.

Extracto corte 310-370°C.

Series más abundantes y distribución porcentual:

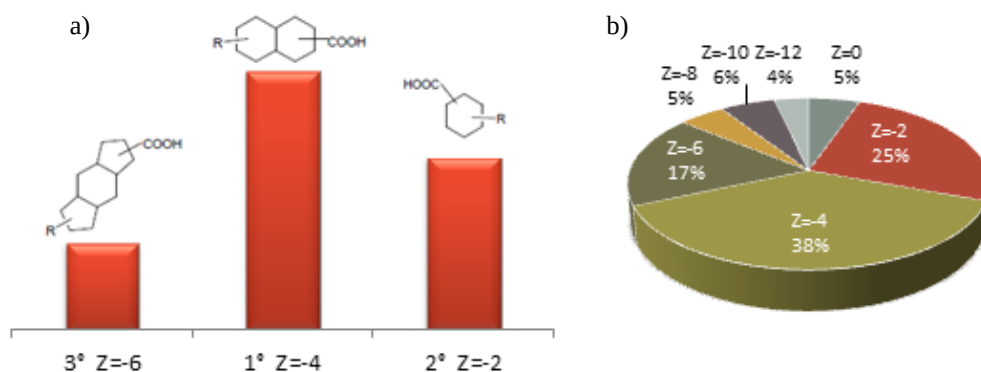


Figura 7.a) Representación tipo podio. **b)** Distribución porcentual en el extracto 310-370°C.

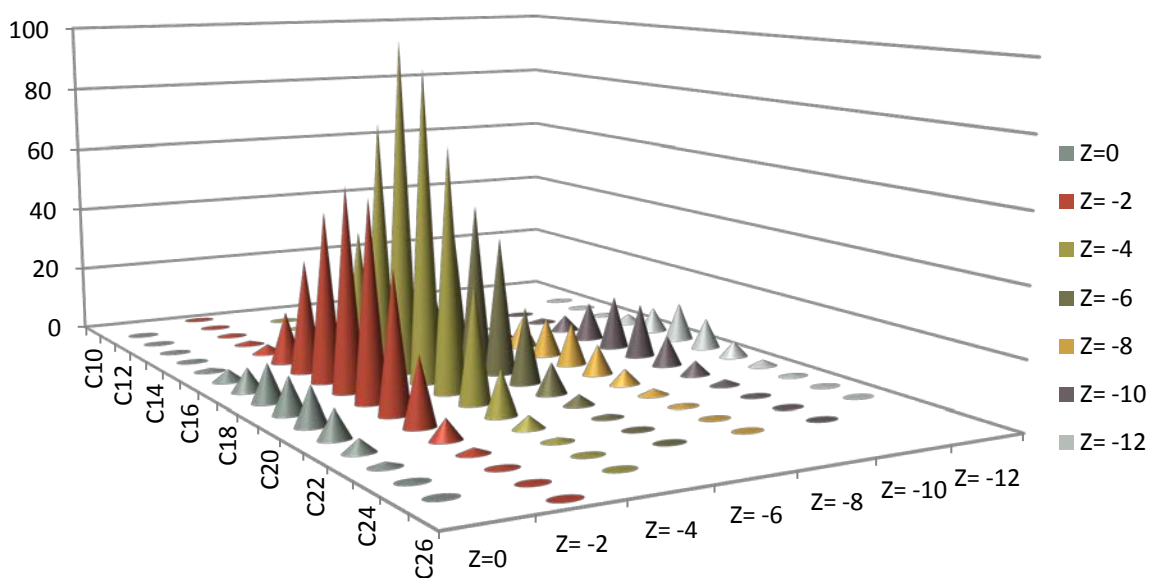


Figura 8. Porcentaje relativo al ácido más abundante en función de N° de carbono y serie homóloga para el extracto del corte 310-370°C.

Observaciones

En la figura 7 puede observarse que $Z=-4$ es la más abundante seguida de $Z=-2$ y $Z=-6$. Éstas representan el 80% del total de los ácidos presentes en el extracto

El ácido más abundante es el que corresponde a la serie $Z=-4$ y 17 átomos de C, seguido por el de 18 y 16, respectivamente. Luego siguen los ácidos de la serie $Z=-2$ de 18, 19 y 17 átomos de C.

El máximo de abundancia se da para C17/C18 en todas las series, excepto la de $Z=0$ que presenta un segundo máximo para C20.

Extracto corte 370-450°C

Series más abundantes y distribución porcentual:

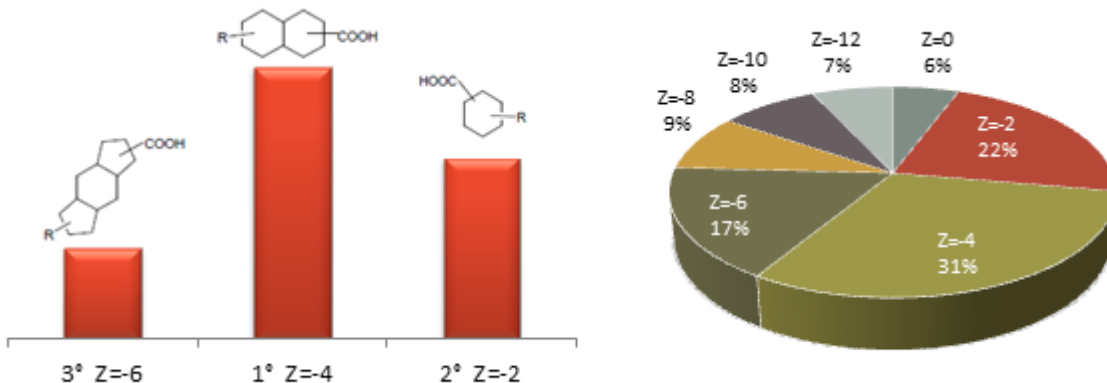


Figura 9.a) Representación tipo podio. **b)** Distribución porcentual en el extracto 370-450°C.

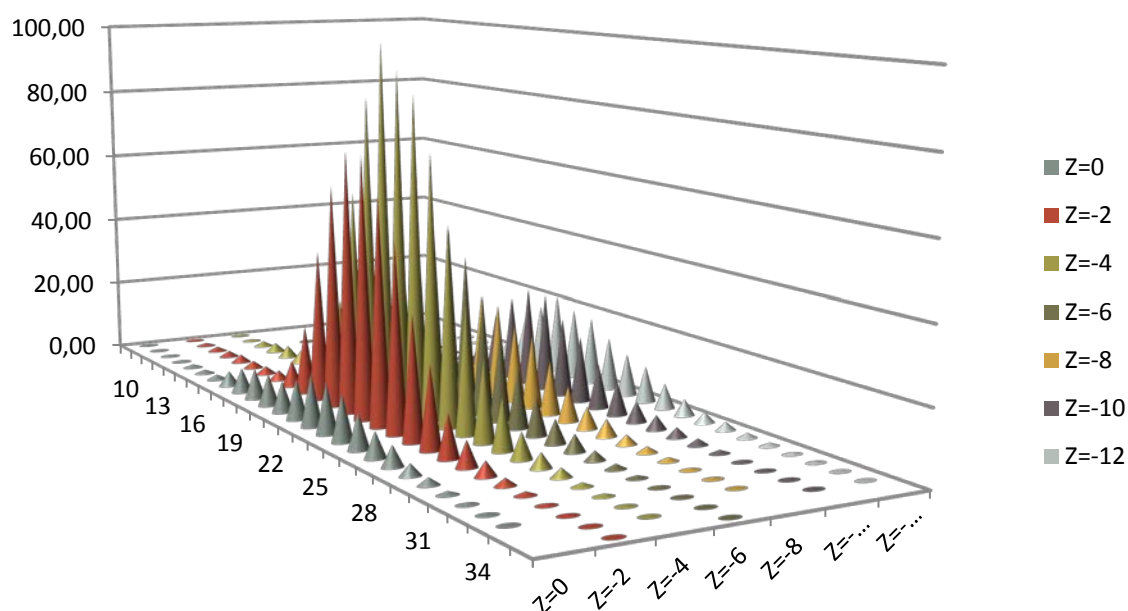


Figura 10. Porcentaje relativo al ácido más abundante en función de N° de carbono y serie homóloga para el extracto del corte 370-450°C.

Observaciones

En la figura 9 puede observarse que $Z=-4$ es la más abundante seguida de $Z=-2$ y $Z=-6$. Éstas representan el 70% del total de los ácidos presentes en el extracto

El ácido más abundante es el que corresponde a la serie $Z=-4$ y 21 átomos de C, seguido por el de 22 y 23 respectivamente, todos de la misma serie. Luego siguen los ácidos de la serie $Z=-2$ con 22, 23 y 24 átomos de C.

El máximo de abundancia se da para C21 en todas las series, excepto en la de $Z=-2$ con máximo en C22, $Z=0$ máximo en C23 y $Z=-12$ con máximo en C20.

Extracto corte 450-550°C

Series más abundantes y distribución porcentual:

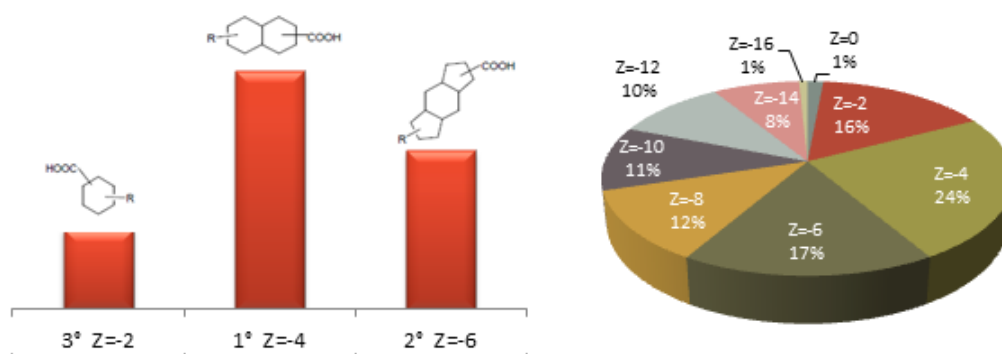


Figura 11.a) Representación tipo podio. **b)** Distribución porcentual en el extracto 450-550°C.

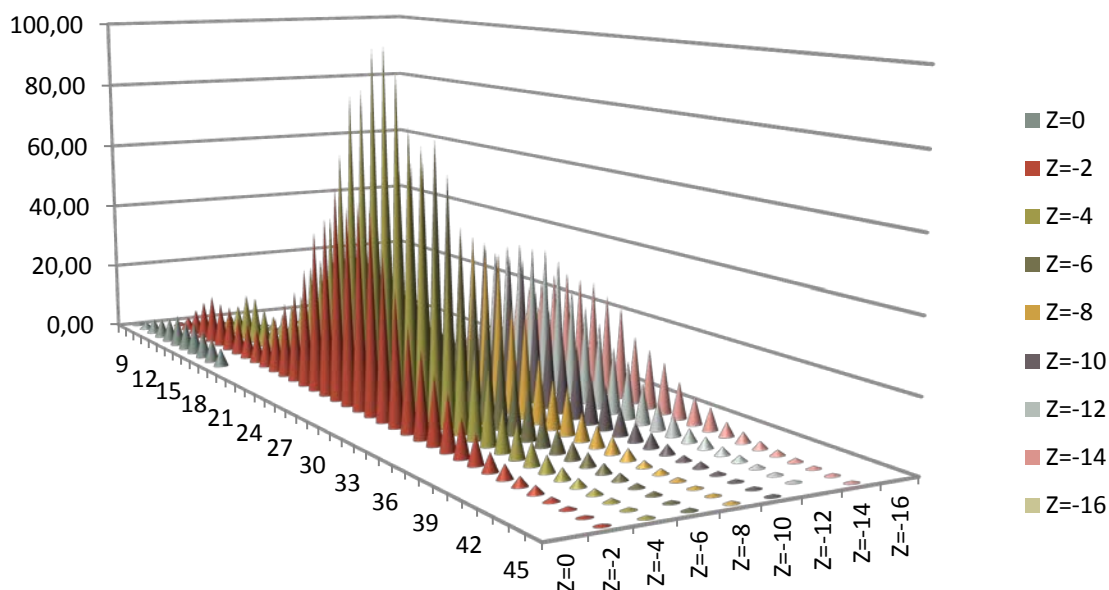


Figura 12. Porcentaje relativo al ácido más abundante en función de Nº de carbono y serie homóloga para el extracto del corte 450-550°C.

Observaciones

En la figura 11 puede observarse que las series más abundantes representan el 57% del total de los ácidos. Como se ve en la figura 11.a) Z=-4 es la más abundante seguida de Z=-6 y Z=-2.

El ácido más abundante es el que corresponde a la serie Z=-4 y 28 átomos de C, seguido por el de 27 y 29 respectivamente. Luego siguen los ácidos de la serie Z=-6 de 29, 28 y 27 átomos de C respectivamente.

El máximo de abundancia se da para C27 a C29 en todas las series. Sin embargo, se observa un grupo de baja abundancia entre C9 y C18 con máximo en C14. Las serie Z=0 aparece sólo en el rango C9 a C18. La serie Z=-14 se observa a partir de C20 y la de Z=-16 en un pequeño rango de C20 a C23.

Conclusiones

- El método extractivo desarrollado es apropiado para su uso con fines cuantitativos para los cortes cuyo punto final es menor o cercano a los 370°C. Puede extenderse su uso con fines cualitativos a todo el rango de destilación e incluso para crudos.
- El valor de acidez nafténica que se obtiene aplicando la norma UOP 565 no es fiable.
- Se desarrollaron 2 métodos para determinar la pureza de los extractos y cuantificar los NAs: un método basado en la determinación del TAN de los extractos y otro mediante FTIR, ambos confiables.
- Fue exitosa la validación del proceso de extracción, su selectividad y los análisis químicos y de caracterización realizados al contrastarlos con ESI-/MS-MS.

- La caracterización molecular desarrollada permitió conocer las series homólogas más abundantes y su peso molecular, para los ácidos nafténicos presentes en los cortes analizados.

Próximos pasos

Trabajar en la definición de un índice de corrosividad que combine la caracterización clásica de los crudos y cortes (TAN, S, etc.) con la información generada a lo largo del proyecto (%NAs, TAN de NAs, ácidos más abundantes) y el conocimiento empírico del impacto del procesamiento del crudo en las diferentes unidades, para clasificar los diferentes crudos.

Bibliografía

ASTM D664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

Fuel 83 (2004) 1689–1695. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. G. Laredo.

UOP 565-05. Acid number and naphthenic acids by titration.

Chemosphere 73 (2008) 1258-1264. Comparison of GC-MS and FTIR methods for quantifying naphthenic acids in water samples. P.M. Fedorak

Breve C.V.:

María Bernarda Epele: Licenciada en Química, egresada de la UNLP. Ingresó a YPF SA como pasante en 2006. Actualmente es Tecnóloga en el área de Analítica de YPF Tecnología SA donde realiza tareas de investigación y desarrollo de metodologías de análisis para generar y profundizar los conocimientos que son necesarios para la mejora en operaciones y desarrollo de nuevos productos, tanto de Uppstream como de Downstream.

Mariano Cipollone: Licenciado en Química, egresado de la UNLP. Ingresó a YPF SA en el año 2005. Actualmente se desempeña como Tecnólogo en el área de Analítica de YPF Tecnología SA, llevando adelante proyectos relacionados con la nanotecnología, química de superficies, microscopía y análisis estructural. También es codirector de 2 tesinas de grado que se realizan entre Y-TEC y grupos del sistema científico nacional.

Además de la carrera en la compañía es docente en la UNLP hace más de 10 años, actualmente desempeña funciones en las cátedras de Fisicoquímica I y Fisicoquímica de Superficies y coloides.

Verónica López: Licenciada en Química graduada en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA. Docente en el departamento de Orgánica de la misma facultad desde el año 2009 hasta el 2013.

Trabajó como pasante en YPF SA desde 2011 al 2012, desarrollando tareas principalmente en proyectos del área de medio ambiente. En 2013, ingreso a YPF Tecnología SA como tecnóloga en el área de Métodos Analíticos participando en varios proyectos de investigación y desarrollo. Entre los cuales podemos mencionar, geoquímica de reservorios y producción, reducción de acidez nafténica en crudos e identificación y cuantificación de compuestos de azufre y nitrógeno en cortes derivados del petróleo.