



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Extracción y Caracterización de Naftenatos Presentes en los Crudos**

**Angélica María Rojas Zambrano**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Maestría en Ingeniería de Petróleos  
Medellín, Colombia  
2017



# **Extracción y Caracterización de Naftenatos Presentes en los Crudos**

**Angélica María Rojas Zambrano, IP**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título  
de:

**Magister en Ingeniería de Petróleos**

Director (a):

Farid B. Cortés, IQ, MSC, Ph.D.

Línea de Investigación:

Fenómenos de Superficie

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2016



*Agradezco a Dios en primer lugar por cada una de las bendiciones recibidas y por permanecer siempre a mi lado. A mi familia, mis padres, mi hermana por sus oraciones en cada paso que doy. A Diego por la comprensión, apoyo y amor durante estos dos años. A mis amigos y compañeros por sus aportes.*



## **Agradecimientos**

Agradecer en primera instancia a la Universidad Nacional sede Medellín, a la Facultad de Minas y en especial a mi director de tesis, Prof. Farid B. Cortés por ser el guía de este proyecto, su aporte y conocimientos hicieron posible su realización.

A todo el equipo de laboratorio de Fenómenos de Superficie - Michael Polanyi, por su colaboración y guía durante la realización de las pruebas de laboratorio.

A Hocol, en cabeza del Ingeniero Miguel Lesmes por la facilitación de los recursos para la realización de las pruebas y la información que se requirió para ello.

A Ecopetrol, en cabeza de la Ingeniera Carolina del Pilar Charry, por la facilitación de los recursos e información pertinente.

Al profesor Jairo Antonio Sepúlveda Gaona, profesor de la Universidad Surcolombiana, por la orientación e información suministrada.





## Resumen

Los naftenatos son surfactantes naturalmente presentes en los crudos, que, de acuerdo a su tipo, naturaleza y concentración, además de ciertas condiciones de pH inicial en el agua de formación (o carga de cationes y/o concentración) durante la producción, pueden precipitar y generar taponamientos, corrosión y emulsiones, con pérdidas de producción. Dada la severidad de los problemas que pueden ocasionar y el desconocimiento existente sobre estos, se pueden confundir por su apariencia física con los asfáltenos. Así surge la necesidad de presentar en este proyecto estudios experimentales que demuestren la tendencia del crudo a precipitar naftenatos, como obtenerlos y una forma de caracterizarlos. Este tipo de trabajos, permitirán tomar bases de conocimiento para no seguir cometiendo el error de tratarlos como asfáltenos y de esta manera no remediar el problema sino ocasionar incluso más daño en formación.

Para el desarrollo del proyecto se contó con dos muestras de crudo pesado, A y B. Algunas características del yacimiento donde se tomó la muestra B incluyen la alta salinidad del agua de formación, alto contenido de Calcio, alta producción de arena, junto a una producción de CO<sub>2</sub> que genera cambios en el pH de la salmuera de formación. Esto en conjunto con la prueba del número total ácido "TAN" (ASTM 974) hicieron de la muestra B apta para el estudio. Esta prueba brinda información sobre la concentración de ácido en el crudo, una medida directa de la presencia de ácidos nafténicos. La extracción de los naftenatos, se realizó por la técnica de solventes, realizando variaciones de pH y obteniéndose la muestra final, la cual se caracterizó a través de la prueba de Espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), obteniéndose componentes como alquinos, aromáticos, carbonilos y ácidos carboxílicos típicos de los precipitados de naftenatos.

**Palabras clave:** precipitación, Número total ácido (TAN), naftenatos, espectroscopia infrarroja.

## Abstract

Naphthenates are naturally occurring surfactants in the crude, which, according to their type, nature and concentration, in addition to certain initial pH conditions in the formation water (or cation loading and / or concentration) during production, may precipitate and generate clogging, corrosion and emulsions, with production losses. Given the severity of the problems they can cause and the lack of knowledge about them, they can be confused by their physical appearance with asphaltenes. Thus, the need to present in this project experimental studies demonstrating the tendency of crude oil to precipitate naphthenates, how to obtain them and a way of characterizing them. This type of work will allow you to take knowledge bases so that you do not continue making the mistake of treating them as asphaltenes and in this way do not remedy the problem but cause even more damage in formation.

For the development of the project, there are two samples of heavy crude, A and B. Some characteristics of the reservoir where sample B was taken include the high salinity of the formation water, high calcium content, high sand production, together with a production of CO<sub>2</sub> that generates changes in the pH of the formation brine. This in conjunction with the "TAN" total acid test (ASTM 974) made sample B suitable for study. This test provides information on acid concentration in crude oil, a direct measure of the presence of naphthenic acids. The extraction of the naphthenates was carried out by the solvent technique, making variations of pH and obtaining the final sample, which was characterized by the Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) test, obtaining components such as aromatic alkynes, carbonyls and carboxylic acids typical of the naphthenate precipitates.

**Keywords: precipitation, total acid number (TAN), naphthenates, infrared spectroscopy.**

# Contenido

Pág.

<b>Resumen .....</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>XIV</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas.....</b>	<b>15</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>16</b>
<b>1. Generalidades .....</b>	<b>18</b>
1.1 Objetivos.....	18
1.1.1 Objetivo general.....	18
1.2 Justificación .....	18
1.3 Antecedentes.....	19
<b>2. Marco teórico naftenatos.....</b>	<b>20</b>
2.1 Generalidades .....	20
2.1.1 Interacción roca – fluido: .....	¡Error! Marcador no definido.
2.1.2 Daño durante la perforación: .....	¡Error! Marcador no definido.
2.1.3 Daño durante la producción: .....	¡Error! Marcador no definido.
2.1.4 Interacción fluido-fluido: .....	¡Error! Marcador no definido.
2.2 Formación de los naftenatos:.....	23
2.3 Problemas causados por los naftenatos: .....	26
2.4 Emulsiones: .....	26
2.5 Corrosión: .....	27
2.6 Proceso de formación de escamas de carbonato y naftenato .....	28
2.7 Escamas de naftenato de calcio .....	29
2.8 Precipitación de los naftenatos .....	31
2.9 Reacciones de las sales de naftenatos: .....	32
<b>3. Extracción y caracterización de naftenatos .....</b>	<b>34</b>
3.1 Información relevante campo A: .....	34
3.1.1 Propiedades de la roca y fluidos: .....	34
3.2 Información relevante campo B: .....	35
3.3 Modelo de precipitación de naftenatos.....	36
3.4 Mecanismo de precipitación.....	37
3.4.1 Determinación número TAN.....	37
3.4.2 Extracción de ácidos nafténicos .....	41
3.5 Respuestas al problema de naftenatos (Mitigación y/o remediación).....	46
<b>4. Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>48</b>

4.1	Conclusiones.....	48
4.2	Recomendaciones.....	49
<b>A.</b>	<b>Anexo ASTM 974.....</b>	<b>50</b>
<b>B.</b>	<b>ANEXO B TABLA DE CARACTERIZTICAS ABSORCIONES IR .....</b>	<b>57</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>59</b>

## Lista de figuras

### Pág.

Figura 2-1: Tipos de daño de formación [1] .....	21
Figura 2-2: Ejemplos de estructuras de ácidos nafténicos [5] [2] .....	23
Figura 2-3: Naftenatos (aparición física) [5] .....	24
Figura 2-4: Efecto del CO <sub>2</sub> en el crudo sobre el pH final [5] .....	25
Figura 2-5: Eficiencia de separación a diferentes pH .....	27
Figura 2-6: Eficiencia de separación a varios TAN .....	27
Figura 2-7: Aparición naftenatos como precipitado y como interfase. [5] .....	30
Figura 2-8: Modelo de mecanismo simple para la formación de naftenato [5] .....	31
Figura 2-9: Efecto desgasificación CO <sub>2</sub> . [9] .....	33
Figura 3-1: Modelo de precipitación de naftenatos .....	36
Figura 3-2: Blanco prueba TAN .....	37
Figura 3-3: Titulación colorimétrica campo A muestra 2 gr .....	38
Figura 3-4: Titulación colorimétrica campo A muestra 20 gr. ....	38
Figura 3-5: Titulación colorimétrica campo B muestra 2 gr. ....	39
Figura 3-6: API vs TAN muestras de crudo analizadas .....	40
Figura 3-7: Separación de naftenatos .....	41
Figura 3-8: Obtención de naftenatos .....	42
Figura 3-9: Prueba FTIR [5] .....	43
Figura 3-10: Prueba FTIR naftenatos campo B. ....	44
Figura 3-11: Análisis componentes naftenato muestra B. ....	44

## Lista de tablas

**Pág.**

Tabla 3-1: Análisis SARA.....	35
Tabla 3-2: Análisis fisicoquímico. ....	35
Tabla 3-3: Tamaño recomendado según el número ácido [Anexo A] .....	37
Tabla 3-4: Resultados TAN muestras campos A y B.....	40
Tabla 3-5: Data picos y área resultados FTIR. ....	45
Tabla 3-6: Calculo de índices resultados FTIR.....	46

# Lista de Símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Solución de KOH requerida para la titulación de la muestra.	MI	Ec. 1
B	Solución de KOH requerida para la titulación del blanco.	MI	Ec. 1
M	Molaridad de la solución KOH		Ec. 1
W	Cantidad de muestra usada	g	Ec. 1
A	Área bajo la curva		Ec. 2-8

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
FTIR	Espectrografía infrarroja
TAN	Número Total Ácido
ARN	Tetra básicos ácidos de alto peso molecular
NAs	Ácidos nafténicos
KOH	Hidróxido de Potasio
CaA2	Naftenato de Calcio
Prom	Promedio
Na	Sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
K	Potasio
H2CO3	Ácido carbónico

## Introducción

A lo largo de la vida productiva de los pozos, éstos experimentan varios procesos y cambios que en la mayoría de las ocasiones conllevan a algún tipo de daño de formación. Entre estos eventos se puede mencionar, daño por lodo de perforación, daño generado por fluidos de completamiento, daño de formación por escamas ácidas (carbonato de calcio, barita), bloqueos por emulsiones, bloqueos por agua, inversión de mojabilidad, daño de formación por depósitos orgánicos (parafinas, asfáltenos) [1] y uno muy poco conocido aun, daño por naftenatos. Los naftenatos son componentes naturalmente presentes en los crudos, que de acuerdo a ciertas características pueden precipitarse y ocasionar diversos problemas como taponamientos por escamas inorgánicas, emulsiones fuertes, corrosión, entre otros [2].

La industria del petróleo es una maquinaria que siempre va avanzando de acuerdo a los hallazgos que se presentan día a día, manteniendo a las empresas operadoras y de servicios prestas a trabajar mancomunadamente en pro de desarrollar tecnologías capaces de dar solución a los problemas existentes en toda la cadena de extracción, producción y transporte de petróleo, mostrando un interés particular en los crudos pesados, dada la tendencia a la baja de las reservas de crudo liviano. En Colombia, la existencia de crudos con un alto número de acidez está cobrando cada vez mayor interés, y éste es el caso de los crudos pesados. El número total ácido del crudo está relacionado con el grado de madurez y nivel de biodegradación de los campos. El resultado de tal biodegradación es una disminución en la cantidad de parafina asociada con la formación de ácidos nafténicos [3]. Algunos de estos crudos para considerarse potencialmente ácidos deben tener un número total ácido (TAN) en promedio igual o superior a 5 mg KOH/g, la presencia de ácidos nafténicos ocasiona la depreciación de los precios del crudo en el mercado internacional de US \$ 0,5 por barril por unidad de TAN [4]. Cuando el fluido del yacimiento contiene una cantidad significativa de CO<sub>2</sub>, junto a un alto contenido de sales y calcio, de ésta unión uno puede esperar el aumento de pH que conlleva a la precipitación de carbonato de calcio y naftenato (el naftenato puede presentarse en emulsión o depósito),



por ende, es apropiado decir que, si hay presencia de  $\text{CaCO}_3$ , existe presencia de naftenato en alguna de sus presentaciones.

El objetivo del presente proyecto, fué analizar dos muestras de crudo, donde finalmente solo una obtuvo un número ácido importante para continuar con los siguientes estudios de extracción y caracterización de naftenatos y sus condiciones termodinámicas propicias para la precipitación. La extracción y caracterización de los mismos se realizó de acuerdo a la literatura con solventes de diferente naturaleza química, que consiste en buscar el tratamiento de un hidrocarburo líquido y el posterior lavado cáustico (este proceso incrementa la temperatura y la relación solvente carga). La caracterización de los grupos funcionales que presenta los naftenatos se realizó a partir de un análisis Infra-Rojo de Transformada de Fourier (FTIR). Hallazgos importantes de la relación entre API, presencia de arena, presencia de  $\text{CO}_2$ , entre otros factores con la tendencia a la precipitación de naftenatos se analizarán en el presente documento.

Todos los estudios se realizaron tipo experimental con técnicas encontradas en la literatura a través de la caracterización y estableciendo las condiciones propicias para la precipitación de naftenatos, se busca que este tipo de depósitos sean mejor entendidos y afrontados en la industria y no se siga cometiendo el error de clasificarlos como asfáltenos, dado su parecido, y atacados como precipitados orgánicos, desperdiciando de esta forma recursos humanos y económicos. En este sentido, se debe de continuar con estos estudios, que den cuenta de los pasos y la selección de químicos adecuados para ser usados en la remediación y/o inhibición a través de tecnologías químicas que permitan mitigar y/o atacar el problema.

# 1. Generalidades

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo general

Desarrollar una metodología experimental para la obtención y caracterización de naftenatos presentes en los crudos con alto número ácido.

Aunque este tipo de procedimientos que datan sobre la obtención y caracterización ya existen, y son conocidos a nivel internacional. En Colombia, es muy poco el avance que se ha hecho sobre el tema, y las pruebas para obtener el número total ácido del crudo y las pruebas de obtención y caracterización, por lo que no hacen parte del interés de las empresas operadoras, en algunos casos ni siquiera se conoce el objetivo de ellas. Por tal razón, no las manejan ni usan dentro de sus valoraciones en campo. La importancia de este trabajo, se basa en mostrar la jerarquía de conocer y entender el comportamiento de los naftenatos y su directa implicación en el daño de la formación.

## 1.2 Justificación

De acuerdo a la falta de mayor conocimiento y entendimiento en la identificación del problema de depositación de los naftenatos, se hace indispensable plantear una guía práctica para la identificación y caracterización de estos. De esta forma, las empresas operadoras y prestadoras de servicios, podrán atacar e inhibir este tipo de depósitos de manera efectiva y eficiente, sin malgastar tiempo y recursos humanos y económicos.

Son múltiples las tecnologías existentes para precipitados orgánicos como inorgánicos y es inmenso el reconocimiento de estos en campo, pero lamentablemente no es lo mismo en el ámbito de los naftenatos que frecuentemente son confundidos y atacados como depósitos de tipo orgánico [5].

En muchos campos del país, sería importante la revisión de las condiciones del campo y el crudo para conocer si existe posibilidad a la tendencia de depositación de naftenatos. Con este estudio, se busca dar el primer paso para ello, referenciar pruebas de laboratorio muy accesibles a cualquier ámbito laboral y que permitan analizar si el campo puede tener el problema, y si lo tiene como lo puedo caracterizar.

Aunque el propósito de este proyecto no es proponer soluciones específicas en el mercado comercial de tecnologías removedoras e inhibidoras para naftenatos, solo se da una pequeña mención al respecto, si se quiere resaltar en la importancia de su identificación y caracterización.

### 1.3 Antecedentes

Los ácidos nafténicos en el petróleo son considerados como una clase de marcadores y según estudios, están biológicamente ligados a la madurez y el nivel de biodegradación de los campos. Hay una variedad de técnicas para investigar y determinar los depósitos y el ácido nafténico del petróleo, tales como el análisis elemental de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), análisis TAN (determinación de la concentración de ácido), osmometría (estudio de la presión osmótica soluciones) de presión de vapor, los medios de cromatografía de gases a alta temperatura y la cromatografía líquida-espectrometría (LCMS). Otras pruebas son la determinación del valor del pH por disociación de naftenatos, pruebas de botella y prueba de separación dinámica.

La habilidad para predecir la formación de naftenatos en laboratorio ha presentado varios inconvenientes. Por ejemplo, las pruebas de botellas sufren muchas limitaciones relacionadas al pobre control de pH, mezclas ineficientes, tiempos de residencia poco representativos junto a evaluaciones indirectas que indican a menudo problemas de compatibilidad de fluidos y no la identificación de depósitos de naftenatos [6]. Los naftenatos son un problema que se debe de controlar, remediar e inhibir, pero para lograr todos estos retos, el primer paso es caracterizarlos e identificarlos.

## 2. Marco teórico naftenatos

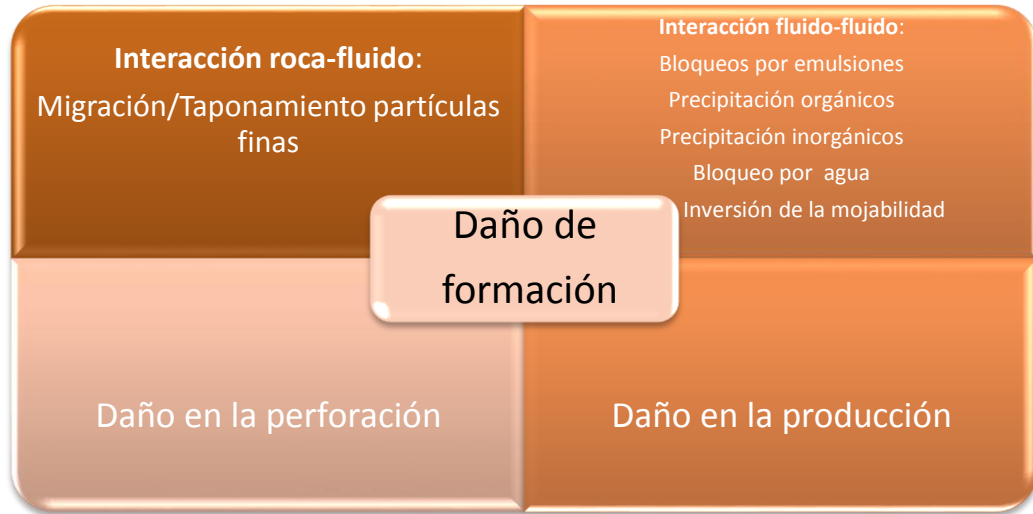
### 2.1 Generalidades

El petróleo es una compleja mezcla de compuestos orgánicos, provenientes predominantemente de hidrocarburos, y con frecuencia contiene grandes cantidades de otros compuestos tales como especies orgánicas e inorgánicas de sulfuros, cloruros, compuestos nitrogenados, trazas de metal y ácidos nafténicos. [7]

Desde el momento de la perforación y a través de la toda la vida productiva del yacimiento, este experimenta diversos cambios de acuerdo a interacciones físicas y químicas que ocurren con los fluidos de yacimiento, fluidos externos y roca [22]. Se le llama daño de formación, a cualquier reducción de la permeabilidad en la vecindad del pozo, ocasionada por la producción de fluidos, inyección de fluidos y/o operaciones de perforación, completamiento y workover.

Para entender el tipo de daño de formación que presenta determinado pozo de interés, se debe de realizar una metodología de diagnóstico que incluya historia de producción, intervenciones, posibles reacciones químicas a fluidos, pruebas de presión, etc. Pero principalmente, se debe de tener un conocimiento claro de los tipos de reacciones que se pueden presentar, los cuales se detallan a continuación:

**Figura 2-1:** Tipos de daño de formación [1]



Los distintos eventos a los que se somete la formación desde el mismo inicio de su vida productiva y los diversos procesos de inyección que tienen lugar en cada intervención, afectan el balance en que se encuentra cada elemento dentro del yacimiento. El proceso de perforación, conocido como uno de los principales aportantes al daño de formación, altera las condiciones de equilibrio físico químico, de esfuerzos y termodinámicos que existen a través de la invasión de fluidos y partículas sólidas a la formación. Esto da lugar a una disminución en la capacidad productora de la formación a través del hinchamiento de arcillas, presencia de emulsiones, obstrucción de las gargantas de poro, sumado a otros problemas que concluyen en una reducción de permeabilidad. [8]

En los eventos de completamiento y mantenimiento encontramos también varios procesos como son cañoneo, cementación, completamiento, estimulación y fracturamiento. La mayoría de ellos contempla la invasión de fluidos a la arena de formación que conlleva a una desestabilización de las arcillas, migración de partículas finas, cambios de mojabilidad, cambios en la saturación de fluidos, reacciones adversas no deseadas que generen nuevos depósitos y debilitamiento y desestabilización de matriz por uso de ácidos. [1]

Dentro de los procesos propios de cada formación, se generan distintas afectaciones en la capacidad de flujo de la misma. Si se revisa primero el proceso de interacción roca-fluido, los finos son pequeñas partículas que están adheridas a las paredes de la roca. Para que ocurra la migración de éstas, deben desprenderse de la superficie del grano,

dispersarse y fluir a través del medio poroso hasta llegar a los cuellos de los poros, lo que causa un taponamiento severo y una disminución en la permeabilidad del medio poroso en la región cercana al pozo. Las partículas finas se caracterizan por tener un tamaño promedio de grano que va desde el tamaño coloidal hasta 40 micrones. [1] Las principales partículas finas que se hallan en el medio poroso son las arcillas autigénicas (caolinita, illita, esmectita y clorita), cuarzo, sílice, feldespatos y carbonatos (calcita, dolomita y siderita).

Las interacciones fluido/fluido pueden traer como consecuencia varios tipos de daño como: bloqueos por emulsiones, precipitación de ciertos compuestos sólidos inorgánicos u orgánicos por incompatibilidad entre aguas o por incompatibilidad entre los fluidos inyectados y el crudo, alteraciones de porosidad, permeabilidad y mojabilidad [9]. Las precipitaciones de sólidos de las salmueras usadas en la terminación o la remediación de pozos, y del crudo de la formación pueden causar graves daños a la formación, cuando estos sólidos tapan los espacios porosos. Los sólidos precipitados pueden ser: inorgánicos que provienen de las salmueras, u orgánicos que provienen del crudo. Puede ser que este tipo de precipitados sean los más comúnmente mencionados, es normal escuchar sobre carbonato de calcio, barita, asfáltenos y parafinas, pero no se ha incluido a los naftenatos dentro de este grupo, convirtiéndose de esta manera en los depósitos más peligrosos, dado el desconocimiento existente sobre ellos.

Los ácidos nafténicos (NAs) por el contrario no son tan conocidos ni entendidos en la industria. Estos están clasificados como compuestos unidos a estructuras cíclicas saturadas o a una larga cadena de compuestos alifáticos, con una típica estructura, R-COO-H. El naftenato es el anión R-COO<sup>-</sup>. El término SOAP denota las sales formadas a partir de la reacción del ácido nafténico con metales, particularmente calcio. Los ácidos nafténicos pueden ser representados por la ecuación  $C_nH_{2n+Z}O_2$ , donde n es el número de carbonos y Z representa una serie homóloga. Z puede ser cero (0) o incluso negativo (-2,-4, etc.) y refleja la pérdida de hidrógeno o la deficiencia que ocurre cuando un anillo es incluido en la estructura del ácido. [10].

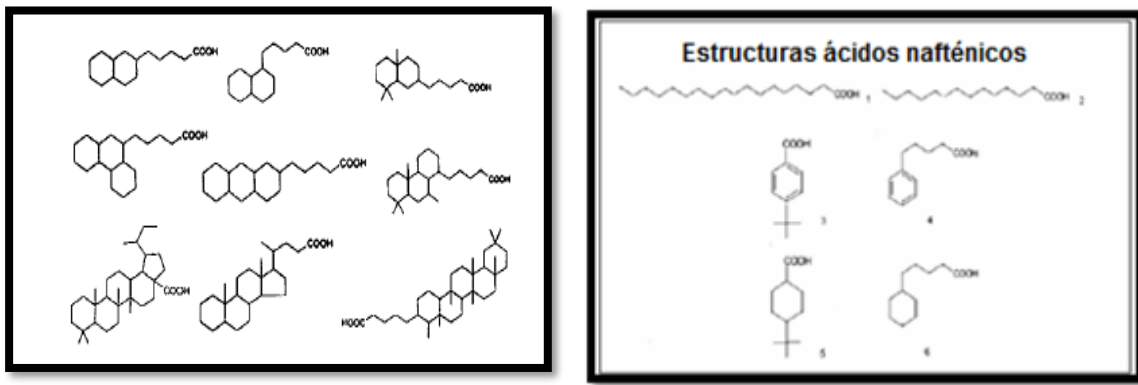
Los ácidos nafténicos son constituyentes normales de todos los crudos, típicamente en el rango de 0 – 4 % peso. Y están principalmente, en crudos pesados, inmaduros y biodegradados. Los crudos pesados tienen el contenido de ácidos nafténicos más alto en

concentraciones de hasta un 8% en peso, mientras que los crudos parafínicos normalmente tienen el contenido más bajo [11].

Los ácidos nafténicos (NAs) y los naftenatos de calcio (CaA2) son una clase de surfactantes naturales comúnmente presentes en los crudos. Los naftenatos de calcio aumentan el área interfacial agua/crudo y estabilizan las emulsiones al acumularse en ellas. Además, son muy solubles en agua y su efecto como surfactantes aumenta a pH elevados [12].

En la figura 2-2, se muestran algunas estructuras que pueden presentar los naftenatos:

**Figura 2-2:** Ejemplos de estructuras de ácidos nafténicos [5] [2]



## 2.2 Formación de los naftenatos:

Los ácidos nafténicos del crudo respetarán las reacciones de equilibrio de ácido-base, en un sistema multifásico:

La partición del ácido en medio de las fases agua y aceite:

$$\frac{(RiCOOH_{aq})}{(RiCOOH_{hc})} = K_{part}$$

El ácido de disociación con una constante de disociación:

$$\frac{(RiCOO^{-})(H^{+})}{(RiCOOH_{aq})} = K_{diss}$$

Solo los ácidos nafténicos alifáticos de bajo peso molecular son ligeramente solubles en agua, esto por una constante dada de disociación y el mismo valor del pH. Los ácidos livianos son capaces de producir más grupos de naftenatos que los ácidos pesados. El incremento en el valor asociado del pH con dióxido de carbono desgasificado, que causará la disociación de sus ácidos dependerá de su pKa.

Un numero de estudios han sido hechos para conocer el valor del pKa, de varias familias de ácidos nafténicos; una complicada tarea en vista del número de diferentes ácidos presentes en un crudo dado. Sin embargo, este valor de pKa, no se toma en cuenta del muy bajo valor de solubilidad de estos ácidos orgánicos en la fase agua.

Cuando los ácidos no son completamente disueltos en la fase agua, la cantidad de ácidos disociados depende no solamente del valor del pKa, también en su coeficiente de partición. El valor más alto de pH de los naftenatos más pesados, incluso si los valores de pKa de los ácidos livianos y pesados son cercanos.

El potencial para un ácido nafténico a crear una emulsión estable, depende de su coeficiente de partición, el cual debe de ser correlacionado a su peso molecular. Los cationes en el agua de yacimiento pueden reaccionar con  $RiCOO^{-}$  grupos de naftenatos para formar sales, comúnmente llamadas espumas (soaps), esencialmente naftenatos de sodio y calcio, los cuales serán distribuidos entre agua o aceite, de acuerdo a la afinidad de cada uno.

Los bajos pesos moleculares de los naftenatos de sodio tienden a pasar dentro de la fase agua. El calcio, un catión divalente, es asociado con dos grupos de naftenatos. El naftenato de calcio, es más lipofílico y va a tender a la fase de aceite o la interfase entre aceite y agua.

Cuando la concentración excede la solubilidad, la precipitación de un depósito sólido o en algunos casos la formación de una tercera fase intermedia entre el aceite y el agua es observada.

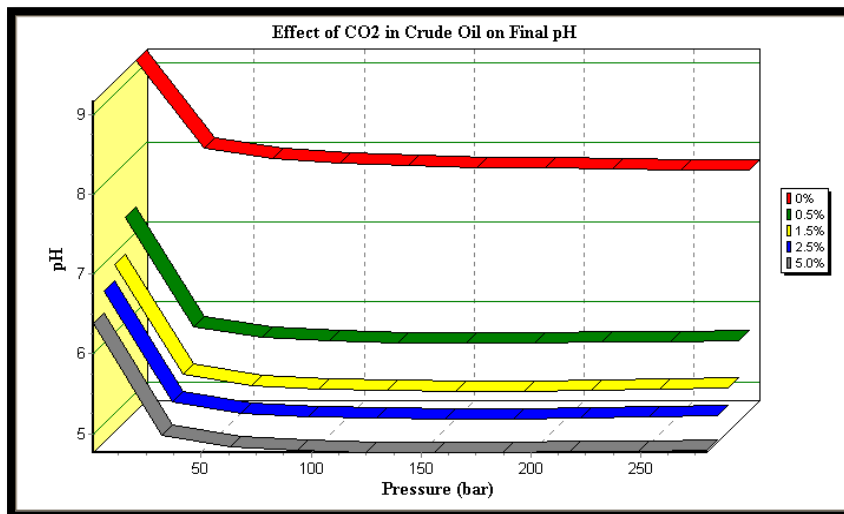
**Figura 2-3:** Naftenatos (apariencia física) [5]





- pH inicial de la fase acuosa.
- Variaciones de pH como una función de la disminución de presión durante la producción de petróleo, con efecto del contenido de CO<sub>2</sub>.
- Tipo de cationes y su concentración.
- Tipo de ácido nafténico y su concentración.

**Figura 2-4:** Efecto del CO<sub>2</sub> en el crudo sobre el pH final [5]



Así como la presión va cayendo durante la producción, el flujo de CO<sub>2</sub> incrementa el pH de la salmuera y éste a su vez permite la disociación del ácido nafténico, el RCOOH pasa a ser RCOO<sup>-</sup>. La formación de carbonato de calcio retarda la formación de naftenato de calcio bajo la presencia de dióxido de carbono en la salmuera. Además, la cantidad de formación de naftenato de calcio debe de ser sobre estimada durante la formación simultánea de carbonato y naftenato de calcio.

## 2.3 Problemas causados por los naftenatos:

Problemas relacionados a los ácidos nafténicos:

- Las emulsiones fuertes formadas por las sales de los ácidos orgánicos.
- Grandes cantidades de ácidos orgánicos en el agua producida.
- Alto contenido de calcio en el aceite, debido a las sales solubles de naftenato de calcio.
- Depósitos “pegajosos” formados por naftenato de calcio.

Otros problemas mencionados en la literatura:

- Tubería e integridad del equipo – Corrosión.
- Emulsiones estables – Interacción con los componentes del aceite (asfáltenos/radio de resina).
- Aumento de TOC en aguas residuales, debido a la solubilidad de naftenatos de sodio de bajo peso molecular.
- Formación de naftenatos de calcio.
- Agregados en la interfase aceite/agua en los separadores.
- Precipitaciones en todas las partes del proceso.
- Largas paradas de pozo.

Efectos causados por los naftenatos:

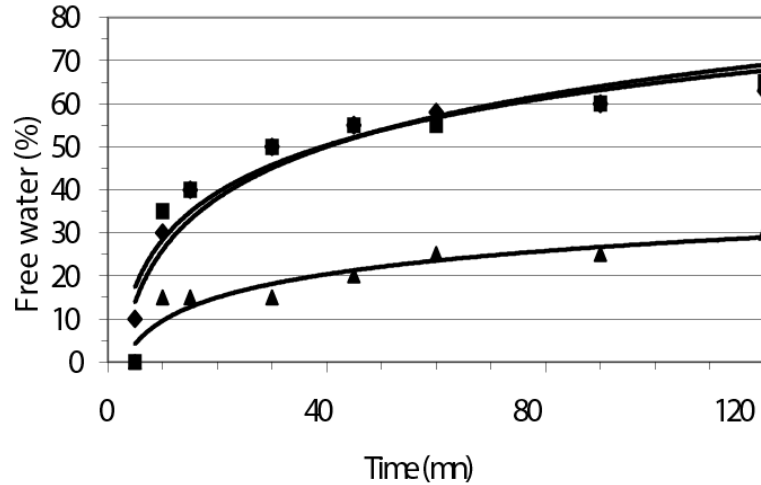
- Escamas de Naftenato: rico en calcio.
- Scale como “duros” depósitos con sólidos arrastrados.

## 2.4 Emulsiones:

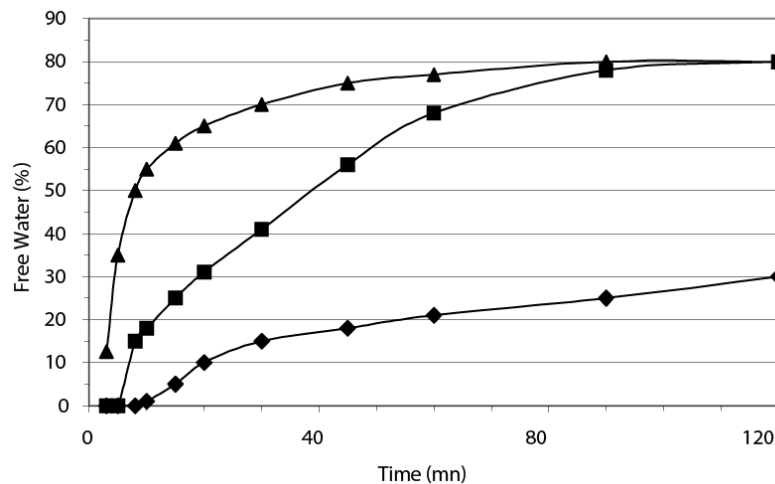
La eficiencia de la separación de una emulsión, depende del nivel de contenido de ácido. A mayor TAN, menor cantidad de agua libre, como se observa en la Figura 2-5.

El pH también tiene un efecto directo sobre la estabilización de la emulsión en valores mayores a 7, como se ilustra en la Figura 2-6.

**Figura 2-5:** Eficiencia de separación a diferentes pH [10]



**Figura 2-6:** Eficiencia de separación a varios TAN [10]



- Emulsiones altamente viscosas observadas.
- Cation monovalente Na/K.
- Bicarbonato con presencia en ppt.
- Ácidos grasos.

## 2.5 Corrosión:

En la corrosión por ácidos nafténicos, se produce una reacción química entre el ácido y el metal, el producto de esta reacción es un naftenato metálico e hidrógeno. Los mecanismos

de esta reacción no están definidos claramente, lo que dificulta el estudio de este proceso, mientras algunos autores piensan que es un proceso electroquímico, otros se inclinan por un proceso químico.

El mecanismo de corrosión de estos ácidos comienza con el ataque por azufre reactivo que produce una capa de sulfuro de hierro que se disuelve en presencia de ácido nafténico, formando un naftenato de hierro, que a su vez es soluble en el crudo y sus derivados. La corrosión por ácidos orgánicos es generalmente confinada a un rango de temperatura de 200 – 400 0C, afectando principalmente las torres de destilación, hornos, intercambiadores y equipos sujetos a altas velocidades. [14]



Otro factor que hace crítica la corrosión nafténica, es el hecho de que cualquier capa que se forme de productos de corrosión por reacción del metal con otro agente corrosivo, el ácido nafténico tenderá a destruir dicha capa, eliminándola parcialmente. Este fenómeno se conoce como corrosión por intrusión.

Otra característica de la corrosión por ácidos nafténicos, es el hecho de que la fase gaseosa del ácido no tiene un potencial de corrosión considerable, lo cual es un punto favorable, ya que no se presentará corrosión nafténica en las zonas en las cuales el ácido nafténico esté presente en forma de vapor.

## 2.6 Proceso de formación de escamas de carbonato y naftenato

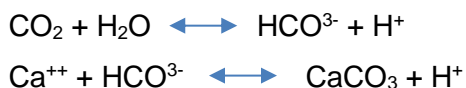
El yacimiento contiene agua naturalmente saturada con dióxido de carbono, el cual produce ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . A las condiciones de fondo, el agua está en equilibrio con la roca y el gas del yacimiento.

Por otro lado, durante la producción, el agua es drenada a la superficie y sufre una significativa *caída de presión y variaciones de temperatura*.

La siguiente caída de presión permite la desgasificación del dióxido de carbono con un incremento en el pH del agua de producción. Este incremento de pH favorece la formación

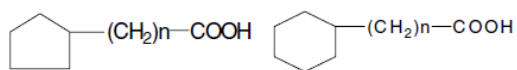
y la precipitación del carbonato de calcio, el cual tiene muy baja solubilidad, generando de este modo depósitos indeseables los cuales generan un tapón en los chokes, separadores y diferentes partes.

La relación química entre dióxido de carbono, pH y solubilidad de la calcita es como sigue [9]:



## 2.7 Escamas de naftenato de calcio

Los llamados ácidos nafténicos son principalmente ácidos carboxílicos con estructuras cíclicas saturadas, representados por una fórmula  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  donde  $n$  indica el número de carbono y  $z$  especifica una serie homóloga, 0 para ácidos cíclicos saturados a 8 en ácidos tetra cíclicos [9]. El bajo peso molecular de los ácidos nafténicos que contienen ácidos ciclo pentano carboxílicos alquilados con pequeñas cantidades de derivados del ciclo hexano:



Cuando la concentración de *sales* excede la solubilidad, la precipitación de un depósito sólido o en algunos casos la formación de una tercera fase entre el agua y el aceite es observada.

**Figura 2-7:** Apariencia naftenatos como precipitado y como interfase. [5]



Se entiende que el dióxido de carbono que se desgasifica durante la producción puede formar ambas emulsiones y/o mezclas de carbonato de calcio y scale de naftenato. La relación de  $\text{CO}_2$  por desplazamiento del balance del calcio carbónico causa un incremento del valor de pH del agua del yacimiento, seguido por la competencia en la formación del naftenato de calcio y la cinética de precipitación del carbonato de calcio. Este resultado es el potencial de formación de la mezcla del carbonato de calcio y el scale de naftenato y/o problemas de emulsión asociado con una disminución del valor del pH.

En la ausencia de carbonato, un incremento en el valor de pH junto a una desgasificación de  $\text{CO}_2$  produce naftenatos y al mismo tiempo, la disociación de los ácidos nafténicos libera protones, los cuales actúan en contra del incremento del valor del pH y esto impide la formación de naftenatos.

En el caso opuesto, los naftenatos son producidos mientras algunos carbonatos están disponible al medio buffer.

Las tres especies las cuales contribuyen a los depósitos de naftenato de calcio son  $\text{RCOO}^-$ , Ca y  $\text{HCO}_3^-$ ; el elemento límite para el comienzo de la formación del naftenato con la mínima concentración. [9]

El agua de formación usualmente es saturada con  $\text{CO}_2$ , estableciendo un equilibrio bajo la presión de yacimiento, temperatura y condiciones de pH de la salmuera. La relación

química entre el CO<sub>2</sub> y el agua de formación puede ser expresada por la siguiente relación de equilibrio:



Por lo tanto, los aumentos de concentración de H<sup>+</sup> y los cambios de equilibrio como la caída de presión desencadena la desgasificación de CO<sub>2</sub> durante el flujo de fluidos bajo un gradiente de presión, por ejemplo, hacia el wellbore. Esta reducción de los protones produce exceso de OH<sup>-</sup> y aumenta el pH en el agua.

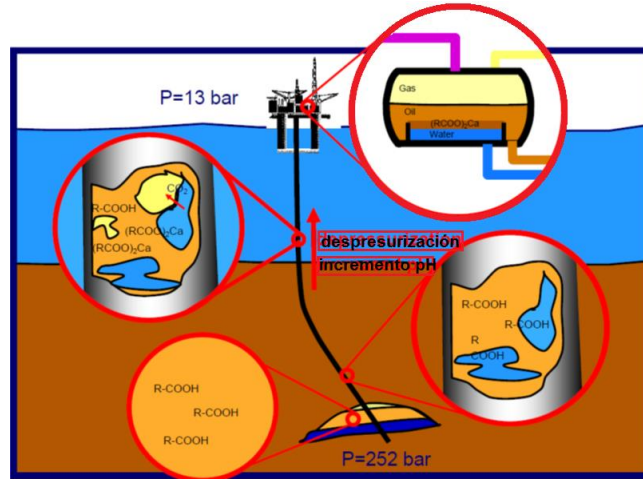
## 2.8 Precipitación de los naftenatos

Muchos de los campos que han sido o serán descubiertos en el futuro cercano muestran signos de biodegradación del crudo. El resultado de tal biodegradación es una disminución en la cantidad de parafina asociada con la formación de ácidos nafténicos [9]. Algunos de estos crudos deben tener un número total ácido (TAN) en promedio cercano a 5 mg/g. Cuando el fluido del yacimiento contiene una cantidad significativa de CO<sub>2</sub>, uno puede esperar encontrar una mezcla de scale de carbonato de calcio y naftenato.

Los naftenos dependiendo de la naturaleza de los cationes en el agua de formación, pueden formar emulsiones estables, depósitos de naftenos de calcio, o mezcla de scale de carbonato de calcio y naftenato de calcio.

Por convención, el termino ácido nafténico se refiere a todos los ácidos orgánicos presentes en el crudo. El termino naftenato es usado para designar al anión RCOO<sup>-</sup>. Sales de sodio o calcio de los ácidos nafténicos son llamados *sales insolubles*.

**Figura 2-8:** Modelo de mecanismo simple para la formación de naftenato [5]



## 2.9 Reacciones de las sales de naftenatos:

Las sales de naftenatos son formadas por los ácidos del crudo en contacto con el alto pH de la salmuera. Fuentes de agua efectivas en la formación de naftenatos deben contener agua connata en el yacimiento, agua inyectada para recobro secundario, agua base de lodo invadiendo la cara de pozo durante la perforación o agua entrante como resultado de un fenómeno de conificación.

El agua de formación está usualmente saturada con  $CO_2$ , estableciendo un equilibrio bajo la presión de yacimiento, temperatura, y condiciones de pH de la salmuera [23]. La relación química entre el  $CO_2$  y el agua de formación se encuentra expresado de la siguiente manera:

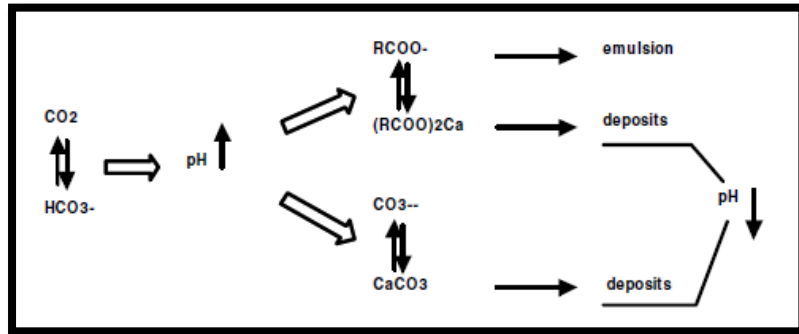


Cuando la concentración de sales excede la solubilidad, la precipitación de un depósito sólido, o en algunos casos la formación de una tercera fase intermedia entre el aceite y el agua es observada.

Se entiende que durante la desgasificación del dióxido de carbono la producción puede formar emulsiones muy fuertes y/o una mezcla de escamas de carbonato de calcio y naftenato de calcio.



**Figura 2-9:** Efecto desgasificación CO<sub>2</sub>. [9]



## 3. Extracción y caracterización de naftenatos

La extracción de naftenatos se puede realizar a través de varios métodos tales como la descarboxilación catalítica, adsorción con resinas, el hidrotratamiento y la extracción con solventes. Siendo este último el elegido en el presente proyecto dada la facilidad del proceso y los pocos efectos contrarios que se registran en la literatura.

Las patentes del método (USP 4199440 – 4647366) se basan en el tratamiento de un hidrocarburo líquido con un lavado caustico solución acuosa. Como se menciona más adelante, la extracción liquido-liquido, donde se efectúa la separación de un componente que se separa de la mezcla poniéndolo en contacto con un solvente, que es capaz de extraer selectivamente el soluto deseado.

Como se menciona anteriormente, para la realización de las pruebas, se contó con dos muestras de crudos de diferentes características y condiciones que demuestran las condiciones más óptimas para la precipitación de naftenatos:

### 3.1 Información relevante campo A:

El campo A cuenta con cinco (5) pozos perforados de los cuales dos se encuentran activos, produciendo principalmente de la arena Caballos.

#### 3.1.1 Propiedades de la roca y fluidos:

- ✓ *Gravedad API del aceite: 26 – 35.*
- ✓ *GE del gas: 1.50.*
- ✓ *Viscosidad aceite/gas (cp): 0.62 @ 218°F.*
- ✓ *Presión punto de burbuja (psi): 3561.*
- ✓ *Relación gas – aceite Rsi (SCF/STB): 1122.*
- ✓ *Factor Volumétrico Boi/Bgi (RB/STB o PC/PCS): 1.65.*
- ✓ *Salinidad del agua de formación (ppm Cl): 14000.*

La muestra A, reportó una gravedad API de 32°, y aunque su contenido de sales y producción de CO<sub>2</sub>, eran muy considerables, no fueron determinantes a la hora de corroborar la tendencia ácida del crudo, y por ende la presencia de naftenatos.

### 3.2 Información relevante campo B:

Se detallan Análisis SARA y fisicoquímicos del agua de producción, dado que fue la muestra con TAN mayor a 5 mg KOH/g:

**Tabla 3-1:** Análisis SARA.

<b>ANALISIS SARA</b>		
<b>Descripción</b>	<b>Resultado</b>	<b>Unidad de medida</b>
<b>Saturados</b>	24,56	%
<b>Aromáticos</b>	49,71	%
<b>Resinas</b>	<b>10,49</b>	%
<b>Asfáltenos</b>	15,24	%

La ausencia de resinas da cuenta del nivel de biodegradación de los campos, y por ende la presencia de naftenatos, data concordante con el número total ácido del crudo obtenido, ligado también directamente con la presencia de naftenatos.

**Tabla 3-2:** Análisis fisicoquímico.

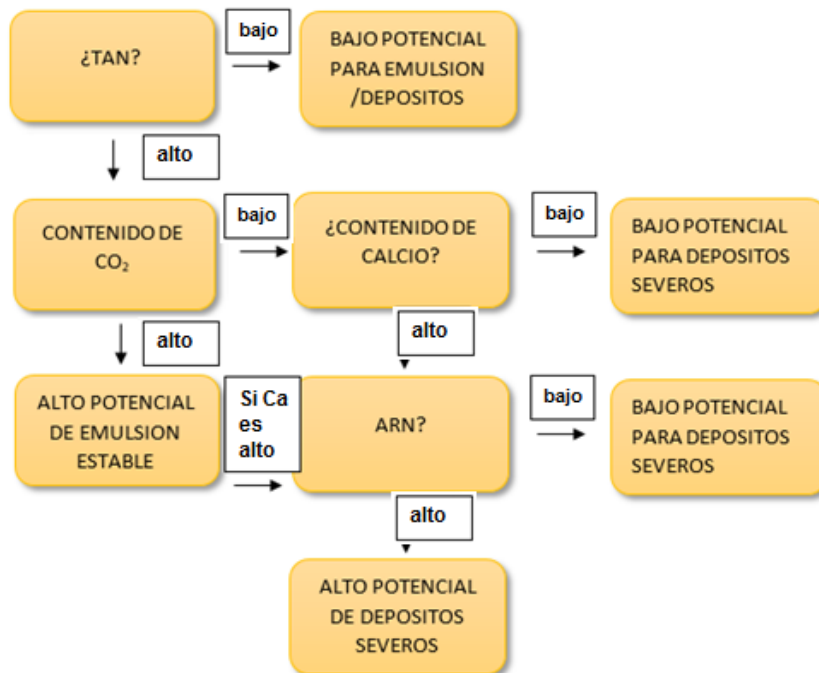
Ph	T°	CO <sub>2</sub> disuelto	Dureza total (CaCO <sub>3</sub> )	Calcio (ppm Ca)	Mg (ppm Mg)	Hierro (ppm Fe)	Sulfato (SO <sub>4</sub> )	Bario (ppm Ba)	Cloruros (ppm Cl)	Bicarbonato (ppm HCO <sub>3</sub> )
7,0	28	650	1940	376	243	0	320	6	15700	2037

El alto contenido de calcio, una alta salinidad, y un pH inicial neutro son características que confirman condiciones propicias para la obtención de carbonato y naftenato de calcio, dado el proceso de incremento de pH y la precipitación del Ca.

### 3.3 Modelo de precipitación de naftenatos

ARN: la especie de ARN es un ácido nafténico particular, los cuales fueron primero identificados en escamas. Los ARN están siempre presentes en las escamas de naftenato (naftenatos de calcio). Por lo que se cree juega un papel importante en la precipitación de estos ácidos [12]. Puede estar presente en los crudos a una concentración menor a 20 ppm [13]. En la figura 3-1 puede observarse el modelo de precipitación de naftenatos basado en las características físico – químicas del crudo y del agua de formación. Además, del contenido del dióxido de carbono presente en la fase gaseosa (libre o soluble) del yacimiento. Para entender el modelo de precipitación de los naftenatos, se empieza por la primera prueba para saber el contenido de ácidos en la muestra (TAN), si el TAN es bajo, probablemente la tendencia a la precipitación y/o emulsiones es bajo. Por el contrario, si es alto, se procede a analizar el contenido de CO<sub>2</sub> para conocer la ocurrencia del cambio de pH. Si este contenido es bajo, se analiza el contenido de calcio, como parámetro importante en la precipitación. Si también es bajo, el potencial para depósitos también lo será. Si el contenido de CO<sub>2</sub> es alto, y el contenido de calcio igual, se procede a analizar la presencia de ARN, que como vimos previamente, juegan un papel jerárquico en la precipitación de naftenatos.

**Figura 3-1:** Modelo de precipitación de naftenatos

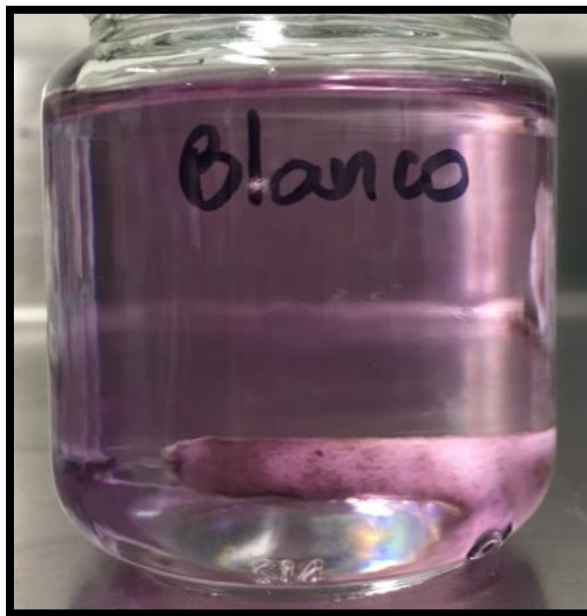


## 3.4 Mecanismo de precipitación

### 3.4.1 Determinación número TAN

El primer paso para identificar la tendencia de un crudo a precipitar naftenatos es la realización de la prueba TAN. Para esto, se tomó como procedimiento la norma ASTM 974 (Apéndice A), la cual realiza este proceso por titulación colorimétrica. El número ácido se conoce como la cantidad de base, expresada como miligramos de hidróxido de potasio por gramos de muestra, requerido para titular una muestra en un solvente especificado hasta un punto final específico [15]. De acuerdo a la norma ASTM 974, uno de los términos para calcular el TAN es conocer el volumen de solución de KOH necesaria para titular el blanco. Por ende, el blanco fue la primera prueba de laboratorio a realizar, como se observa a continuación.

**Figura 3-2:** *Blanco prueba TAN*



Para proceder con las dos muestras de crudo, la norma especifica las cantidades de crudo recomendadas para la realización de la prueba.

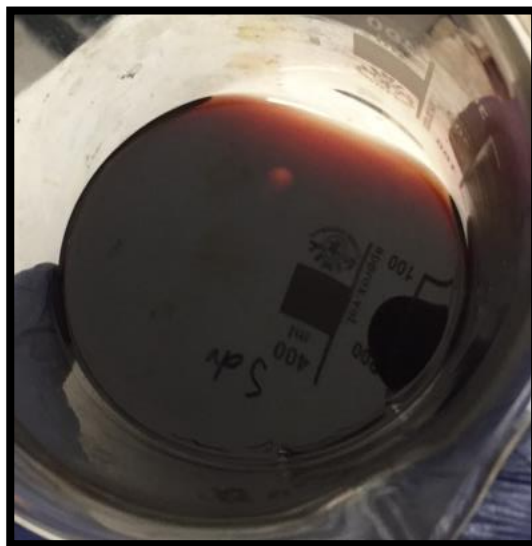
**Tabla 3-3:** *Tamaño recomendado según el número ácido [Anexo A]*

Número ácido	Peso de la porción de prueba, g	Exactitud de la pesada g
$0.005 < 1$	$20.0 \pm 2.0$	0.1
$1.0 < 5.0$	$5.0 \pm 0.5$	0.02
$5 < 20$	$1.0 \pm 0.1$	0.005
$20 < 100$	$0.25 \pm 0.02$	0.001
$100 < 260$	$0.1 \pm 0.01$	0.0005

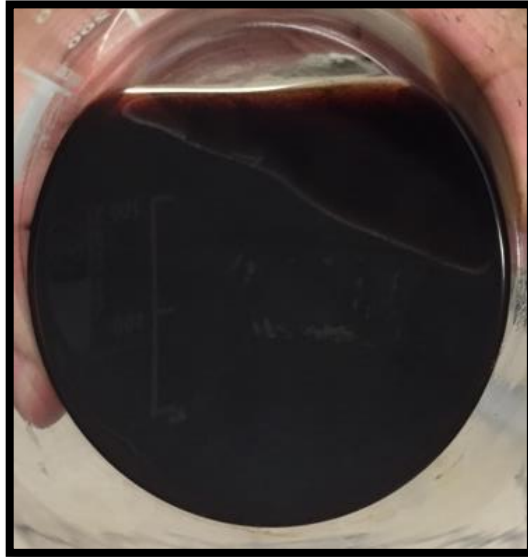
Para el caso de la muestra del campo A, se tomaron 2 gr y 20 gr con el fin de asegurar la confiabilidad del resultado y teniendo en cuenta que el grado API de esta muestra de crudo es alto ( $32^{\circ}$  API), permitía el uso de 20 gr de crudo y aun evidenciarse el cambio de tonalidad en la solución. Es de anotar que entre mayor sea la cantidad de muestra de crudo utilizada, mayor confiabilidad habrá en el resultado. Para cada prueba se realizó repetitividad para mayor confianza en los datos arrojados.

Las figuras 3-3 y 3-4, muestran el cambio de tonalidad una vez obtenidos. Tanto para 2 gr como para 20 gr. Es evidente como se torna más difícil al ojo del especialista definir el cambio a tonalidad violeta de la muestra, el cual muestra el cambio de pH.

**Figura 3-3:** Titulación colorimétrica campo A muestra 2 gr

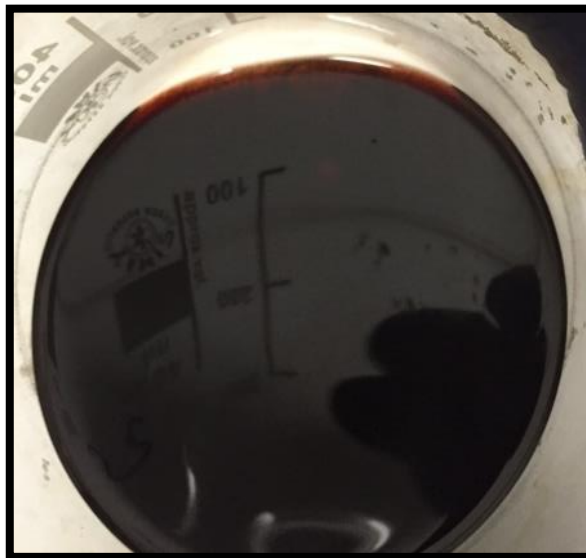


**Figura 3-4:** Titulación colorimétrica campo A muestra 20 gr.



En el caso de la muestra del campo B, dado que es un petróleo con un número API de 16, solo fue posible realizar la prueba con la muestra de 2 gr para poder evidenciar el cambio en el color de la solución, como se muestra en la figura 3-5.

**Figura 3-5:** *Titulación colorimétrica campo B muestra 2 gr.*



Para hallar cada uno de los valores de TAN de las muestras referenciadas, se utilizó la ecuación que aparece en la norma ASTM 974:

$$\text{Acid number, mg of } \frac{\text{KOH}}{\text{g}} = [(A - B)M \times 56,1] / W \quad (1)$$

donde,

A = solución de KOH requerida para la titulación de la muestra, ml.

B = solución de KOH requerida para la titulación del blanco, ml.

M = molaridad de la solución de KOH.

W = muestra usada, g.

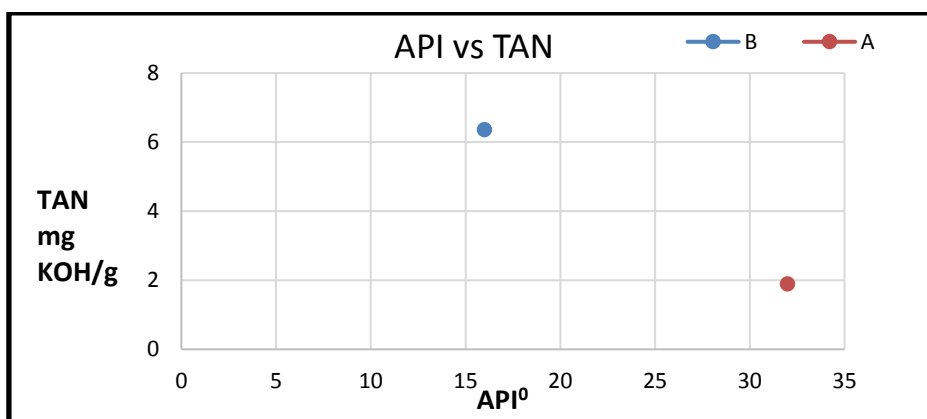
De acuerdo a los calculos realizados, en la siguiente tabla se sintetizan los resultados:

**Tabla 3-4:** Resultados TAN muestras campos A y B

CRUDO	API <sup>0</sup>	TAN (2 gr)	TAN (20 gr)
A	<b>32</b>	<b>1,9</b>	<b>1,6</b>
B	<b>16</b>	<b>6,36</b>	<b>X</b>

▪ **Análisis de los resultados obtenidos:**

**Figura 3-6:** API vs TAN muestras de crudo analizadas.



Como se evidencia en la Figura 3-6 sobre la relación entre la gravedad API del crudo y el número total ácido del mismo entre las muestras analizadas, es claro que entre más liviano



sea el petróleo, menos probabilidad a la precipitación de naftenatos posee. Así las condiciones sean favorables para ello. Teniéndose dos crudos con características muy distintas es clara la relación inversa entre el API<sup>0</sup> y el TAN, siendo incluso la producción de CO<sub>2</sub> de la muestra A, mucho más importante que la de muestra B. La literatura menciona una relación inversamente proporcional entre la gravedad API<sup>0</sup> del crudo y el número total ácido del mismo, de acuerdo a un estudio realizado con crudos del oeste de África. [9]

### 3.4.2 Extracción de ácidos nafténicos

El objetivo del proceso de extracción líquido-líquido, es purificar uno o varios compuestos o efectuar una recuperación de un componente que se separa de la mezcla, poniéndolo en contacto con un solvente, que es capaz de extraer selectivamente el soluto deseado. En la extracción, se ponen en contacto dos fases líquidas que no se encuentran en equilibrio químico una respecto a la otra. [4]

Para el desarrollo de éste proyecto, se realizó el procedimiento de la siguiente manera [16]: 100ml de crudo es disuelto en nafta ligera a una tasa de 1:1 por volumen. Tres lavados consecutivos son desarrollados usando una solución acuosa de 1M de NaOH (cada lavado de aproximadamente 30 ml). Esto es puesto en un embudo de separación donde se recupera la solución acuosa que contiene las sales de ácidos nafténicos y es posteriormente lavada con hexano, en orden de remover las trazas remanes de hidrocarburos de la primera etapa de contacto, se separan las fases nuevamente en un embudo de separación. La solución acuosa es entonces acidificada hasta un pH<2 usando HCl. La obtención de ácidos nafténicos es obtenido con lavados sucesivos con diclorometano. La solución se pone en un horno a una temperatura de 40<sup>0</sup> C (con el fin de evaporar el diclorometano). El diclorometano es entonces evaporado y la fracción de ácido es obtenida y caracterizada. Finalmente, el sólido es secado usando carbonato de calcio o sílice como una molécula de filtrado.

- **Descripción gráfica del proceso de obtención de naftenatos:**

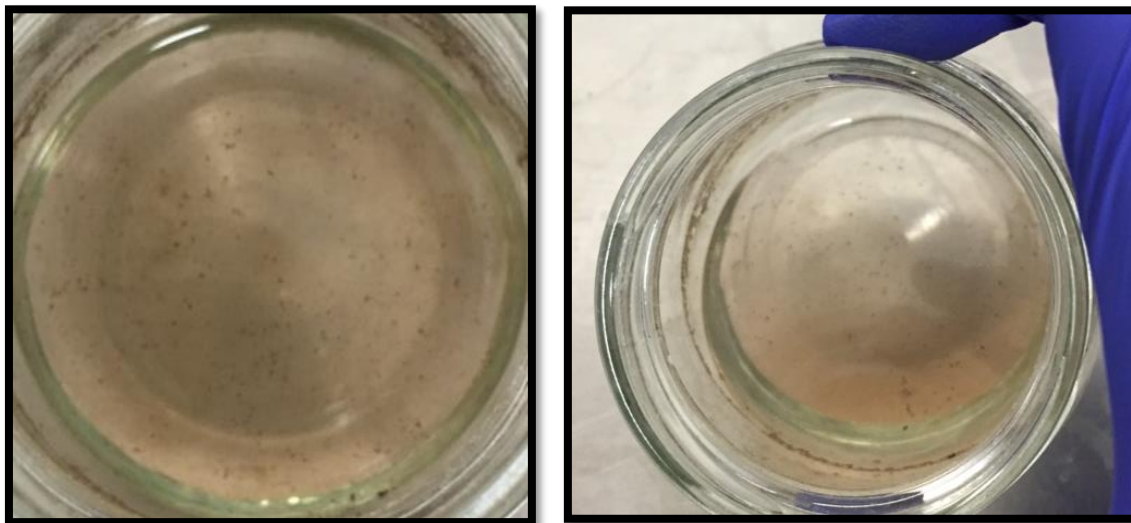
Paso en que se adiciona la Soda Caustica 1 M, y se presenta la separación de los naftenatos por el cambio de pH en el crudo, como se aprecia en la Figura 3-7.

**Figura 3-7:** *Separación de naftenatos*



La Figura 3-8 muestra la apariencia física de los naftenatos posterior a la evaporación del diclorometano.

**Figura 3-8:** *Obtención de naftenatos*

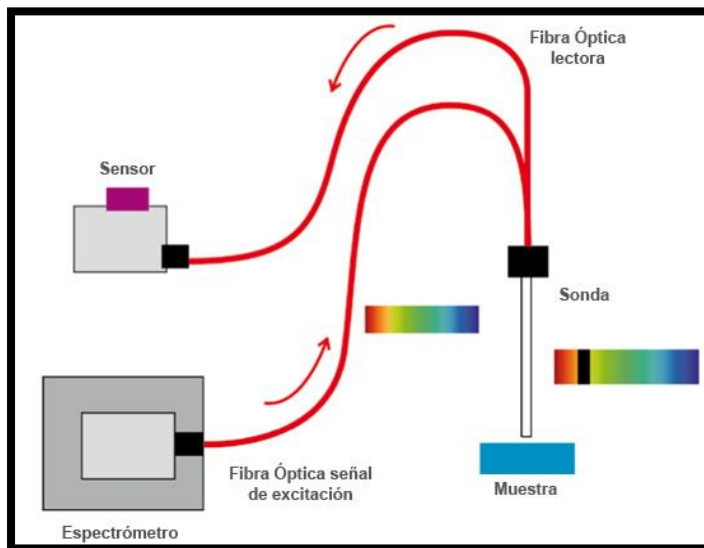


Una vez obtenidos los naftenatos se analizaron por Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación

de los materiales. El equipo dotado de una sonda con fibra óptica permite el análisis directo de la superficie del objeto de estudio. [17]

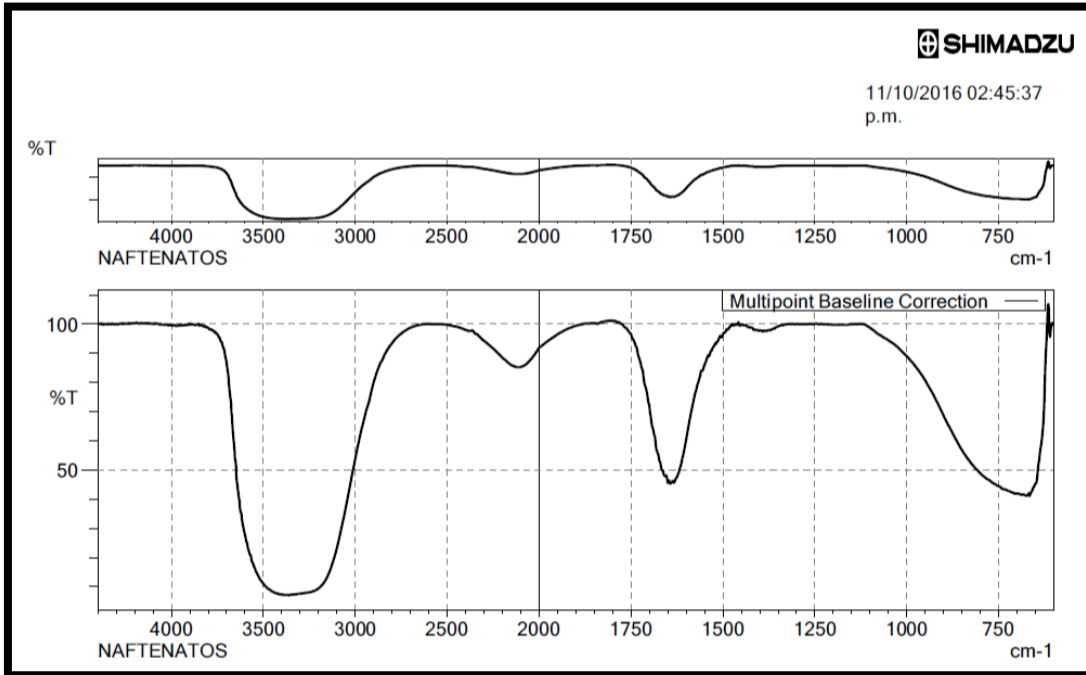
**Figura 3-9:** Prueba FTIR [5]



Permite, por ejemplo, medir la longitud de onda de forma absoluta sin necesidad de hacer medidas de referencia o calibrados en  $\lambda$  como ocurre con otras técnicas (monocromador, interferómetro Fabry-Perot...). En esta propiedad reside el éxito de la técnica no como espectrómetro, sino como medidor de longitudes de onda. Además, a diferencia de otros montajes, no utiliza elementos dispersores para determinar el espectro (redes de difracción, prismas, etc.) por lo que, en principio, al detector le llega una cantidad de luz mucho mayor, consiguiendo una relación señal ruido superior (ventaja multiplex). Por este motivo, resulta muy útil a la hora de medir espectros de fuentes débiles, por ejemplo, en astronomía. Finalmente, con un Michelson ideal no existe, en principio, el problema de otras técnicas como el interferómetro de Fabry-Perot del intervalo espectral libre. Es por ello que, de una sola medida con el Michelson se podría determinar el espectro completo de la fuente. [17]

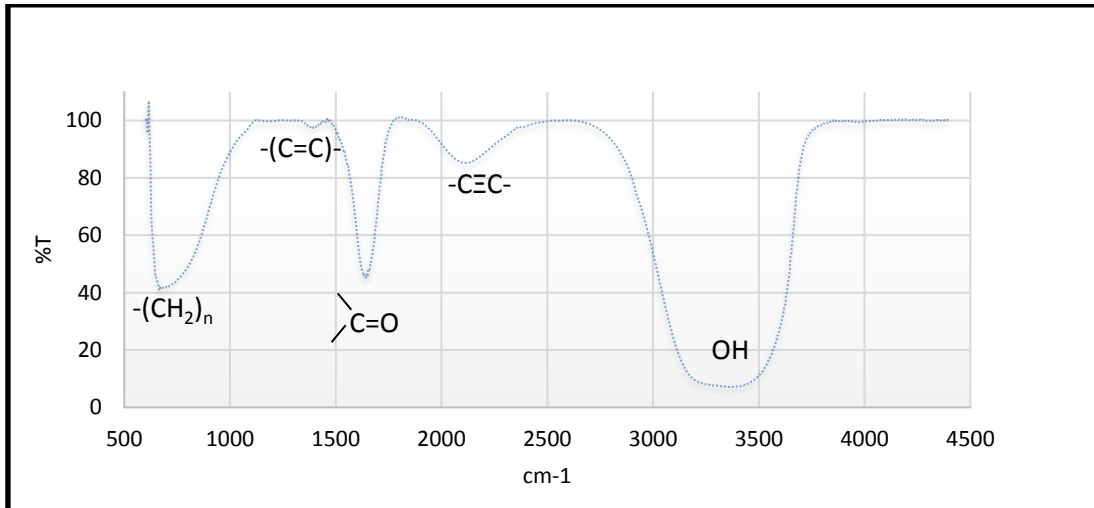
Resultados de la caracterización de naftenatos con el equipo FTIR:

Las Figuras 3-10 y 3-11, muestran el resultado obtenido con el equipo FTIR y el análisis respectivo de cada pico evidenciado.

**Figura 3-10:** Prueba FTIR naftenatos campo B.

Fuente: Equipo FTIR laboratorio Universidad Nacional sede Medellín.

- Análisis de resultados FTIR

**Figura 3-11:** Análisis componentes naftenato muestra B.

La composición estructural y funcional del crudo es generalmente afectada por el comportamiento del yacimiento. La técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, da importante y fiable resultados respecto a la composición química de

determinada sustancia, y para el caso del petróleo, compuestos como aromáticos, alifáticos, rata de oxigenación y grado de condensación de componentes poli aromáticos. [18]

▪ *Cálculo y validación de índices espectrométricos*

Índice de aromaticidad:  $A_{1600}/\sum A$  (estructuras aromáticas). (2)

Índice alifático:  $A_{1460} + A_{1376}/\sum A$  (3)

Índice de banda:  $A_{1376}/(A_{1460} + A_{1376})$  (4)

Índice de largas cadenas:  $A_{724}/(A_{1460} + A_{1376})$  (estructuras alifáticas) (5)

Índice de carbonilos:  $A_{1700}/\sum A$  (6)

Índice de sulfóxidos:  $A_{1030}/\sum A$  (funciones oxigenadas) (7)

La suma del área representa:

$$\sum A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} \quad (8)$$

Los índices funcionales y estructurales son calculados de las áreas de bandas medidas de valle a valle. [19]

La absorbancia fue la técnica utilizada para el análisis de las áreas, a través del programa Origin Pro 2016, disponible en la Universidad Nacional sede Medellín. De los nueve índices composicionales, los índices de ramificación, longitud de cadenas aromaticidad, sustitución 1 y sustitución 2, son buenos indicadores de crudos provenientes de rocas con madurez temprana y sobre maduras. Por ejemplo, índices de ramificación mayores a 27,5 muestran madurez temprana, y menores a 26,5 para muestras sobre maduras. [14]

**Tabla 3-5:** Data picos y área resultados FTIR.

Grupo funcional	Picos	Área
Alquinos	660	153
Aromáticos	1418	9
Carbonilos	1650	32
Alquinos	2099	9
Ácidos carboxílicos	3340	603
Área total		806

**Tabla 3-6:** Calculo de índices resultados FTIR

Grupo funcional	Resultado
Aromaticidad	1,76
Alifaticidad	2.05
Longitud de cadena	0.46
Índice de carboxilos	6.19
Índice aromático/alifático	0.19
Carbones alifáticos vs aromáticos	0.49

Aunque según los resultados de la tabla anterior, el contenido de aromáticos no es tan alto, esto pudo haberse debido a la ebullición de la muestra post obtención de los ácidos nafténicos, que hiciera que se rompieran algunas estructuras y el índice de alifaticidad diera un poco más elevado. En el índice de carboxilos se obtiene una presencia importante.

- Modelo de formación de naftenatos

Un mecanismo básico de precipitación de naftenatos indica que la formación de sales de naftenatos fue una consecuencia de los cambios de pH, ocurridos durante el flujo de condiciones de fondo a condiciones de superficie. Se sugirió también la influencia de la evolución del CO<sub>2</sub> en el proceso de precipitación. Esto, en torno, incrementa el pH del agua y permite la partición y disociación de los ácidos nafténicos a través del crudo y la interfase del agua.

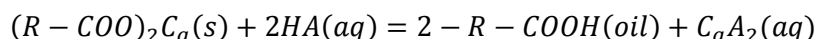
VARIABLES COMPOSICIONALES QUE SON IMPORTANTES EN LA FORMACIÓN DE NAFTENATOS SON: concentración y composición de ácidos nafténicos en el crudo, cationes del agua de formación, bicarbonatos y pH. El problema de los naftenatos tiende a ser agravado por la presencia de arena y otros tipos de escamas. Basados también en la experiencia de campo, las emulsiones de naftenatos son más estables a la presencia de partículas sólidas, tal como se evidencia en el trabajo de Sullivan y Kilpatrick.

### 3.5 Respuestas al problema de naftenatos (Mitigación y/o remediación)

Diversas recomendaciones se han hecho para inhibir y mitigar el problema de naftenatos. Refiriéndonos tanto a las emulsiones fuertes que producen como a los depósitos que

usualmente se generan. Muchos tipos de dispersantes, demulsificantes, inhibidores de escamas y mezclas entre estos últimos, han dado buenos resultados en la lucha contra los naftenatos, aunque el uso de inhibidores ha sido probado que puede llegar a disminuir la calidad del crudo, incrementando el corte de agua y contenido de calcio en el aceite. [20]

Cualquier proceso que pueda prevenir el incremento de pH, debería resultar efectivo para controlar la precipitación de naftenatos. Siendo la acidificación, el proceso más evidente para tal fin, como se evidencia en la siguiente reacción:



Siendo HA, cualquier ácido altamente soluble en agua, tal como el ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico. [21]

Pero con ello viene otro inconveniente, la corrosión. Entre los ácidos más fuertes y efectivos del mercado el ácido Clorhídrico es un buen representante, pero así mismo su poder corrosivo es muy alto. Por esta razón, el ácido Acético, el cual es un ácido orgánico, más débil y con efecto retardo en comparación con el ácido Clorhídrico es una de las principales opciones a la hora de combatir los naftenatos, aunque por supuesto incluyendo un tratamiento para el control de corrosión. La manera de inyección de este ácido, es en bache continuo o proceso de inyección continua, en concentraciones de ppm, distinta a una inyección matricial como se realizaría para eliminar cake en cara de formación. En algunos casos, la mezcla con crudos de menor valor ácido, permite el transporte de los crudos con alto TAN, mitigando de esta manera los daños.

El uso de demulsificantes inversos y ácidos también ha sido probado, para combatir las propiedades tenso activas de los naftenatos. Los dispersantes de naftenatos han sido usados para evitar la acumulación de éstos en la superficie.

Empresas prestadoras de servicios pueden brindar tecnologías de acorde al naftenato particular obtenido en campo, evitando el uso de ácidos puros en su sistema y otras tecnologías que disminuyan la calidad del crudo. Con el uso de diversas pruebas de botella, donde se evalúen compatibilidad química, propiedades físico químicas, estabilidad térmica, reología, y compatibilidades con varios fluidos a través de un minucioso estudio de las condiciones en campo y las características de los fluidos. [5]

## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

Se verificaron las condiciones y las pruebas relacionadas con la precipitación, obtención y caracterización de naftenatos de acuerdo al potencial encontrado en las muestras de estudio y los diversos factores que afectan cada uno de los procesos. Es importante tener en cuenta, que los naftenatos pueden contar con múltiples características, y que acá solo se analizaron los correspondientes a la muestra con número TAN mayor a 5 mg KOH/g correspondiente al campo B.

Las conclusiones que se pueden obtener de este estudio son:

- Durante la producción de petróleo, junto al CO<sub>2</sub>, la variación de pH (incremento), permite la potencial formación de superficies activas de naftenatos.
- El potencial de formación de naftenatos, de acuerdo a este estudio, depende principalmente a la química composicional del crudo, con presencia de CO<sub>2</sub> para el cambio de pH, pero sin que éste obligatoriamente ocurra en gran cantidad.
- Para las muestras en estudio, el número total ácido resultó tener un papel más importante que la producción de CO<sub>2</sub> en grandes cantidades.
- Factores del campo, como producción de arena y gravedad API, son directamente proporcionales al potencial del crudo para precipitar naftenatos.
- El nivel de biodegradación del campo, ligado al bajo porcentaje de resinas, es un buen indicio de la presencia de naftenatos.



- La alta salinidad, alta concentración de calcio y ph neutro, son condiciones favorables para la obtención de naftenatos.
- Las anteriores anotaciones, así como la metodología práctica de análisis propuesta en este estudio tiene la ventaja de que se concluye a partir de resultados experimentales con muestra de campo colombiana, por ende, difiere de otras técnicas encontradas en la literatura y de mayor complejidad.

## 4.2 Recomendaciones

Para la aplicación de la metodología propuesta, se recomienda la utilización de mayor cantidad de muestras y de esta forma corroborar en cada caso específico de campo, el orden jerárquico de evaluación propuesto en este proyecto.

Como siguiente paso a este estudio, se puede evaluar todo lo relacionado a la prevención/inhibición de naftenatos, junto a pruebas de botella para el desarrollo de nuevas tecnologías

- Evaluar la utilización de distintos tipos de ácidos vs grado de corrosión provocado.
- Evaluar el uso de ácidos “inhibidos”, que provoquen menos grado de corrosión en los equipos.
- Evaluar el uso de inhibidores de naftenatos.
- Evaluar el uso de surfactantes con bases de inhibidores de naftenatos.
- Realizar dentro de lo posible con el apoyo de empresas químicas de la industria, pruebas de botellas para tecnologías aplicadas y con eficiencia directa en el naftenato de interés.
- Evaluar el uso de nano partículas para la dispersión de los naftenatos, así como estas son eficientes en la prevención e inhibición de asfáltenos. [25]

# A. Anexo ASTM 974



Designation: D974 – 14<sup>e1</sup>



Designation: 139/98

## Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D974; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This standard has been approved for use by agencies of the U.S. Department of Defense.*

<sup>e1</sup> NOTE—Subsection 7.6 was corrected editorially in August 2015.

### 1. Scope\*

1.1 This test method covers the determination of acidic or basic constituents (Note 1) in petroleum products<sup>2</sup> and lubricants soluble or nearly soluble in mixtures of toluene and isopropyl alcohol. It is applicable for the determination of acids or bases whose dissociation constants in water are larger than  $10^{-9}$ ; extremely weak acids or bases whose dissociation constants are smaller than  $10^{-9}$  do not interfere. Salts react if their hydrolysis constants are larger than  $10^{-9}$ .

NOTE 1—In new and used oils, the constituents considered to have acidic characteristics include organic and inorganic acids, esters, phenolic compounds, lactones, resins, salts of heavy metals, and addition agents such as inhibitors and detergents. Similarly, constituents considered to have basic properties include organic and inorganic bases, amino compounds, salts of weak acids (soaps), basic salts of polyacidic bases, salts of heavy metals, and addition agents such as inhibitors and detergents.

NOTE 2—This test method is not suitable for measuring the basic constituents of many basic additive-type lubricating oils. Test Method D4739 can be used for this purpose.

1.2 This test method can be used to indicate relative changes that occur in an oil during use under oxidizing conditions. Although the titration is made under definite equilibrium conditions, the method does not measure an absolute acidic or basic property that can be used to predict performance of an oil under service conditions. No general relationship between bearing corrosion and acid or base numbers is known.

NOTE 3—Oils, such as many cutting oils, rustproofing oils, and similar compounded oils, or excessively dark-colored oils, that cannot be analyzed for acid number by this test method due to obscurity of the

color-indicator end point, can be analyzed by Test Method D664. The acid numbers obtained by this color-indicator test method need not be numerically the same as those obtained by Test Method D664, the base numbers obtained by this color indicator test method need not be numerically the same as those obtained by Test Method D4739, but they are generally of the same order of magnitude.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:<sup>3</sup>

- D117 Guide for Sampling, Test Methods, and Specifications for Electrical Insulating Oils of Petroleum Origin
- D664 Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
- D1193 Specification for Reagent Water
- D4175 Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants
- D4739 Test Method for Base Number Determination by Potentiometric Hydrochloric Acid Titration

### 3. Terminology

#### 3.1 Definitions:

3.1.1 *acid number, n*—the quantity of a specified base, expressed in milligrams of potassium hydroxide per gram of sample, required to titrate a sample in a specified solvent to a specified endpoint using a specified detection system.

3.1.1.1 *Discussion*—In this test method, the indicator is

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.06 on Analysis of Liquid Fuels and Lubricants.

In the IP, this test method is under the jurisdiction of the Standardization Committee. This test method was adopted as a joint ASTM-IP standard in 1965.

Current edition approved Dec. 1, 2014. Published January 2015. Originally approved in 1948. Last previous edition approved in 2012 as D974 – 12. DOI: 10.1520/D0974-14E01.

<sup>2</sup> Statements defining this test method, its modification, and its significance when applied to electrical insulating oils of mineral origin will be found in Guide D117.

<sup>3</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

\*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States

Copyright by ASTM Int'l (all rights reserved); Sun Sep 20 23:50:10 EDT 2015 1

Downloaded/printed by

Universidad Nacional De Colombia (Universidad Nacional De Colombia) pursuant to License Agreement. No further reproductions authorized.


**D974 – 14<sup>e1</sup>**

*p*-naphtholbenzein titrated to a green/green-brown end point in a toluene-water-isopropanol solvent.

3.1.2 *base number, n*—the quantity of a specified acid, expressed in terms of the equivalent number of milligrams of potassium hydroxide per gram of sample, required to titrate a sample in a specified solvent to a specified endpoint using a specified detection system.

3.1.2.1 *Discussion*—In this test method, the indicator is *p*-naphtholbenzein titrated to an orange end point in a toluene-water-isopropanol solvent.

3.1.3 *used oil, n*—any oil that has been in a piece of equipment (for example, an engine, gearbox, transformer, or turbine) whether operated or not. **D4175**

3.2 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.2.1 *strong acid number, n*—the quantity of base, expressed in milligrams of potassium hydroxide per gram of sample, that is required to titrate a hot water extract of the sample to a golden-brown end point using methyl orange solution.

#### 4. Summary of Test Method

4.1 To determine the acid or base number, the sample is dissolved in a mixture of toluene and isopropyl alcohol containing a small amount of water, and the resulting single-phase solution is titrated at room temperature with standard alcoholic base or alcoholic acid solution, respectively, to the end point indicated by the color change of the added *p*-naphtholbenzein solution (orange in acid and green-brown in base). To determine the strong acid number, a separate portion of the sample is extracted with hot water and the aqueous extract is titrated with potassium hydroxide solution, using methyl orange as an indicator.

#### 5. Significance and Use

5.1 New and used petroleum products can contain basic or acidic constituents that are present as additives or as degradation products formed during service, such as oxidation products. The relative amount of these materials can be determined by titrating with acids or bases. This number, whether expressed as *acid number* or *base number*, is a measure of this amount of acidic or basic substances, respectively, in the oil—always under the conditions of the test. This number is used as a guide in the quality control of lubricating oil formulations. It is also sometimes used as a measure of lubricant degradation in service; however, any condemning limits must be empirically established.

5.2 Since a variety of oxidation products contribute to the acid number and the organic acids vary widely in corrosive properties, the test cannot be used to predict corrosiveness of an oil under service conditions. No general correlation is known between acid number and the corrosive tendency of oils toward metals. Compounded engine oils can and usually do have both acid and base numbers in this test method.

#### 6. Apparatus

6.1 *Burets (with the following dimensions):*

- 50 mL buret graduated in 0.1 mL subdivisions
- 10 mL buret graduated in 0.05 mL or smaller subdivisions
- 5 mL with 0.02 mL subdivisions

NOTE 4—An automated buret capable of delivering titrant amounts in 0.05 mL or smaller increments can be used but the stated precision data were obtained using manual burets only.

#### 7. Reagents

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.<sup>4</sup> Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 *Purity of Water*—References to water shall be understood to mean reagent water that meets the requirements of either Type I, II, or III of Specification D1193.

7.3 *Isopropyl Alcohol*, anhydrous (less than 0.9 % water). (**Warning**—Flammable.)

7.4 *Hydrochloric Acid Solution, Standard Alcoholic*—(0.1 *M*)—Mix 9 mL of concentrated hydrochloric acid (**Warning**—Corrosive, fumes cause irritation) (HCl, sp gr 1.19) with 1000 mL of anhydrous isopropyl alcohol (2-propanol) (**Warning**—See 7.3). Standardize frequently enough to detect molarity changes of 0.0005 (Note 6), preferably by electrometric titration of approximately 8 mL (accurately measured) of the 0.1 *M* alcoholic KOH solution diluted with 125 mL of carbon dioxide-free water. When an electrometric titration is used for the standardization, the end point shall be a well-defined inflection point closest to the cell voltage for the acidic buffer solution. When a colorimetric titration is used for the standardization, titrate to the first stable appearance of the orange color with methyl orange indicator.

NOTE 5—Commercially available reagents may be used in place of the laboratory preparations when they are certified to be in accordance with 7.1.

NOTE 6—To simplify calculations, both the standard KOH and HCl solutions can be adjusted so that 1.00 mL is equivalent to 5.00 mg of KOH. Sodium hydroxide (NaOH) and sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) can be substituted for KOH and HCl, respectively.

7.5 *Methyl Orange Indicator Solution*—Dissolve 0.1 g of methyl orange in 100 mL of water.

7.6 *p-Naphtholbenzein Indicator*<sup>5,6</sup> Solution—The *p*-naphtholbenzein shall meet the specifications given in Annex A1. Prepare a solution of *p*-naphtholbenzein in titration solvent equal to 10 g/L ± 0.01 g/L.

7.7 *Potassium Hydroxide Solution, Standard Alcoholic* (0.1 *M*)—Add 6 g of solid KOH (**Warning**—Highly corrosive

<sup>4</sup> *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For Suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Annual Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

<sup>5</sup> In a 2006 study, only Kodak, Baker (Mallinkrodt), Fluka, and Aldrich were found to meet the specifications in Annex A1. However, Kodak brand is no longer available.

<sup>6</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1626.



to all body tissue) to approximately 1 L of anhydrous isopropyl alcohol (containing less than 0.9 % water) in a 2 L Erlenmeyer flask. Boil the mixture gently for 10 min to 15 min, stirring to prevent the solids from forming a cake on the bottom. Add at least 2 g of barium hydroxide ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) (**Warning**—Poisonous if ingested, strongly alkaline, causes severe irritation producing dermatitis) and again boil gently for 5 min to 10 min. Cool to room temperature, allow to stand for several hours, and filter the supernatant liquid through a fine sintered-glass or porcelain filtering funnel; avoid unnecessary exposure to carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) during filtration. Store the solution in a chemically resistant dispensing bottle out of contact with cork, rubber, or saponifiable stopcock lubricant and protected by a guard tube containing soda lime or soda nonfibrous silicate absorbent (Ascarite, Carbosorb, or Indecarb).

**7.7.1 Standardization of Potassium Hydroxide Solution**—Standardize frequently enough to detect changes of 0.0005 *M*. One way to do this is as follows: Weigh, to the nearest 0.1 mg approximately 0.2 g of potassium acid phthalate, which has been dried for at least 1 h at  $110\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$  and dissolve in  $40\text{ mL} \pm 1\text{ mL}$  of water, free of  $\text{CO}_2$ . Titrate with the potassium hydroxide alcoholic solution to either of the following end points: (1) When the titration is electrometric, titrate to a well-defined inflection point at the voltage that corresponds to the voltage of the basic buffer solution, or (2) When titration is colorimetric, add six drops of phenolphthalein indicator solution and titrate to the appearance of a permanent pink color. Perform the blank titration on the water used to dissolve the potassium acid phthalate. Calculate the molarity using the following equation:

$$\text{Molarity} = \frac{W_p}{204.23} \times \frac{1000}{V - V_b} \quad (1)$$

where:

- $W_p$  = weight of the potassium acid phthalate, g.
- 204.23 = molecular weight of the potassium acid phthalate,
- $V$  = volume of titrant used to titrate the salt to the specific end point, mL, and
- $V_b$  = volume of titrant used to titrate the blank, mL.

**7.7.2 Phenolphthalein Indicator Solution**—Dissolve 0.10 g of solid pure phenolphthalein in 50 mL of water and 50 mL of ethyl alcohol.

**NOTE 7**—Commercially available reagents may be used in place of the laboratory preparations.

**NOTE 8**—Because of the relatively large coefficient of cubic expansion of organic liquids, such as isopropyl alcohol, the standard alcoholic solutions should be standardized at temperatures close to those employed in the titrations of samples.

**7.8 Titration Solvent**—Prepare by mixing toluene, water, and anhydrous isopropyl alcohol in the ratio 100:1:99.

## 8. Preparation of Used Oil Samples

**8.1** Strict observance of the sampling procedure described in **8.2** is necessary, since the sediment itself is acidic or basic or has adsorbed acidic or basic material from the sample. Failure to obtain a representative sample causes serious errors.

**8.2** Heat the sample (**Note 9**) of used oil to  $60\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  in the original container and agitate until all sediment is homo-

**TABLE 1 Size of Sample<sup>A</sup>**

Acid Number or Base Number	Size of Sample, g	Sensitivity of Weighing, g
New or Light Oils		
0.0 to 3.0	$20.0 \pm 2.0$	0.05
Over 3.0 to 25.0	$2.0 \pm 0.2$	0.01
Over 25.0 to 250.0	$0.2 \pm 0.02$	0.001
Used or Dark-Colored Oils		
0.0 to 25.0	$2.0 \pm 0.2$	0.01
Over 25 to 250.0	$0.2 \pm 0.02$	0.001

<sup>A</sup>Light-colored samples of low acid number permit the use of 20 g samples to obtain more precise results. The sample size for dark-colored oils is limited to the quantity specified to minimize possible interference by the dark color.

geneously suspended in the oil (**Note 10**). If the original container is of opaque material, or if it is more than three-fourths full, transfer the entire sample to a clear glass bottle having a capacity at least one third greater than the volume of the sample, and transfer all traces of sediment from the original container to the bottle by violent agitation of portions of the sample in the original container. After complete suspension of all sediment, strain the sample or a convenient aliquot through a 100-mesh screen for the removal of large contaminating particles (**Note 9**).

**NOTE 9**—When samples are visibly free of sediment, the heating procedure described in **8.2** may be omitted. When samples are visibly free of sediment, the straining procedure may also be omitted.

**NOTE 10**—As used oil can change appreciably in storage, samples should be tested as soon as possible after removal from the lubricating system and the dates of sampling and testing should be noted.

## 9. Procedure for Acid Number

**9.1** Into an appropriate size Erlenmeyer flask or a beaker, introduce a weighed quantity of the sample as given in **Table 1**. Add 100 mL of the titration solvent and 0.5 mL of the indicator solution, and without stoppering, swirl until the sample is entirely dissolved by the solvent. If the mixture assumes a yellow-orange color, proceed as directed in **9.2**; if it becomes green or green-black, and base number analysis is required, proceed as directed in **Section 10**.

**NOTE 11**—In routine analysis, the indicator may be pre-mixed with the titration solvent before adding to the sample.

**9.2** Without delay, titrate at a temperature below  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (**Note 14**). Add 0.1 *M* KOH solution in increments and mix to disperse the KOH as necessary (see **Note 12**). Shake vigorously near the end point, but avoid dissolving carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) in the solvent. (In the case of acidic oils, the orange color changes to a green or green-brown as the end point is approached.) When the solution first turns green or green-brown, reduce the increment size to dropwise (manual buret) or between 0.01 mL and 0.05 mL (automated buret). Continue until a persistent green or green-brown end point is reached (see **Note 13**) and held for a minimum of 15 s after the addition of the last increment or if it reverses with two drops of 0.1 *M* HCl.

**NOTE 12**—When acid numbers about or below one are expected, better precision can be obtained by substituting 0.01 *M* or 0.05 *M* solutions in **9.2** and **9.3**. This substitution was not included in the development of a precision statement.

**NOTE 13**—To observe the end point of dark-colored oil, shake the flask

 D974 – 14<sup>e1</sup>

vigorously to produce momentarily a slight foam when the color change occurs as the last few drops of titrant are added and observe the titration under a white fluorescent lamp at bench top level.

**NOTE 14**—The temperature can be measured by any suitable temperature measuring device.

**NOTE 15**—An automated photometric device may also be used to detect the titration end point. However, the precision estimates given in Section 15 may not apply to this mode of titration.

**9.3 Blank**—Perform a blank titration on 100 mL of the titration solvent and 0.5 mL of the indicator solution, adding 0.1 mL or less increments of the 0.1 *M* KOH solution.

**9.3.1** The titration solvent usually contains weak acid impurities which react with the strongly basic components of the sample. To correct the base number for the sample, determine an *acid number* blank upon the solvent.

### 10. Procedure for Base Number

**10.1** If the titration solvent containing the dissolved sample assumes a green or greenish-brown color after the indicator is added (9.1), carry out the titration as described in 9.2, but use 0.1 *M* HCl and titrate until the green-brown color changes to orange.

**10.2 Blank**—Perform a blank titration as directed in 9.3.

### 11. Procedure for Strong Acid Number

**11.1** Introduce approximately 25 g of a representative sample, weighed to the nearest 0.1 g, into a 250 mL separatory funnel and add 100 mL of boiling water. Shake vigorously and drain the water phase, after separation, into a 500 mL titration flask. Extract the sample twice more with 50 mL portions of boiling water, adding both extracts to the titration flask. To the combined extracts add 0.1 mL of methyl orange indicator solution and, if the solution becomes pink or red, titrate with 0.1 *M* KOH solution until the solution becomes golden brown in color. If the initial color is not pink or red, report the strong acid number as zero. (See **NOTE 15**.)

**11.2 Blank**—Into a 250 mL Erlenmeyer flask, introduce 200 mL of the same boiling water as used for the sample titration. Add 0.1 mL of methyl orange indicator solution. If the indicator color is yellow-orange, titrate with 0.1 *M* HCl to the same depth and shape of color obtained in the titration of the sample. If the indicator color is pink or red, titrate with 0.1 *M* KOH solution to the same end point as that used in the sample titration.

### 12. Quality Control Checks

**12.1** Confirm the performance of the equipment or the procedure each day it is in use, by analyzing a quality control (QC) sample. It is advisable to analyze additional QC samples as appropriate, such as at the end of a batch of samples or after a fixed number of samples to ensure the quality of the results. Analysis of results from these QC samples can be carried out using control chart techniques.<sup>7</sup> When the result of a test on a QC sample exceeds the control limits of the laboratory, corrective action, such as instrument recalibration may be

<sup>7</sup> MNL 7, *Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis*, Section 3: Control Charts for Individuals, 6th ed., ASTM International, W. Conshohocken, PA, 1990.

required. An ample supply of QC sample material shall be available for the intended period of use, and shall be homogeneous and stable under the anticipated storage conditions. If possible, the QC sample shall be representative of samples typically analyzed and the average value and control limits of the QC sample shall be determined prior to monitoring the measurements process. The precision for the QC sample must be compared against that given in the Precision and Bias section of this test method in order to verify that the instrument is functioning correctly.

**NOTE 16**—Because the acid and base numbers can vary while the QC sample is in storage, when an out-of-control situation arises, the stability of the QC sample can be a source of the error.

### 13. Calculation

**13.1** Calculate the acid number as follows:

$$\text{Acid number, mg of KOH/g} = [(A - B)M \times 56.1]/W \quad (2)$$

where:

*A* = KOH solution required for titration of the sample (9.2), mL,

*B* = KOH solution required for titration of the blank (9.3), mL,

*M* = molarity of the KOH solution, and

*W* = sample used, g.

**13.2** Calculate the strong-acid number as follows:

**13.2.1** If the blank titration is made with acid:

$$\text{Strong - acid number, mg of KOH/g} = [(CM + Dm) \times 56.1]/W \quad (3)$$

where:

*C* = KOH solution required to titrate the water extract (11.1), mL,

*M* = molarity of KOH solution,

*D* = HCl solution required to titrate the blank solution (11.2), mL,

*m* = molarity of the HCl solution, and

*W* = sample used, g.

**13.2.2** If the blank titration is made with base:

$$\text{Strong - acid number, mg of KOH/g} = [(C - D)M \times 56.1]/W \quad (4)$$

where:

*C* = KOH solution required to titrate the water extract (11.1), mL,

*D* = KOH solution required to titrate the blank solution (11.2), mL,

*M* = molarity of the KOH solution, and

*W* = sample used, g.

**13.3** Calculate the base number as follows:

$$\text{base number, mg of KOH/g} = [(Em + FM) \times 56.1]/W \quad (5)$$

where:

*E* = HCl solution required for titration of the sample (Section 10), mL,

*m* = molarity of the HCl solution,

*F* = KOH required for titration of the acid number blank, mL,

*M* = molarity of the KOH solution, and

*W* = sample used, g.



#### 14. Report

14.1 Report the result as acid number, strong acid number, or base number as follows:

Acid number (D974) = (result)  
 Strong acid number (D974) = (result)  
 Base number (D974) = (result)

14.2 Report the acid or base number values as follows:

Acid Number	Report Results
< 0.02	< 0.02
0.02 to < 1.0	Report to the nearest 0.01
1.0 to 2.0	Report to the nearest 0.1

#### 15. Precision and Bias

15.1 *Precision*—This precision section applies only to new, light-colored, straight mineral oils and new and used inhibited steam turbine oils. Insufficient data are available on other oils coming within the scope of this test method so that no precision is given for such oils.

15.1.1 *Repeatability*—The difference between two test results, obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material, would in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in one case in twenty:

Acid Base Number	Repeatability
0.00 to 0.1	0.03
Over 0.1 to 0.5	0.05
Over 0.5 to 1.0	0.08
Over 1.0 to 2.0	0.12

15.1.2 *Reproducibility*—The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in one case in twenty:

Acid Base Number	Reproducibility
0.00 to 0.1	0.04
Over 0.1 to 0.5	0.08
Over 0.5 to 2.0	15 % of the neutralization number level

NOTE 17—These precision values do not apply to oils that are so highly colored as to obscure the end point color change.

NOTE 18—For precision applicable to electrical insulating liquids, refer to Guide D117.

NOTE 19—The precision statements were based on the use of manual burets only. The user is cautioned that the precision statements may or may not be applicable to titrations performed with the use of automated burets, since no interlaboratory study has been conducted to date to statistically evaluate results determined by both techniques.

15.2 *Bias*—The procedures in this test method have no bias because the acid and base values can be defined only in the terms of the test method.

#### 16. Keywords

16.1 acid number; base number; color indication titration; petroleum products

### ANNEXES

#### (Mandatory Information)

##### A1. SPECIFICATIONS FOR *p*-NAPHTHOLBENZEIN

A1.1 *p*-Naphtholbenzein shall conform to the following requirements:

A1.1.1 *Appearance*—Red amorphous powder.

A1.1.2 *Chlorides*—Less than 0.5 %.

A1.1.3 *Solubility*—Ten grams shall dissolve completely in 1 L of titration solvent (see A2.7.3).

A1.1.4 *Minimum Absorbance*—Exactly 0.1000 g of sample is dissolved in 250 mL of methanol. (**Warning**—Flammable. Vapor harmful. Can be fatal or cause blindness if swallowed or inhaled. Cannot be made nonpoisonous.) Five millilitres of this solution is made up to 100 mL with pH 12 buffer. This final dilution should have a minimum absorbance of 1.20 when read at the 650 nm peak using a Beckman DU or alternative type spectrophotometer, 1 cm cells, and water as the blank.

A1.1.5 *pH Range*:

A1.1.5.1 Indicator turns to the first clear green at a relative pH of  $11 \pm 0.5$  when tested by the method for pH range of *p*-naphtholbenzein indicator as described in Note A2.1.

A1.1.5.2 Requires not more than 0.5 mL of 0.01 M KOH solution above that for blank to bring indicator solution to the first clear green.

A1.1.5.3 Requires not more than 1.0 mL of 0.01 M KOH solution above that for blank to bring indicator solution to a blue color.

A1.1.5.4 Initial pHr of indicator solution is at least as high as that of the blank.

A1.1.5.5 Buffer is made by mixing 50 mL of 0.05 M dibasic sodium phosphate solution with 26.9 mL of 0.1 M sodium hydroxide solution.



## A2. TEST METHOD FOR DETERMINING pHr RANGE OF *p*-NAPHTHOLBENZEIN INDICATOR

### A2.1. Scope

A2.1.1 This test method is intended for determining the acceptability of *p*-naphtholbenzein indicator for use in Test Method D974 with regard to color change over a pHr range.

### A2.2. Terminology

A2.2.1 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

A2.2.1.1 *pHr, n*—an arbitrary term which expresses the relative hydrogen ion activity in the toluene-isopropanol-water medium.

A2.2.1.1.1 *Discussion*—For the purpose of this test method, the pHr acidity scale is defined by two standard buffer solutions which have been designated pHr 4 and pHr 11. The exact relation between pHr and the true pH of a toluene-isopropanol-water solution is not known and cannot be readily determined.

### A2.3. Summary of Test Method

A2.3.1 A prescribed amount of indicator is titrated electrometrically through the various color changes with alcoholic (**Warning**—Flammable) potassium hydroxide and results plotted against meter readings converted to pHr units.

### A2.4. Significance and Use

A2.4.1 This procedure is used to establish the pHr values of the various color changes of the *p*-naphtholbenzein indicator.

### A2.5. Apparatus

A2.5.1 *Meter, Glass Electrode, Calomel Electrode, Stirrer, Beaker and Stand*, as specified in the Apparatus section of Test Method D664.

### A2.6 Purity of Reagents

A2.6.1 Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.<sup>4</sup> Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

A2.6.2 References to water shall be understood to mean distilled water.

### A2.7. Reagents

A2.7.1 *Potassium Hydroxide Solution, Standard Alcoholic (0.2 M)*—Prepare, store, and standardize in accordance with Test Method D664.

A2.7.2 *Hydrochloric Acid Solution, Standard Alcoholic (0.2 M)*—Prepare and standardize in accordance with Test Method D664.

A2.7.3 *Titration Solvent*—Add 500 mL of toluene and 5 mL of water to 495 mL of anhydrous isopropyl alcohol (2-propanol). The titration solvent should be made up in large quantities.

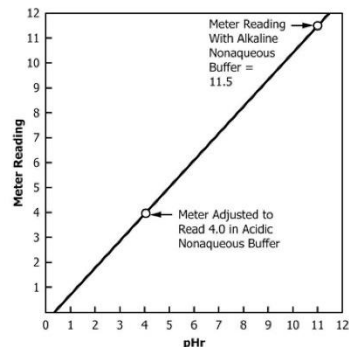


FIG. A2.1 Calibration Curve for Conversion of pH Meter Readings to pHr

A2.7.4 *Acidic Buffer Solution (pHr = 4.0)*—Prepare a stock solution in accordance with Test Method D664. Add 10 mL of buffer stock solution to 100 mL of titration solvent. Use the diluted solution within 1 h.

A2.7.5 *Alkaline Buffer Solution (pHr = 11.0)*—Prepare a stock solution in accordance with Test Method D664. Add 10 mL of buffer stock solution to 100 mL of titration solvent. Use the diluted solution within 1 h.

A2.7.6 *Potassium Chloride Electrolyte*—Prepare a saturated solution of potassium chloride (KCl) in water.

A2.7.7 *Naphtholbenzein Indicator Solution*—Prepare as described in 7.6.

### A2.8 Preparation of Electrode System

A2.8.1 Prepare the electrode system in accordance with Section 8, Preparation of the Electrode System, of Test Method D664.

### A2.9 Standardization of Apparatus

A2.9.1 Prior to each test or series of tests, set the meter to read on the pH scale, insert the electrodes into a beaker containing the acidic nonaqueous buffer solution at a temperature of  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and stir the solution vigorously. When the pH meter reading becomes constant adjust the asymmetry potential dial of the instrument so that the meter reads 4.0.

A2.9.2 Remove the acidic buffer, clean the electrodes, and immerse them in water for several minutes. Dry the electrodes and insert them in a beaker containing alkaline nonaqueous buffer solution at  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . When the pH meter reading has become steady, record the exact value. If the reading is within 0.2 pH units of 11.0, the initial acidity, pHr, of unknown solutions may be read directly from the dial of the meter. If the reading is not within 0.2 units of 11.0, prepare a correction graph as shown in Fig. A2.1. Use this graph to convert pH meter readings to initial acidity, pHr.



#### A2.10. Procedure

A2.10.1 Titrate 100 mL of titration solvent (**Warning—Flammable**) with 0.01 *M* KOH solution until the meter indicates a pHr between 13 and 14.

A2.10.2 Add 0.5 mL of indicator solution to a fresh portion of titration solvent, and after cleaning the electrodes titrate with 0.01 *M* KOH solution until the meter indicates a pHr between 13 and 14.

A2.10.3 During the titration, plot the volume of titrant against the pHr or meter reading and note on the curve the various color changes at the corresponding pHr values.

NOTE A2.1—The following color changes, in order, are intended as a guide:

Amber to olive green  
Olive green to clear green  
Clear green to bluish green  
Bluish green to blue

A2.10.4 Plot the blank titration on the same paper used for the indicator.

#### A2.11. Calculation

A2.11.1 Subtract the volume of titrant used in the blank titration from that used for the indicator solution titration at the same pHr corresponding to the definite color changes between 10 pHr to 12 pHr.

#### A2.12. Precision and Bias

A2.12.1 *Precision*—The precision of this procedure has not been determined, and there are no plans to develop one.

A2.12.2 *Bias*—The procedures in this test method have no bias because the values can only be defined in terms of the test method.

### SUMMARY OF CHANGES

Subcommittee D02.06 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (D974 – 12) that may impact the use of this standard. (Approved Dec. 1, 2014.)

(1) Updated 9.1.

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the Copyright Clearance Center, 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, Tel: (978) 646-2600; http://www.copyright.com/*



## B. ANEXO B TABLA DE CARACTERIZTICAS ABSORCIONES IR

Table of Characteristic IR Absorptions

<i>frequency, cm<sup>-1</sup></i>	<i>bond</i>	<i>functional group</i>
3640–3610 (s, sh)	O–H stretch, free hydroxyl	alcohols, phenols
3500–3200 (s,b)	O–H stretch, H-bonded	alcohols, phenols
3400–3250 (m)	N–H stretch	1°, 2° amines, amides
3300–2500 (m)	O–H stretch	carboxylic acids
3330–3270 (n, s)	–C≡C–H: C–H stretch	alkynes (terminal)
3100–3000 (s)	C–H stretch	aromatics
3100–3000 (m)	=C–H stretch	alkenes
3000–2850 (m)	C–H stretch	alkanes
2830–2695 (m)	H–C=O: C–H stretch	aldehydes
2260–2210 (v)	C≡N stretch	nitriles
2260–2100 (w)	–C≡C– stretch	alkynes
1760–1665 (s)	C=O stretch	carbonyls (general)
1760–1690 (s)	C=O stretch	carboxylic acids
1750–1735 (s)	C=O stretch	esters, saturated aliphatic
1740–1720 (s)	C=O stretch	aldehydes, saturated aliphatic
1730–1715 (s)	C=O stretch	α, β-unsaturated esters
1715 (s)	C=O stretch	ketones, saturated aliphatic
1710–1665 (s)	C=O stretch	α, β-unsaturated aldehydes, ketones
1680–1640 (m)	–C=C– stretch	alkenes
1650–1580 (m)	N–H bend	1° amines
1600–1585 (m)	C–C stretch (in-ring)	aromatics
1550–1475 (s)	N–O asymmetric stretch	nitro compounds
1500–1400 (m)	C–C stretch (in-ring)	aromatics
1470–1450 (m)	C–H bend	alkanes
1370–1350 (m)	C–H rock	alkanes
1360–1290 (m)	N–O symmetric stretch	nitro compounds
1335–1250 (s)	C–N stretch	aromatic amines
1320–1000 (s)	C–O stretch	alcohols, carboxylic acids, esters, ethers
1300–1150 (m)	C–H wag (–CH <sub>2</sub> X)	alkyl halides
1250–1020 (m)	C–N stretch	aliphatic amines
1000–650 (s)	=C–H bend	alkenes
950–910 (m)	O–H bend	carboxylic acids
910–665 (s, b)	N–H wag	1°, 2° amines
900–675 (s)	C–H “oop”	aromatics
850–550 (m)	C–Cl stretch	alkyl halides
725–720 (m)	C–H rock	alkanes
700–610 (b, s)	–C≡C–H: C–H bend	alkynes
690–515 (m)	C–Br stretch	alkyl halides

m=medium, w=weak, s=strong, n=narrow, b=broad, sh=sharp



# Bibliografía

- [1] E. Ríos. Daño a la formación y estimulación de pozos. Edición 2. Septiembre 2004.
- [2] A.G. Shepherd SPE, G.B. Thomson, R. Westacott and K.S Sorble, Heriot-Watt U. and A. Neville. U. of Leeds. A mechaistic study of naphthenate scale formation SPE 93407.
- [3] S.J Dyer, H.L. Williams, and G.M Graham, SPE, Scaled Solutions Ltd. ; C. Cummine and K.B. Melvin, SPE, Talisman Energy; and F. Haider and A.E. Gabb, BG Group. Simulating calcium naphthenate formation and mitigation under laboratory conditions. June 2006.
- [4] N. Acevedo. Universidad de Santander. Evaluación y selección de solventes para la extracción líquido-líquido de ácidos nafténicos del crudo pesado colombiano. 2009.
- [5] Clariant S.A. Flow Assurance naphthenates deposits. June 2013.
- [6] S.J Dyer. Heriot-Watt University, UK; G.M Graham, SPE. Scaled Solutions, UK; C. Amott, Heriot-Watt University, UK. Naphthenate scale formation – Examination of molecular controls in idealised systems. SPE 80395.
- [7] R. Bhashkar, S.N. Shinde, S.G Gaikwad, Reactive extraction of naphthenic acid by using Sodium Hidroxide as an extractant. June 2014.
- [8] S.H Lopera, A. Paz y J. Vargas. Universidad Nacional de Colombia; G. Charry, Pacific Rubiales Energy. Daño generado por fluidos de perforación en núcleos de alta permeabilidad saturados de crudo pesado. Agosto 2015.
- [9] J Giraldo, NN Nassar, P Benjumea, P Pereira-Almao, FB Cortés. Modeling and Prediction of Asphaltene Adsorption Isotherms Using Polanyi's Modified Theory. Energy & Fuels 27 (6), 2908-2914
- [10] Guy Rousseau, Honggang Zhou, Christian Hurtevent, Calcium Carbonate and Naphthenate Mixed Scale in Deep-Offshore Fields. January 2001.

- [11] A.G. Shepherd, SPE, G.B. Thomson, R. Westacott, and K.S. Sorble, SPE Heriot-Watt U., and M. Turner and P.C. Smith. Analysis of organic field deposits: New types of calcium Naphthenates or the effect of chemical treatment. June 2006.
- [12] J.A. Brient, P.J. Wessner, M.N. Doly. Naphthenic acids. 1995.
- [13] A. Magual, G. Horvath-Szabo, J.H. Maslivah. Acoustic and electroacoustic spectroscopy of wáter in diluted bitumen emulsions. Langmuir 2005.
- [14] K. Quintero, L. López, L. de Lima. Índice de absorción por espectroscopia infrarroja como parámetros de madurez en bitúmenes extraídos de rocas fuentes de petróleo.
- [15] C. De la Cruz, M. Muñoz, Confirmación del método analítico: Determinación de número ácido en aceite crudo por titulación potenciométrica mediante el método ASTM D-664. Universidad Veracruzana. Septiembre 2011.
- [16] H. Quiroga-Becerra, C. Mejía-Miranda, D. Laverde-Cataño, M. Hernández-López, M. Gómez-Sánchez. A Kinetic study of esterification of naphthenic acids from a colombian heavy crude oil. Ecopetrol S.A. Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Junio 2012.
- [17] J. Cortés Rodicio. Espectroscopia de transformada de Fourier. Año 2005.
- [18] A. Permanyer, L. Douifi, A. Lahcini, J. Lamntagne, J. Kister. FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results. December 2001.
- [19] J. Lamontagne, P. Dumas, V. Mouillet, J. Kister, Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. August 2000.

[20] N. Bretherton, SPE. R. Smith, and G. Keity, Champion Technologies Ltda., and S. Ubbels. SPE, Champion Technologies Europe BV. Naphthenate Control: Is Acetic Acid Injection the Answer?. May 2005.

[21] J. Vindstad, A. Bye, K. Grande, B. Hustad, E. Hustvedt, B. Nergard, Statoil ASA. Fighting naphthenate deposition at the Heidrun field. January 2003.

[22] H. Williams, S. Dyer, and G. Graham, Scaled Solutions Ltd. Understanding the factors influencing the formation and control of calcium naphthenate solids and stabilised emulsions using a novel laboratory flow rig. March 2007.

[23] CA Franco, NN Nassar, T Montoya, MA Ruíz, FB Cortés. Influence of Asphaltene Aggregation on the Adsorption and Catalytic Behavior of Nanoparticles. *Energy & Fuels* 29 (3), 1610-1621.

[24] Ortiz-Rodríguez, RG García-Cáceres, A Martin, JF Garamendi . Advantages and thermodynamic limitations of the experimental sorption isosteric method. *Dyna* 80 (182). 15-24.

[25] NN Nassar, S Betancur, S Acevedo, CA Franco, FB Cortés. Development of a Population Balance Model to Describe the Influence of Shear and Nanoparticles on the Aggregation and Fragmentation of Asphaltene Aggregates. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (33), 8201-8211.