

# REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ DE UN CRUDO DE PETRÓLEO CON UNA SOLUCIÓN ALCOHÓLICA DE LÍQUIDO IÓNICO 2-METILIMIDAZOL

Diego Fernando Rivera Barrera<sup>1</sup>, Daniel Molina V.<sup>1\*</sup>

\*A quien debe dirigirse la correspondencia.

## RESUMEN

El objetivo de la investigación fue la reducción de la acidez de un crudo colombiano (Número Total de Ácidos -TAN) de 4,9 mg KOH/ g Crudo) utilizando un líquido iónico formado *in-situ* con solución etanólica de 2-metilimidazol para extraer los compuestos ácidos. Se realizó un diseño de experimentos 2[3] con un punto medio y por triplicado, cuyas variables independientes fueron: la relación crudo: reactivos, la relación entre reactivos (2-metilimidazol: etanol) y el tiempo; y la variable dependiente fue el porcentaje de reducción de la acidez.

Las mejores condiciones para la mayor extracción de ácidos fueron: una relación entre crudo: reactivos de (1:0,2 p: p), una relación 2-metilimidazol: Etanol al (20% peso/volumen), y un tiempo de agitación de 3 minutos. El máximo porcentaje de remoción de la acidez fue del 83%. El 2-metilimidazol demostró ser una base orgánica alternativa para la reducción de la mezcla ácida en el petróleo, sustituyendo a las bases inorgánicas comúnmente utilizadas que generan problemas como emulsiones y pérdidas de petróleo. El etanol fue un excelente solvente, debido a que la mezcla ácida fue soluble en él y no se perdió crudo en el proceso.

**Palabras claves:** Crudo, Ácidos Nafténicos, TAN

## REDUCTION ACIDITY OF A CRUDE OIL WITH AN ALCOHOL IONIC LIQUID 2-METHYLIMIDAZOLE SOLUTION

## ABSTRACT

The objective of the investigation was the reduction of the acidity of a Colombian crude (Total Acid Number (TAN) of 4,9 mg KOH/ g crude) utilizing an ionic liquid formed *in-situ* with ethanolic solution 2-methylimidazole to extract the acid compounds. Experimental designs were realized 2[3] with a point and a half and triplicated whose independent variables were: relationship crude: reactivos, in between reactivos (2-methylimidazole: Ethanol) and the period; the dependent variable was the percentage of the reduction of acidity.

The best conditions for the majority acid extraction were: a relationship between crude: reactive (1: 0,2 w: w), a relation 2-methylimidazole: ethanol at (20% w/v), and an agitation period of 3 minutes. The maximum acidity removal percentage was 83%.

The 2-methylimidazole demonstrated to be an alternative organic base for the reduction of the acidity mixture of oil, substituting the inorganic bases commonly utilized that generated problems like emulsions and loss of oil. The ethanol was an excellent solvent due to the acid mixture was soluble in it and there was no loss of oil in the process.

**Keywords:** Crude, Naphtenic Acids, TAN

<sup>1</sup> Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, UIS, Carrera 27 calle 9, Bucaramanga, Colombia. dmolina@uis.edu.co



## INTRODUCCIÓN

De las reservas actuales de petróleo el 70% corresponden a crudos pesados y generalmente éstos tienen una acidez alta que es causante de problemas operacionales en la explotación, la refinación, el almacenamiento y el transporte del petróleo, y por consiguiente costos adicionales en la prevención y remediación.[1].

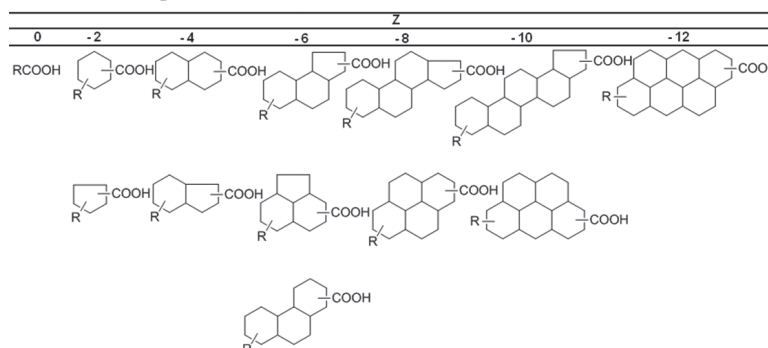
El fenómeno de corrosión ha sido estudiado ampliamente y se han detectado varios factores que lo generan, entre los cuales se encuentran la corrosión debida a altas temperaturas, el ataque por ácidos nafténicos, el ataque por azufre y las condiciones de operación de la planta. Las plantas y unidades de procesamiento de petróleo están diseñadas de hierro, acero o aleaciones y los compuestos ácidos presentes en el petróleo actúan sobre estas superficies provocando deterioro, grietas y en el peor de los casos incendios y explosiones.[2-6].

Para disminuir la acidez del petróleo, se han utilizado diversos procedimientos, como por ejemplo: 1) La destrucción dirigida.[7-9]2) La modificación estructural.

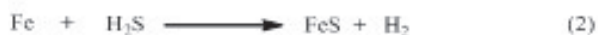
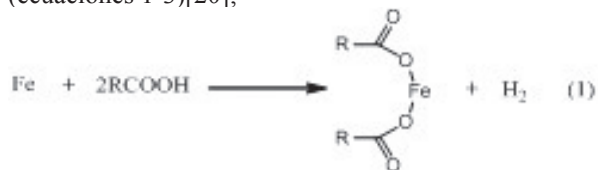
[10-12] 3) El uso de solventes o soluciones para extraer la mezcla compleja de ácidos nafténicos.[13-18] Otros como: eliminación del agua en el crudo por rascado o deshidratación, uso de inhibidores de corrosión, biocidas para la prevención de la corrosión microbiana, estabilización del pH, etc. También se actúa sobre las superficies expuestas a corrosión utilizando aleaciones resistentes a ella, la protección catódica y la formación de películas; y se controla la velocidad del flujo, se mezclan crudos y en lo posible se hace un monitoreo e inspección de la corrosión en tiempo real.

Los ácidos nafténicos se pueden representar mediante la fórmula general  $C_n H_{2n+z} O_2$ , donde n representa el número de carbonos, z es el número de la serie homóloga o el número de hidrógenos que pierden los anillos por estar unidos a otros anillos o a sus ramificaciones (Tabla 1). Por lo tanto en los ácidos alifáticos z toma un valor de cero, mientras en ácidos cíclicos, policíclicos y aromáticos z puede tomar cualquier valor desde -2 en adelante, pero en su gran mayoría son ácidos monocarboxílicos. Los pesos moleculares oscilan entre 180 y 700 g/mol, pero los más comunes están entre 300 - 400 g/mol.

**Tabla 1.** Representación de series de familias z de ácidos nafténicos[19]



La presencia de azufre influye en la acción de los ácidos nafténicos, debido a las siguientes reacciones, (ecuaciones 1-3)[20];



Actualmente y debido al creciente interés por el medio ambiente se estudian diferentes posibilidades de usar otros medios con los cuales se pueda extraer estos ácidos, entre estas se destacan últimamente los líquidos iónicos.[21-24] Se define como líquido iónico a una sal térmicamente estable de punto de fusión por debajo de 100 °C y puede ser orgánica o inorgánica. Sus propiedades fisicoquímicas varían de acuerdo al anión o al catión, obteniéndose disolventes con características únicas para una aplicación específica. En la Tabla 2 se muestran diferentes compuestos que se han utilizado para la extracción de ácidos nafténicos. [25-27]

El NaOH es una base ampliamente utilizada para neutralizar ácidos carboxílicos y reducir la acidez en crudos, pero genera emulsiones y por lo tanto pérdidas de crudo, además no se puede recuperar y reutilizar.

[28] Por lo tanto se buscan nuevos compuestos con características básicas. Un trabajo realizado por Lijuan, S et al, demostraron que entre diferentes derivados del imidazol, el 2-metilimidazol mostro la más alta remoción de la acidez con 59,1%. Además, es una base que se puede recuperar y reutilizar. Para que haya contacto efectivo entre el crudo y el 2-metilimidazol, se necesita un solvente que disuelva el 2-metilimidazol y la mezcla ácida, por lo tanto estudiaron diferentes solventes polares, y de ellos el mejor fue el etanol y lograron una remoción de la acidez de 71%, recuperación de crudo del 95,3%, recuperación de los reactivos de 96,9% luego de realizar la extracción, además es un solvente económico.[29]

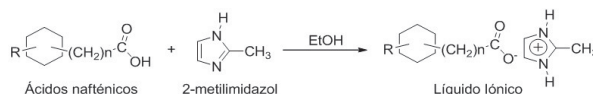


Figura 1. Reacción general de generación del líquido iónico. [29]

En esta investigación se buscaba las condiciones óptimas para la remoción de la acidez de un crudo colombiano con una acidez de 4,9 mg KOH/ g crudo, utilizando una mezcla 2-metilimidazol y etanol. Para ello se propuso un diseño de experimentos, teniendo en cuenta tres variables, la relación crudo: reactivos, la relación entre 2-metilimidazol: etanol y el tiempo.

## 1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 1.1 REACTIVOS

Etanol absoluto (MERCK), 2-metilimidazol (ALDRICH) y crudo con TAN = 4,9 mg KOH/ g Crudo, deshidratado, fecha de muestreo 04/03/2008.

La composición del crudo. Para la destilación atmosférica; 2,54% de Jet, 7,18% de Diesel y 9,92% de AGO. Para destilación al vacío; 12,18% de LGO, 12,85% de MGO y 10,03% de HGO y 45,3% de fondos de vacío.

Para los fondos de vacío; 6,3 API, contenido de azufre de 1,7% en peso, 2666 ppm de Ca, 130,7 ppm de Ni, 167,27 ppm de V, nitrógeno básico 0,284% en peso, nitrógeno total 7451 ppm. Análisis SARA; 8,9% en peso de saturados, 55,2% en peso de aromáticos, 21,4% en peso de resinas y 14,5% en peso de asfaltenos.

### 1.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se estudiaron tres factores o variables que posiblemente influyen en la remoción ácida:

- La relación entre crudo y reactivos en peso.
- La relación entre reactivos (2-metilimidazol y etanol), en %(p/v)
- El tiempo de agitación, en minutos.

Los valores mínimos, intermedios y máximos de las variables se reportan en la Tabla 3. Se utilizó un diseño de experimentos 2[3] con réplicas al centro y por triplicado y en total se realizaron 27 experimentos. La variable dependiente fue el porcentaje de remoción.

Tabla 2. Compuestos utilizados para extraer ácidos nafténicos.

Autor	Líquido Iónico
MATSUMOTO[25]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (Bmim)(PF <sub>6</sub> )
	Hexafluorofosfato de 1-Hexil-3-metilimidazolio (Hmim)(PF <sub>6</sub> )
	Hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio (Omim)(PF <sub>6</sub> )
ANDERSON[26]	<b>Cationes:</b> [N <sub>4441</sub> ] <sup>+</sup> ,tributylmetilamonio; [P <sub>4444</sub> ] <sup>+</sup> ,tetrabutylfosfonio; <b>Aniones:</b> [Ser]; serinato; [Thr]; treonato; [Cys]; cistinato; [Pro] .prolinato; [Val]; valinato; [Lys]; lisinate; [Tau]; taurinato, bis(trifluorometanosulfonil) imida} ([NTf <sub>2</sub> ])
	1-butil-3-metilimidazolio imidazolido ([BMIm]Im). 1-etil-3-metilimidazolio imidazolido ([EMIm]Im), 1-hexil-3-metilimidazolio imidazolido ([HMIm]Im) 1-octil-3-metilimidazolio imidazolido ([OMIm]Im)
SUN[27]	<b>Cationes:</b> imidazole 1-methylimidazole 1-ethylimidazole 2-methylimidazole 2-ethylimidazole 2-propylimidazole 4-methylimidazole 1,2-dimethylimidazole 2-ethyl-4-methylimidazole Benzimidazole <b>Aniones:</b> Ácidos Nafténicos
LIJUAN[29]	

El 2-metilimidazol forma un líquido iónico con los ácidos nafténicos, debido a que el compuesto nitrogenado posee un nitrógeno de características básicas e interacciona con el protón del grupo carboxílico, el etanol es el disolvente de los ácidos nafténicos y 2-metilimidazol. (Figura 1).

**Tabla 3.** Variables y niveles del diseño de experimento

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

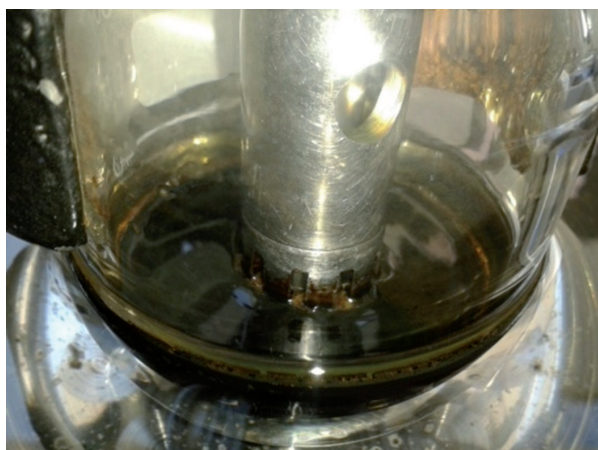
### 1.3 PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ

**Equipos.** Agitador mecánico Ultra turrax T25 marca JANKE & KUNKEL, centrifuga HERAEUS LABOFUGE 200, horno BINDER con una temperatura máxima de 200°C, balanza pionner marca OHAUS masa máxima de 210 g y 0,001g de incertidumbre.

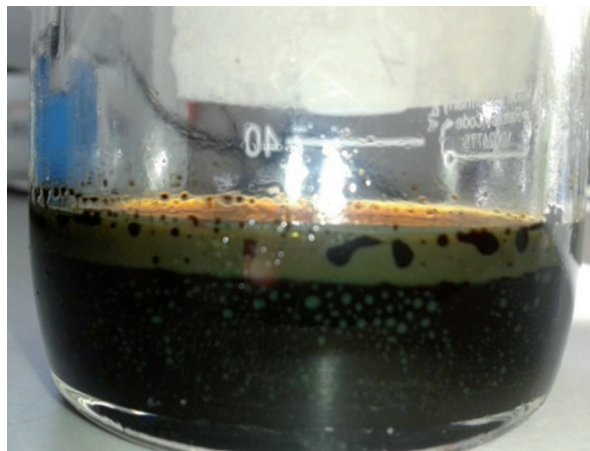
**Preparación de la muestra.** Se preparó la solución (2-metilimidazol/Etanol) en un balón aforado y luego se agregó esta solución a la masa de crudo previamente pesado en un frasco.

**Calentamiento.** El calentamiento se realizó a 60°C y durante 30 minutos para homogenizar la muestra, para que la viscosidad del crudo disminuyera y lograr un mejor contacto entre el crudo y la solución extractora de ácidos.

**Agitación.** Como se observa en la Figura 2, se realizó con el Ultra turrax, a 9500 rpm, de manera que el contacto entre los componentes es eficiente en pocos minutos, en comparación con otras técnicas de agitación como la mecánica (con agitador de paletas o la magnética (con barra magnética).

**Figura 2.** Agitación con el ultra turrax

**Separación de fases (Centrífuga).** En la Figura 3 se observa la separación de las fases del crudo desacidificado (fase inferior o más densa) y la solución que contiene los ácidos nafténicos (fase superior o menos densa) antes de realizar la centrifugación. La separación de estas dos fases se puede hacer por decantación pero generalmente parte de la solución requiere un largo periodo de tiempo y no se separa completamente, por tal motivo se utilizó una centrifuga que acelera este proceso. Las condiciones de la centrifugación fueron a 5300 rpm durante 30 minutos. Se utilizó este método de separación debido que a que el equipo está a la mano, es económico el procedimiento y sencillo de realizar.

**Figura 3.** Separación de las fases antes de realizar la centrifugación.

Después de hacer la centrifugación, el crudo se almacenó y se realizó el análisis por espectroscopia infrarroja, en donde se encontró la banda características de un grupo OH en 3400  $\text{cm}^{-1}$  proveniente del etanol, pero no aparecieron las bandas de 3300 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  características de la amina, atribuidas al 2-metilimidazol.

**Calentamiento.** El calentamiento del crudo desacidificado se realizó para eliminar restos del etanol que se observaron en el espectro de infrarrojo, y que afectan la medición del TAN. El crudo se calentó durante 120 minutos y a 80°C, debido a que el punto de ebullición del etanol es a 78°C. Finalmente el crudo desacidificado se almacenó para análisis posteriores.

### 1.4 MEDICIÓN DEL TAN Y PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE LA ACIDEZ.

El TAN fue predicho mediante un modelo quimiométrico utilizando los datos de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier acoplado a reflectancia total atenuada (ATR). El diseño del modelo quimiométrico

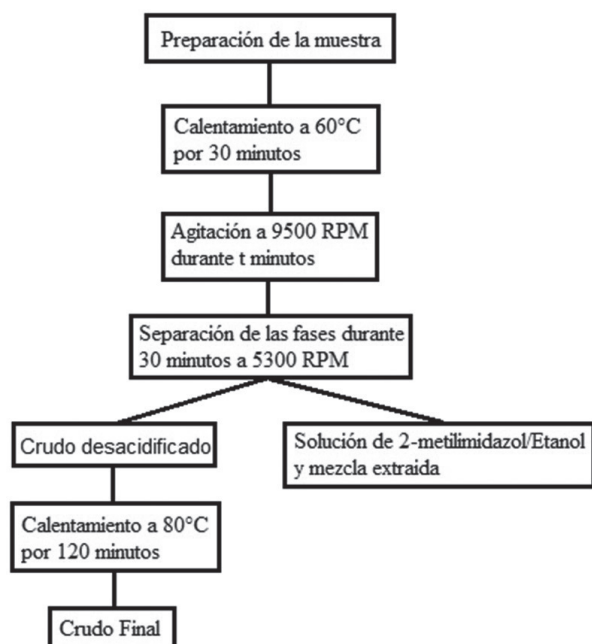
también fue realizado, pero no se profundiza en esta investigación, solo se menciona y se aplica.

El porcentaje de remoción fue calculado de la siguiente manera: (Ecuación 4).

$$\%Remoción = \left( \frac{TAN - TAN_d}{TAN} \right) * 100 \quad (4)$$

donde  $TAN_d$  es el valor obtenido luego de realizar la extracción, es decir el dato predicho mediante el modelo quimiométrico, mientras TAN es el valor del crudo sin realizarle ninguna clase de tratamiento. En la Tabla 4 se reportan los resultados.

La **Figura 4** muestra un resumen del procedimiento general de remoción de la acidez.



**Figura 4.** Diagrama de flujo del procedimiento de reducción de la acidez del crudo.

### 1.5 ANÁLISIS DE VARIABLES

Con los resultados obtenidos de porcentaje de remoción de la acidez, se analizó la influencia de las variables; relación entre crudo: reactivos, relación entre 2-metilimidazol: etanol y el tiempo, con el valor del TAN, haciendo un análisis de la varianza (ANOVA), para ello se utilizó el software Statgraphics Centurión.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La medida del TAN es realizada mediante una titulación potenciométrica, en donde una base neutraliza los compuestos ácidos para formar sales, por lo tanto esta medida no es específica para ácidos carboxílicos. Por lo tanto compuestos como fenoles y compuestos inorgánicos también pueden conducir a reacciones de neutralización.

Para disminuir la acidez el 2-metilimidazol interacciona con la mezcla ácida, además el etanol es un solvente polar prótico que durante el proceso no solamente disuelve el líquido iónico, inclusive puede disolver compuestos polares presentes en el crudo. De esta manera la mezcla seleccionada es efectiva reducir la acidez de crudos con características ácidas.

### 2.1 PREDICCIÓN DEL TAN PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El valor calculado de TAN para el crudo inicial fue de 4.9 mg KOH/g crudo. Antes de realizar el diseño de experimentos, se realizó la extracción utilizando solo etanol como agente extractor, y de esta manera comparar los resultados utilizando la solución de 2-metilimidazol/etanol. Se tomó el punto medio de acuerdo al diseño de experimentos. Las condiciones y el valor predicho de porcentaje de remoción se observa en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Extracción utilizando solo etanol como agente extractor

Exp.	Rel. crudo: reactivos (peso)	Etanol %	Tiempo minutos)	Porcentaje de Remoción
1.	1:0,6	100	6	30,84

Al comparar los porcentajes de remoción de las **Tablas 4 y 5**, se observa una gran diferencia en la disminución del número total de ácidos cuando se utiliza la solución 2-metilimidazol/etanol.

### 2.2 ANÁLISIS DE VARIABLES

Luego de obtener los valores experimentales de la remoción de los ácidos para todos los experimentos se buscó relacionar las variables involucradas en el diseño de experimentos, para ello se realizó un análisis de varianza o ANOVA. (**Tabla 6**)

**Tabla 5.** Diseño de experimentos con su variable respuesta predicha

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

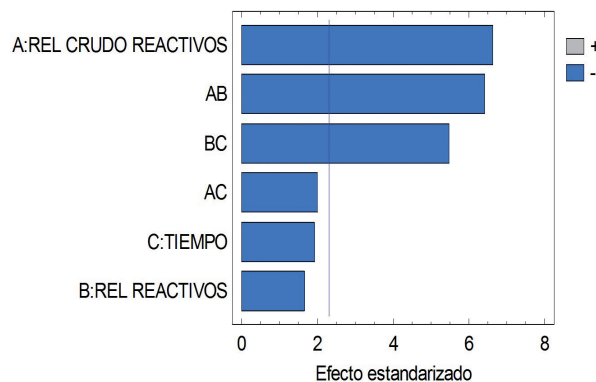
**Tabla 6.** Análisis ANOVA de los datos obtenidos de porcentaje de remoción

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

En la Tabla 6 se muestra la relación y el peso de cada una de las variables sobre la propiedad de interés (Remoción de la acidez). Variables: relación crudo: reactivos (A), la interacción crudo: reactivos con la relación 2-metilimidazol: Etanol (AB) e interacción 2-metilimidazol: Etanol con el tiempo (BC) están relacionadas con el valor del TAN. El valor p indica el grado de peso de cada variable y valores por debajo de 0,05 indican que existe una estrecha relación con la respuesta, es decir, cuales variables y/o interacciones son significativas.

El diagrama de Pareto (Figura 5) nos permite observar las variables que son significativas en el proceso de remoción de los ácidos nafténicos utilizando el 2-metilimidazol. Las barras horizontales que superan la línea azul (vertical) corresponden a las variables

y/o sus interacciones que son significativas. El color azul de las barras horizontales indica que esa variable (o interacción) es negativa, es decir, es inversamente proporcional a la respuesta. Este diagrama confirma los resultados obtenidos por el análisis ANOVA donde las variables A, AB y BC son las de mayor influencia.



**Figura 5.** Diagrama de Pareto de los efectos estimados

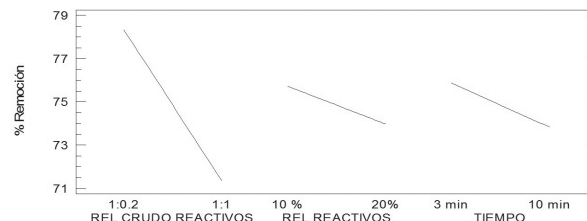
En el diagrama de efectos principales (Figura 6) se muestran las tres variables independientes en los valores máximos y mínimos establecidos en el diseño de experimentos, es decir la relación crudo: reactivos (1:0,2 y 1:1), relación entre el 2-metilimidazol: Etanol (10% y 20%) y el tiempo (3 min y 10 min). De este diagrama se observa que la principal variable es la relación entre crudo y reactivos, es decir la línea con mayor pendiente. Las tres variables son de signo negativo.

**Ecuación del modelo:**

La ecuación 5 es el mejor polinomio que se obtuvo para la predicción del porcentaje de remoción de ácidos nafténicos a partir de las variables y sus interacciones.

$$\% \text{ Remoción } \acute{a}cida = 74,8531 - 3,49062*A - 0,873125*B - 1,01312*C - 3,38187*AB - 1,05188*AC - 2,88438*BC \quad (5)$$

R-cuadrado = 94,0079%  
R-cuadrado (ajustado por grados de libertad) = 90,0132%



**Figura 6.** Diagrama de efectos principales

El R cuadrado explica que el 94,00% de la variabilidad del porcentaje de remoción, el R cuadrado ajustado es más adecuado para comparar modelos con diferentes números de variables.

En la Figura 7 se muestra la superficie de respuesta y explica el comportamiento entre el porcentaje de remoción y los valores máximos y mínimos del diseño de experimentos.

Al analizar las Figuras 5, 6 y 7, se concluyó que los valores inferiores del diseño de experimento para cada variable fueron más que suficientes para alcanzar un porcentaje de remoción de la acidez del 83%, esto indica que se podrían realizar experimentos posteriores con valores de las variables inferiores a las utilizadas y de esta manera minimizar costos en reactivos, tiempo y aumentar o mantener igual el porcentaje de remoción ácida.

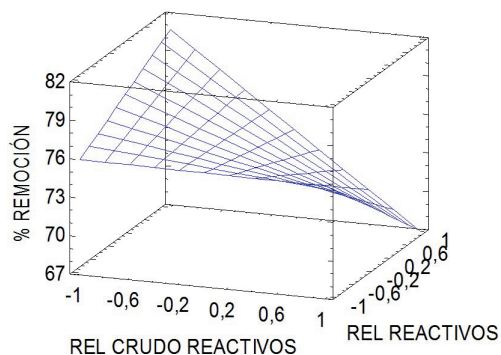


Figura 7. Comportamiento de las variables con él % remoción para t=0

### 2.3 ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO

Espectro de infrarrojo para el crudo sin realizarle ninguna clase de tratamiento con un TAN de 4,9 mg de KOH/ g crudo. **Figura 8.**

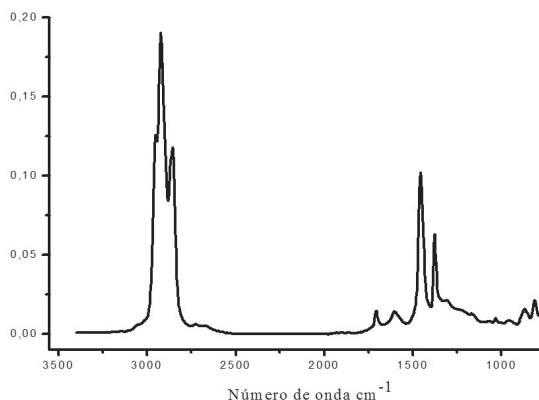


Figura 8. Espectro de infrarrojo del crudo

En la **Figura 9** se observa que la banda ubicada en 1706  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de estiramiento del C=O del ácido carboxílico, va disminuyendo su intensidad a medida que aumenta el porcentaje de remoción ácida. En el resto de bandas no cambia significativamente su intensidad a simple vista. Los porcentajes que se muestran en la figura fueron predichos utilizando un modelo quimiométrico, por lo tanto de forma cuantitativa.

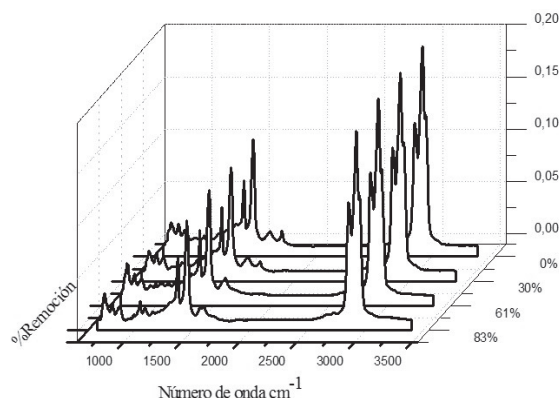


Figura 9. Comparación de los espectros infrarrojos respecto a % Remoción

En la Figura 10 se muestra el espectro infrarrojo de la fracción ácida extraída del crudo. A esta fracción se le eliminó el solvente (etanol), al analizar el espectro se encontró que el pico ubicado en 1706  $\text{cm}^{-1}$ , tiene una intensidad relativa mayor comparado con el observado en el espectro del crudo inicial (Figura 8). Esto confirma la reducción de la acidez del crudo, y por la tanto la acumulación de la fracción ácida en el extracto retirado del crudo.

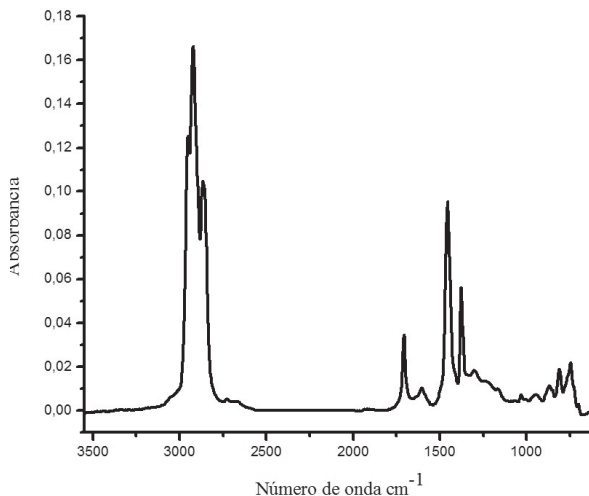


Figura 10. Espectro de infrarrojo del extracto retirado del crudo sin etanol

## CONCLUSIONES

Una base orgánica como el 2-metilimidazol junto a un solvente polar prótico como el etanol, demostraron ser un líquido iónico efectivo para la reducción del TAN de un crudo ácido colombiano.

Con el diseño de experimentos se determinaron las mejores condiciones para alcanzar el máximo de extracción de ácidos: una baja relación entre crudo: reactivos (1:0,2), una solución 2-metilimidazol: etanol al 10% y un tiempo de agitación de solo 3 minutos. El porcentaje de remoción de la acidez fue del 83%.

## REFERENCIAS

- Anderson, K., Goodrich, P., Hardacre, C., Hussain, A., Rooney, D., and Wassell, D. (2013). Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. *Fuel*, 108, 715–722.
- Bicak, N.yazi, B. (2005). A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. *Journal of Molecular Liquids*, 116, 15– 18.
- Borges, B., and Acevedo, S. (2007). Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 27, 83-94.
- Ding, L., Rahimi, P., Harkins, R., Bhatt, S., and Shi, Y. (2009). Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 371, 121-130.
- Fan, T. (1991). Characterization of Naphthenic Acids in Petroleum by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 5, 371-375.
- Fontanals, N., Ronka, S., Borrull, F., Trochimczuk, A., and Marcé, R. (2009). Supported imidazolium ionic liquid phases: A new material for solid-phase extraction. *Talanta*, 80, 250–256.
- Gaikar, V., and Maiti, D. (1996). Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. *Reactive & functional polymers*, 31, 155-164.
- Headley, J., Peru, K., Barrow, M., and Derrick, P. (2007). Characterization of Naphthenic Acids from Athabasca Oil Sands Using Electrospray Ionization: The Significant Influence of Solvents. *Anal. Chem*, 79, 6222-6229.
- Huang, M., Zhao, S., Li, P., and Huisingh, D. (2006). Removal of naphthenic acid by microwave. *Journal of Cleaner Production*, 14, 736-739.
- Laredo, G., López, C., Álvarez, R., and Cano, J. (2004). Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude Oils. *Fuel*, 83, 1689–1695
- Laredo, G., López, C., Álvarez, R., Castillo, J., and Cano, J. (2004). Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity-Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery. *Energy & Fuels*, 18, 1687-1694.
- Li, X., Zhu, J., Liu, Q., and Wu, B. (2013). The removal of naphthenic acids from dewaxed VGO via esterification catalyzed by Mg–Al hydrotalcite. *Fuel Processing Technology*, 111, 68–77.
- Mandal, P., Wahyudiono., Susaki, M., and Goto, M., (2012). Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries. *Fuel*, 94, 620–623.
- Mandal, P., Wahyudiono., Sasaki, M., and Goto, M. (2013). Non-catalytic reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acids (NAs) using supercritical methanol. *Fuel Processing Technology*, 106, 641–644.
- Matsumoto, M., Mochiduki, K., Fukunishi, K., and Kondo, K. (2004). Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus*. *Separation and Purification Technology*, 40, 97–101.
- Nama, D., Anil, P., Pregosin, P., Geldbach, T., and Dyson, P. (2006). <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F-HOESY and PGSE diffusion studies on ionic liquids: The effect of co-solvent on structure. *Inorganica Chimica Acta*, 359, 1907-1911.
- Poole, C., and Poole, S. (2010). Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids: Review. *Chromatography A*, 1217



18. Shi, L., Shen, B., and Wang, G. (2008). Removal of Naphthenic Acids from Beijiang Crude Oil by Forming Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 22, 4177-4181.
19. Smith, D., Schaub, T., Kim, S., Rodgers, R., Rahimi, P., and Alem, T. (2008). Characterization of Acidic Species in Athabasca Bitumen and Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil by Negative-Ion ESI FT-ICR MS with and without Acid-Ion Exchange Resin Prefractionation. *Energy & Fuels*, 22, 2372-2378.
20. Sun, Y., and Shi, L. (2012). Basic ionic liquids with imidazole anion: New reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number. *Fuel*, 99, 83-87.
21. Trasatti, P., and Gabetta, G. (2006). Study of naphthenic acid corrosion by neutral network. *Corrosion Engineering, Science, and Technology, ProQuest Science Journals*, 41(3), 200-211.
22. Wang, Y., Chu, Z., Qiu, B., Liu, C., and Zhang, Y. (2006). Removal of naphthenic acids from a vacuum fraction oil with an ammonia solution of ethylene glycol. *Fuel*, 85, 2489-2493.
23. Wang, Y., Li, J., Sun, X., Duan, H., Song, C., Zhang, M., and Liu, Yan. (2014). Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic Esterification. *Fuel*, 116, 723-728.
24. Wu, X., Jing, H., Zheng, Y., Yao, Z., and Ke, W. (2004). Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. *Wear*, 256, 133-144.
25. Zhang, A., Ma, Q., Wang, M., Liu, X., Shuler, P., and Tang, Y. (2006). Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. *Applied Catalysis A: General*, 303, 103-109.

---

**Recepción:** 15 de Enero de 2015

**Aceptación:** 4 de Mayo de 2015