

**SELECCIÓN DE ADITIVO QUÍMICO E INFLUENCIA DEL pH Y
CONCENTRACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE CALCIO EN CRUDO DE
OPORTUNIDAD COLOMBIANO**

JAIR FERNANDO RANGEL SEQUEDA

ANDREA ESTEFANÍA TRUJILLO MEDINA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**SELECCIÓN DE ADITIVO QUÍMICO E INFLUENCIA DEL pH Y
CONCENTRACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE CALCIO EN CRUDO DE
OPORTUNIDAD COLOMBIANO**

JAIR FERNANDO RANGEL SEQUEDA

ANDREA ESTEFANÍA TRUJILLO MEDINA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:
Ingeniero Químico**

Director

Jeisson Rodríguez

Ingeniero Químico

Co-Director

Dionisio Laverde Catano

Ph. D

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

DEDICATORIA

Dedico este logro a Dios, quien ha sido mi fortaleza en momentos difíciles y me ha brindado la sabiduría y el ímpetu necesario para alcanzar lo propuesto.

Agradezco a mis padres, Marvel Trujillo y Martha Medina, quienes han sido mi mayor bendición y el mejor regalo de vida y, quienes de forma especial, me han dado el apoyo y amor necesario e incondicional en cada etapa de mi vida; a mi hermano, Gerson Trujillo, por ser mi ejemplo a seguir y por aconsejarme, orientarme e inducirme a escalar cada peldaño con valentía. Ustedes han sido y serán mi mayor motor a la hora de superarme como persona y profesional cada día, sencillamente los amo.

Por último, agradezco a cada una de mis profesores, amigos, compañeros y en especial a un hombre que sin duda nunca soltó mi mano a pesar de la adversidad y quien ha sido mi leal, paciente y mejor consejero, David Castellanos; así mismo, a las personas que de una u otra forma hicieron parte de la construcción y formación de este sueño. Gracias a todos por depositar su confianza en mí y, por hacerme entender que lo importante no es llegar a la meta sino disfrutar del recorrido. Dios los bendiga por siempre.

ANDREA ESTEFANÍA TRUJILLO MEDINA

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. OBJETIVOS	19
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	19
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. ANTECEDENTES	20
3. MARCO TEÓRICO	22
4. METODOLOGÍA	24
4.1. DISEÑO EXPERIMENTAL	24
4.2. SELECCIÓN DE VARIABLES EXPERIMENTALES	26
4.3. SELECCIÓN DE ADITIVO QUÍMICO	27
4.4. CARACTERIZACIÓN DE CALCIO EN CRUDO	28
4.5. MÉTODO EXPERIMENTAL	28
4.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS PRUEBAS.....	30
4.6.1. Calibración del Equipo.	31

4.6.2. Preparación de muestra.	32
4.6.3. Cálculo de concentración de la muestra.	32
4.7. PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CALCIO EN CRUDO	32
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	34
5.1. SELECCIÓN DE ADITIVO QUÍMICO	34
5.2. REMOCIÓN DE CALCIO UTILIZANDO ÁCIDO ACÉTICO	36
5.2.1. Barrido de pH de solución extractora.	36
5.2.2. Barrido con respecto a la relación crudo/cantidad solución extractora.	38
5.2.3. Barrido con respecto a la relación molar.	39
5.3. REMOCIÓN DE CALCIO UTILIZANDO EDTA	41
5.3.1. Barrido de pH de solución extractora.	41
5.3.2. Barrido con respecto a la relación crudo/cantidad solución extractora	42
5.3.3. Barrido con respecto a la relación molar.	44
5.4. PORCENTAJE DE RETENCIÓN DE LA SOLUCIÓN EXTRACTORA EN CRUDO	45
5.5. RANGOS ÓPTIMOS DE REMOCIÓN DE CALCIO EN CRUDO	47
6. CONCLUSIONES	48
7. RECOMENDACIONES	49
CITAS	50
BIBLIOGRAFÍA	54

ANEXOS57

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Caracterización de crudo.....	28
Tabla 2. Metodología de experimentación.....	29
Tabla 3 Alternativas selección de solvente químico.....	34
Tabla 4 Remoción de calcio a partir de ácido acético en crudo pesado colombiano	37
Tabla 5 Remoción de calcio a partir de ácido acético en función de la relación cantidad de solución extractora/crudo a pH 4	38
Tabla 6 Remoción de calcio a partir de ácido acético en función de la relación molar a pH 4	40
Tabla 7 Remoción de calcio a partir de EDTA en crudo pesado colombiano.....	41
Tabla 8 Remoción de calcio a partir de EDTA en función de la relación cantidad de solución extractora/crudo a pH 5	43
Tabla 9 Remoción de calcio a partir de EDTA en función de la relación molar a pH 5.....	44
Tabla 10 Rangos óptimos de operación para cada una de los aditivos	47

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Formación naftenatos de calcio	22
Figura 2 Proceso industrial de desalación.....	24
Figura 3 Montaje experimental.....	25
Figura 4 Metodología AHP (proceso analítico jerárquico)	27
Figura 5 Espectrómetro de Absorción Atómica (GTA).....	31
Figura 6 Porcentaje criterios evaluados	35
Figura 7 Predominio de alternativas de acuerdo a los criterios evaluados para el panorama colombiano.	36
Figura 8 Remoción de calcio variando el pH con aditivo químico: ácido acético ..	37
Figura 9 Remoción de calcio variando la relación solución extractora/crudo utilizando ácido acético.....	39
Figura 10 Remoción de calcio variando la relación solución extractora/crudo utilizando ácido acético.....	40
Figura 11 Remoción de calcio variando el pH con aditivo químico: EDTA	42
Figura 12 Remoción de calcio variando la relación solución extractora/crudo utilizando EDTA.....	43

Figura 13 Remoción de calcio variando la relación solución extractora/crudo
utilizando EDTA.....45

Figura 14 Retención de solución extractora en crudo46

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Determinación de calcio en crudo.....	58
Anexo B. Selección de solvente.....	62
Anexo C. Ligandos.....	71

RESUMEN

TÍTULO: SELECCIÓN DE ADITIVO QUÍMICO E INFLUENCIA DEL pH Y CONCENTRACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE CALCIO EN CRUDO DE OPORTUNIDAD COLOMBIANO¹

AUTORES: JAIR FERNANDO RANGEL SEQUEDA, ANDREA ESTEFANÍA TRUJILLO MEDINA²

PALABRAS CLAVE: Crudo de oportunidad, naftenatos de calcio, aditivos químicos, solución extractora, remoción de calcio.

Varios contaminantes se pueden encontrar en los petróleos crudos de oportunidad, por ejemplo metales tales como el calcio y ácidos nafténicos. Bajo ciertas condiciones estas sustancias crean naftenatos de calcio. La explotación de estos hidrocarburos propone varios desafíos en líneas de producción y refinación. Esto se debe a que las sales resultantes se solidifican en intercambiadores de calor, separadores y tuberías, entre otros. Estas sales generan emulsiones estables que impiden la adecuada deshidratación del crudo, además, son capaces de desactivar costosos catalizadores y generan la formación de ácidos corrosivos en columnas de destilación. Los criterios antes mencionados pueden producir disminución de la vida útil de los equipos y paradas costosas en producción como consecuencia.

El objetivo de esta evaluación es proponer un aditivo químico adecuado para preparar una solución extractora mediante el uso de un software, para la toma de decisiones con respecto al costo, solubilidad y riesgos operativos de acuerdo al panorama actual colombiano. Las muestras utilizadas tenían características propias de un crudo pesado, como, 12.6 grados API y un alto contenido de calcio. La influencia del pH y de la concentración, además del porcentaje de retención de solución extractora, se evaluaron al encontrar la eficacia en la eliminación de calcio. Así mismo, la concentración de metales se midió usando la técnica de espectroscopía de absorción atómica (AAS) para el agente quelante seleccionado previamente. En conclusión, los resultados muestran condiciones óptimas para mejorar porcentajes de remoción de calcio como también, las condiciones de operación para un campo maduro colombiano.

¹ Trabajo de grado.

² Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director. Jeisson Rodríguez. Co-Director. Dionisio Laverde Catano.

ABSTRACT

TITLE: SELECTION CHEMICAL ADDITIVE AND INFLUENCE OF PH AND CONCENTRATION FOR CALCIUM REMOVAL FROM OPPORTUNITY CRUDE OIL OF COLOMBIAN MATURE FIELD³

AUTORS: JAIR FERNANDO RANGEL SEQUEDA, ANDREA ESTEFANÍA TRUJILLO MEDINA⁴

KEYWORDS: Opportunity crude oils, calcium naphthenate, chemical additive, removal calcium, extractor solution.

Several contaminants can be found in opportunity crude oils, e.g. metals such as calcium and naphthenic acid. Under certain conditions, these substances create calcium naphthenate. The exploitation of these hydrocarbons propose several challenges in both production and refining lines. This is because resulting salts are settled in heat exchangers, separators and pipelines among others. These salts generate stable emulsions that prevent proper crude dehydration, and are capable of deactivating expensive catalysts and producing corrosive acids in distillation columns. The afore mentioned, can result in reduced equipment life-span and production shutdowns with costly consequences.

The subject of this assessment is to propose a suitable additive to prepare an extractor solution using software for the decision making process in consideration of cost, solubility and operational risks. Initially, this document was drafted with experimental curves using opportunity crude oil from Colombian mature fields. The samples used were 12.6 degrees API with a high content of calcium. The influence of pH, percentage of extractor solution and the concentration were evaluated when finding the efficiency of calcium removal. Also, metal concentration was measured using the spectroscopy atomic absorption (AAS) technique for the chelating agent previously selected. In conclusion, results show optimal conditions to improve calcium removal percentages as per operation conditions for a Colombian mature field.

³ Grade work.

⁴ Engineering Physical-Chemical Faculty. Chemical engineering school. Director. Jeisson Rodríguez. Co-Director. Dionisio Laverde Catano.

INTRODUCCIÓN

El mundo y la industria están evolucionando vertiginosamente y con ello el consumo de energía, así se observa en las prospectivas realizadas por IEA (International Energy Agency), en donde se estima un crecimiento energético del 35,4% entre los años 2012 a 2035 [1] es por esto que hoy en día el mundo y las grandes potencias se encuentran con la obligación de abastecer dicho incremento energético.

Desde hace un siglo el petróleo representa la fuente energética más utilizada mundialmente y, según las proyecciones mostradas en la World Energy Outlook 2015, este recurso continuará dominando la matriz energética con una participación cercana al 30% [2], siendo este el recurso más utilizado para el abastecimiento de energía globalmente. Por otro lado, la sobreexplotación de dicho recurso se ha visto agotada en la última década en una de sus presentaciones más llamativas, crudo liviano, el cual constituye actualmente con el 25% de las reservas probadas, lo que claramente preocupa al mundo pues se tiene una gran dependencia hacia este recurso. Todo esto conlleva a que se tenga que girar la atención hacia alternativas semejantes de negocio como el crudo pesado o crudo de menor grado API [3].

En la actualidad cerca del 75% de las reservas de petróleo en Colombia se consideran de tipo medio, pesados, extra pesados y arenas petrolíferas bituminosas; estos recursos se caracterizan por poseer alta viscosidad, altos contenidos de azufre, sales, acidez, agua y componentes metálicos como el calcio, magnesio, níquel, entre otros. Tales características representan grandes desafíos desde su explotación hasta su comercialización, porque disminuyen significativamente el valor agregado del crudo en toda su cadena de valor; es por esta razón, que se hace necesario implementar nuevas tecnologías y modificaciones aparte de las ya desarrolladas para petróleos convencionales [4].

Desde hace dos décadas, la industria promovió la investigación de depósitos formados por sales orgánicas de calcio dado que el exceso de estos propicia la formación de naftenatos de calcio en el agua de producción, es así que se generan inconvenientes con dicha sal como la formación de emulsiones estables que impiden que los metales sean removidos del crudo efectivamente [5]; además, como los naftenatos de calcio no pueden ser removidos por el proceso normal de desalado, cuando ingresan a la refinería causan velozmente la desactivación de los catalizadores (procesos catalíticos como HDT o FCC en donde se desactiva el catalizador porque se deposita sobre sitios activos en la superficie) de las hidroprocesadoras y las de cracking, lo que genera problemas como el ensuciamiento y formación de coque en la sección precaliente y hornos, con un posible incremento en el contenido de ácidos orgánicos de bajo peso molecular en las cimas de las torres [6]. Por otra parte, esta sal ocasiona mayor conductividad, lo que se interpreta como una reducción en el voltaje absorbido por los desaladores, generando un incremento en el potencial de ensuciamiento [7,8].

Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo es realizar un tratamiento químico a un crudo pesado colombiano con el fin de remover el mayor porcentaje de calcio presente en este. El tratamiento químico se efectúa mediante la previa selección y posterior adición de los solventes químicos más adecuados para la industria colombiana frente a criterios como: economía y efectividad al retirar calcio en crudo. Los aditivos más utilizados en el sector petrolero [7] y, que pueden cumplir dichos criterios son: EDTA, ácido maléico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, entre otros. Luego de la selección de los dos aditivos que se ajustan a los requerimientos, se busca encontrar los rangos óptimos del proceso analizando la influencia que pueden tener factores como el pH, relación solución extractora/crudo y relación molar aditivo químico/crudo, en el porcentaje de remoción de calcio en un crudo de oportunidad de un campo colombiano.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Seleccionar un aditivo químico para la remoción de calcio en crudos de oportunidad colombianos, el cual supla los requerimientos y necesidades de la industria petrolera colombiana en la actualidad, teniendo en cuenta las variables más significativas que afecten la eficiencia de la remoción.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar dos alternativas de aditivos químicos para la remoción de calcio en crudos de oportunidad colombianos a partir de la herramienta Expert Choice II.
- Determinar experimentalmente cómo influyen las variables pH de la solución extractora, relación volumétrica solución extractora/crudo y la relación molar aditivo químico/calcio, en la remoción de calcio en crudos de oportunidad colombianos.
- Evaluar la influencia del aditivo químico en los porcentajes de retención de la solución extractora en el crudo.

2. ANTECEDENTES

En el año 1996, en el campo petrolero Heidrun sobre una plataforma continental en el mar Noruego, la empresa Statoil, descubre en una parada de mantenimiento, depósitos e incrustaciones sedimentadas en revestidores, tuberías, válvulas, bombas y diferentes equipos de complementación del proceso que impedían el flujo normal de fluidos; tales depósitos generaron graves problemas económicos, por lo que se decide incursionar en la investigación para combatir dicho inconveniente [9]. En el año 2005, la empresa Baker Hughes lanza la tecnología Excalibur; tal tecnología consiste en la inyección de una solución que forma complejos solubles en el agua de lavado para eliminar contaminantes típicos de un hidrocarburo no convencional. El aditivo fue formulado para tratar crudos con más de 100 ppm de calcio y se evaluó en el crudo del campo africano Doba, mostrando eficiencias de remoción de hasta el 75% [10].

En el 2008, la compañía SINOPEC realiza un estudio experimental con la implementación de un agente desmetalizante para crudo, el cual es denominado GYF; este es utilizado para el desalado químico en la industria petrolera de crudos pesados. El aditivo es deseable para crudos con relaciones molares entre aditivo y cantidad de calcio variando de 1 a 1.5. La ejecución de la técnica se realizó a una temperatura de operación aproximadamente de 120°C y un tiempo de residencia de 40 min, fue así como se obtuvo una remoción de calcio cercana o igual al 90% [11].

En el año 2010, la compañía SINOPEC, realiza un estudio para la aplicación comercial de un agente descalcificante en crudos extrapesados; dicho agente es denominado HF-101. El estudio establece que la aplicación del aditivo se realiza con una relación másica de dos veces el aditivo químico HF-101 con respecto al calcio contenido en el crudo y una relación del 5% de agua de acuerdo a la

cantidad de crudo presente en el desalador; además de una temperatura de 130°C, lo que aseguró una remoción de calcio superior al 80% [12].

En abril de 2014, se aprecia que importantes refinerías como Shengli No. 2 de China, DOBA de África Occidental; Gryphon y Harding crudo del Mar del Norte; y SW de la costa oeste de EE.UU., presentan altos contenidos de compuestos con calcio (mayores a 200ppm), entre ellos naftenatos y su serie homóloga, por lo que se decide trabajar en aditivos químicos en solución acuosa tales como, ácido maléico, anhídrido maléico y ácido fumárico, con temperaturas entre 98°C y 105°C, tiempos de reacción y de decantación de 2 horas respectivamente, para obtener una eficiencia cercana al 90%, pero con presencia de algunos precipitados en la solución oleosa [13].

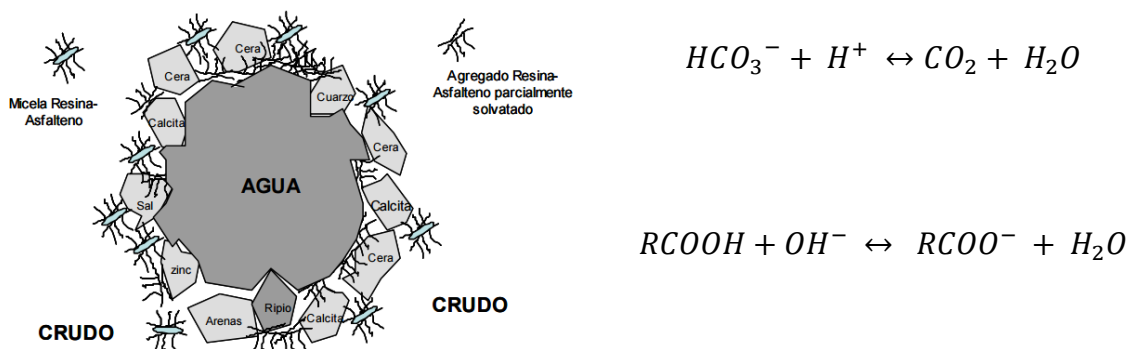
Los antecedentes exponen técnicas que han sido efectivas en diferentes campos del mundo tratando crudos pesados pero, para el presente estudio, resultan como una guía de ejecución para la metodología a seguir en la remoción de calcio en crudos de oportunidad colombianos, dado que estos aditivos no han sido implementados en campos del territorio colombiano y su respuesta frente a estas técnicas podría variar significativamente. Además, a pesar de que estos métodos evidencien buenos porcentajes de remoción, para un país como Colombia no serían viables económicamente y esto generaría que se desenfocara la solución con respecto a los propósitos del proyecto, en lo que concierne con criterios representativos como lo son la economía y disponibilidad en el país actualmente.

3. MARCO TEÓRICO

La disminución de las reservas convencionales de petróleo ha hecho que las empresas de petróleo produzcan aceites con grados API inferiores a los normales. Estos aceites pertenecen a la familia de crudos pesados de los que se ha descubierto variedad de reservas en África Occidental, el Mar del Norte y América del Sur, pero uno de sus principales inconvenientes es su gran contenido de ácidos nafténicos (RCOOH), los que generan crudos ácidos y con impurezas difíciles de tratar e indeseadas en el proceso, por los problemas que estas pueden acarrear de principio a fin [14,15].

Por lo tanto, la explotación de crudos ácidos da lugar a varios desafíos a lo largo de todo el proceso, principalmente en la zona de producción del petróleo, ya que al extraerlo del pozo el pH aumenta debido a las caídas de presión y la desgasificación del CO₂, lo que genera naftenatos (RCOO⁻), los cuales pueden formar sales con los cationes presentes en el agua del depósito, ocasionando grandes costos a todo el proceso y quitándole así mismo valor al precio de venta del crudo [16].

Figura 1 Formación naftenatos de calcio



Fuente: Esquema de formación de naftenatos de calcio en crudo [17]

Dichos ácidos nafténicos favorecen la formación de emulsiones estables y esto impide que los metales sean removidos efectivamente del crudo. Los naftenatos de calcio no pueden ser removidos por el proceso normal de desalado y cuando ingresan a la refinería rápidamente causan la desactivación del catalizador de las hidroprocesadoras y cracking. Por tal motivo, para poder separarlos de la emulsión, es necesario acidificar o añadir desmulsificantes [5,6,8].

Es por esto que el procesamiento de crudos que contienen alto contenido de calcio, genera problemas como:

- Tendencia a formar emulsiones estables que impiden una correcta deshidratación del crudo, cuando el calcio está asociado a sales como naftenato de calcio [18,19].
- Alto contenido de sales inorgánicas de calcio hidrolizan en los hornos de precalentamiento y forman ácido clorhídrico extremadamente corrosivo en la parte alta de las columnas de destilación [20,21].
- Incremento del contenido de ácidos orgánicos de bajo peso molecular en las cimas de las torres, lo que genera taponamiento en dichas instalaciones [6].
- En los procesos catalíticos como HDT o FCC desactivan el catalizador, como zeolitas USY, ya que se depositan sobre sitios activos de la superficie de este [22].
- Disminución en el voltaje absorbido en los desaladores y por lo tanto se incrementa el potencial de ensuciamiento [23].

Daños por corrosión en los equipos de transporte y refinería, debido a taponamientos y depósitos en intercambiadores y tuberías [24].

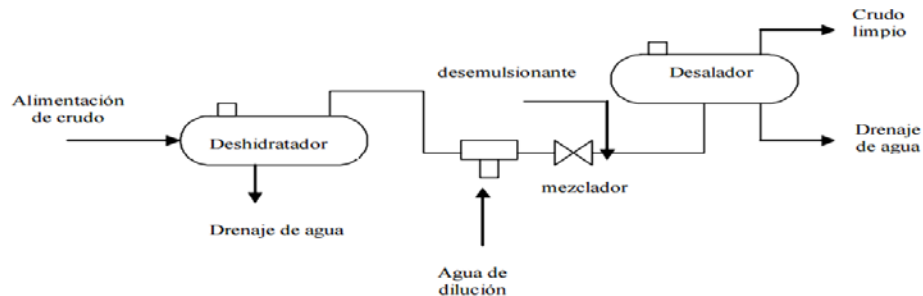
4. METODOLOGÍA

Con el fin de lograr los objetivos propuestos, se implementó el desarrollo de una metodología con los siguientes ítems:

4.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

Industrialmente el tratamiento químico a crudos de oportunidad está dado por una deshidratación previa del crudo a tratar, para luego lavarlo con un compuesto denominado 'coctel', que lleva consigo aditivos químicos solubles en agua; éstos aditivos, pasan junto con el crudo a través de una válvula de mezcla que crea una emulsión (aceite/agua) para asegurar un contacto íntimo crudo/aditivo químico. Después de este procedimiento, la mezcla se lleva a una etapa de desalado, en donde se mantiene a una temperatura cercana o un poco superior a 100°C y un tiempo de residencia en el equipo (no mayor a dos horas) para así, poder garantizar que se formen dos fases, una oleosa, que será la capa superior de la emulsión y saldrá por el tope del desalador como una corriente denominada crudo limpio; así mismo se formará una fase acuosa, que será la capa inferior de la emulsión y se extraerá por el fondo del desalador, siendo ésta la corriente denominada, agua de drenaje o agua ácida del proceso. [13] [Figura 2].

Figura 2 Proceso industrial de desalación



Fuente: Esquema de proceso industrial [17]

Con el fin de simular experimentalmente las operaciones unitarias y condiciones presentes, se plantea los siguientes pasos de experimentación:

1. Tomar 200 ml de crudo deshidratado e introducir a reactor batch
2. Disolver el ácido seleccionado en agua de lavado.
3. Ajuste de pH agua de lavado mediante adición de Hidróxido de amonio o HCl según el caso.
4. Mezclado manual de agua de lavado y crudo en reactor batch.
5. Dosificación de agente rompedor de emulsión.
6. Calentamiento de la mezcla en el reactor batch.
7. Transvaso en caliente a embudo de decantación.
8. Decantación por un día a temperatura ambiente.
9. Drenaje de agua de lavado para caracterización.

De los pasos anteriores se obtiene el siguiente montaje: [Figura 3]

Figura 3 Montaje experimental



4.2. SELECCIÓN DE VARIABLES EXPERIMENTALES

Teniendo en cuenta la literatura, se determinaron los factores que posiblemente pueden influenciar la experimentación; por lo cual se desarrollaron una serie de pruebas preliminares, de las cuales se obtuvo que los parámetros con mayor influencia son:

- -pH de la solución extractora
- -Cantidad de agua
- -Cantidad de aditivo químico
- -Temperatura
- -Tiempo de Agitación
- -Tiempo de reacción

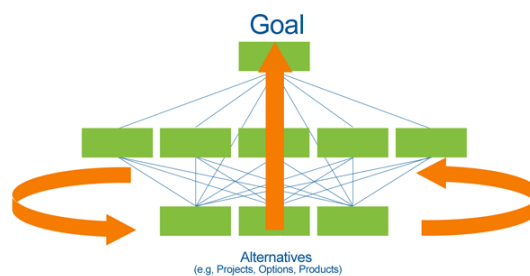
Con respecto a lo anterior y de acuerdo a previos estudios, se determinó que algunos factores deben ser fijos, ya que algunos de estos presentan un rango amplio de manipulación sin llegar a afectar significativamente el objetivo de la experimentación. Estos parámetros fueron la temperatura, la cual se fijó en 100°C, ya que en procesos industriales la extracción se lleva a cabo generalmente a temperaturas debajo del punto de ebullición del agua, a las presiones del proceso; además los tiempos de agitación y reacción normalmente se encuentran fijos en 2 min y 1 hora respectivamente, siendo estos los tiempos de retención medios que garantizan un buen contacto solvente-crudo [25].

Para los demás factores, se plantea un barrido experimental, utilizando el método de experimentación moviendo una sola variable, [26] siguiendo la secuencia de pH, relación volumétrica solución extractora/crudo y, por último, la relación molar aditivo químico/calcio, fijando cada variable estudiada en el punto con el mejor porcentaje de remoción.

4.3. SELECCIÓN DE ADITIVO QUÍMICO

Para la selección de los aditivos químicos, se empleó la técnica de decisión AHP (Proceso Analítico Jerárquico) que permite la resolución de problemas multicriterios y multifactores incorporando aspectos tangibles e intangibles en el proceso de toma de decisiones; en su forma más simple se caracteriza por la aparición de tres niveles jerárquicos, en su nivel superior (nivel 0), se propone la meta global o misión considerada para el problema, en el siguiente nivel se incluyen los criterios relevantes, y en el último nivel, las alternativas planteadas para la solución del problema [27] [Figura 4].

Figura 4 Metodología AHP (proceso analítico jerárquico)



Fuente: Expert Choice 11

En cada orden jerárquico las alternativas son evaluadas una frente a otra, según la importancia relativa entre ambas alternativas, asignando valores ponderados e ingresados a una matriz de comparación por pares (MCP) para su desarrollo matemático. Teniendo en cuenta la metodología anterior, se plantea la solución mediante el software Expert Choice 11, siendo este, uno de los más populares para la toma de decisiones, el cual se ajusta perfectamente a la metodología AHP simple, facilitando los cálculos matemáticos, el ingreso de datos a la matriz y obtención de resultados de forma gráfica y porcentual de cada una de las alternativas según la meta planteada.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE CALCIO EN CRUDO

Para determinar la cantidad de partes por millón de calcio presentes en el crudo trabajado, se realizó una digestión ácida, siguiendo la norma COVENIN 2044-83 (Determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica en crudo y productos a fines) [28]. [Ver Detalles de la prueba en (ANEXO A)].

Tabla 1

Caracterización de crudo

Caracterización Crudo	
API (60 °F)	12,3
Densidad 15 °C (g/cc)	0,9833
% BSW	0,5
Acidez (mg KOH/g)	6,72
Calcio (ppm)	300

4.5. MÉTODO EXPERIMENTAL

Para la evaluación de la efectividad del aditivo químico, se plantean un barrido de seis puntos con respecto al pH de la solución extractora, estos puntos se encuentran ubicados en los rangos de trabajo del aditivo proporcionados por la literatura. Con respecto a la relación volumétrica de la solución extractora crudo, se plantean cinco puntos, los cuales van desde 0.1 a 2 la cantidad de agua con respecto a la cantidad de crudo; por último, se proponen cuatro puntos, que van modificando la cantidad estequiométrica de ácido utilizado, en el rango de 1 a 10 veces la cantidad estequiométrica para la remoción de calcio.

Cabe resaltar que después de cada barrido, se deja constante la variable estudiada y al encontrar el dato con mayor porcentaje de remoción, se continúa

con la siguiente variable siguiendo el orden de importancia del barrido, el cual está dado de la siguiente manera: pH de la solución extractora, cantidad de agua y cantidad estequiometría, dando como resultado, un total de quince (15) experimentaciones por aditivo evaluado [Tabla 2]

Exp.	pH solución extractora	R. V. solución extractora/crudo	R.M. aditivo químico/calcio
1	3.5	0.1	1
2	4.5	0.1	1
3	5.0	0.1	1
4	6.0	0.1	1
5	7.0	0.1	1
6	8.0	0.1	1
7	Óptimo Exp. 1-7	0.1	1
8	Óptimo Exp. 1-7	0.2	1
9	Óptimo Exp. 1-7	0.5	1
10	Óptimo Exp. 1-7	1.0	1
11	Óptimo Exp. 1-7	2.0	1
12	Óptimo Exp. 1-7	Óptimo Exp. 7-11	1
13	Óptimo Exp. 1-7	Óptimo Exp. 7-11	2
14	Óptimo Exp. 1-7	Óptimo Exp. 7-11	5
15	Óptimo Exp. 1-7	Óptimo Exp. 7-11	10

Tabla 2. Metodología de experimentación

4.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS PRUEBAS

En cuanto a la cantidad de calcio presente en cada una de las pruebas realizadas en la experimentación, se utilizó el método de caracterización por absorción atómica en flama (AAS), utilizando el Espectrómetro de Absorción Atómica (GTA)

[Figura 5], proporcionado por el grupo de investigación GIMBA de la universidad Industrial de Santander. Para dicha técnica, se empleó una fuente de radiación externa (lámpara de cátodo hueco), que emite pulsos de radiación con longitud de onda igual a la del absorción del analito, haciéndolas pasar a través de una llama aire/acetileno donde se encuentra atomizada la solución problema que absorbe la radiación suministrada [29].

Figura 5 Espectrómetro de Absorción Atómica (GTA)



4.6.1. Calibración del Equipo.

En relación a la calibración del equipo se procede a medir cinco muestras estandarizadas de calcio, con concentraciones de 2.5, 2, 1.5, 1, 0.5 ppm (mg/L), que son ajustadas por el equipo mediante una regresión lineal según su absorbancia, seguido de la medición del componente base de dilución (blanco) el cual puede contener trazas del elemento a evaluar.

4.6.2. Preparación de muestra.

Teniendo en cuenta que la concentración esperada en las muestras se encuentra por encima del rango de calibración del equipo, se procede hacer una disolución utilizando una alícuota de la muestra a determinar aforándola con el componente base (agua desionizada) en un balón aforado de 50 ml, la cual es agitada manualmente para su medición en el equipo.

4.6.3. Cálculo de concentración de la muestra.

Con respecto a la concentración contenida por la muestra, esta es determinada utilizando la ecuación lineal suministrada por los patrones estándar de calibración del equipo. Teniendo en cuenta que las muestras introducidas al equipo se encuentran diluidas, la concentración real de dicha muestra está regida por la siguiente ecuación:

$$[Ca] = [Ca_{diluida}] * F$$

Dónde F es el factor de dilución, establecido como:

$$F = V_{aliquota} / V_{aforado}$$

4.7. PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CALCIO EN CRUDO

La determinación del porcentaje de remoción de calcio en crudo está dada mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de remoción} = \frac{[Ca] V_a}{[Ca_{crudo}] V_{Crudo}} * 100$$

Dónde:

$[Ca]$ Concentración de calcio de la caracterización de agua de lavado

$[Ca_{crudo}]$ Concentración de calcio de la caracterización de calcio en crudo.

V_a Volumen de agua de lavado.

V_{Crudo} Volumen crudo utilizado en la práctica

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. SELECCIÓN DE ADITIVO QUÍMICO

De acuerdo a los criterios establecidos para la selección de aditivos químicos en el panorama actual colombiano, se presenta en la Tabla 3 los datos investigados para cada una de las alternativas planteadas preliminarmente de acuerdo a estudios similares reportados en la literatura.

Tabla 3 Alternativas selección de solvente químico

Datos alternativa según criterios evaluados							
Disolvente químico	Costo [pesos] ^o	Solubilidad sal formada [g/ml] ^{***}	Estabilidad sal formada ^{***}	Estado físico ^{***}	Peligros ^{**}		
					Salud	Inflamabilidad	Inestabilidad
Ácido acético	8000 galón	Acetato de Calcio = 0,4	Estable	Líquido	3	2	0
EDTA disódico	9000 kg	EDTA Calcium disodico = 0,48	Altamente Estable	Sólido	1	1	0
Ácido cítrico anhídrido	23000 kg	Citrato de calcio = 0,95	Estable	Sólido	2	1	0
Ácido Propiónico	12800 kg	Propanoato de calcio = 0,5	Estable	Sólido	3	2	0
Ácido Fosfórico	19000 galón	Fosfato de calcio = 0,00075	Estable	Líquido	3	0	0
Ácido Oxálico	12000 kg	Oxalato de calcio = 0,00067	Estable	Sólido	3	1	0
Ácido Nitrilotriacético (NTA)	250000 kg	No registra, solubilidad parecida EDTA*	Altamente Estable	Sólido	1	1	0

^o Cotizaciones realizadas a nivel industrial (KasaLab)

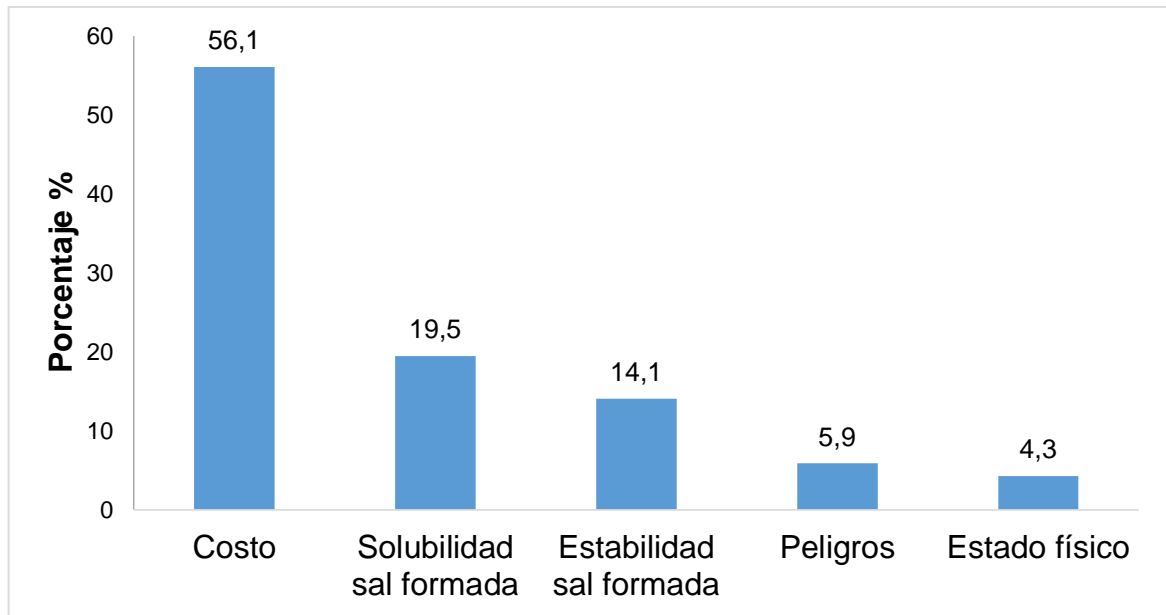
*Manual de química orgánica, Bayer & Walter, Barcelona, 1987, Editorial Reverte,

** Pictograma NFPA disolvente químico.

*** Fichas seguridad sales formadas.

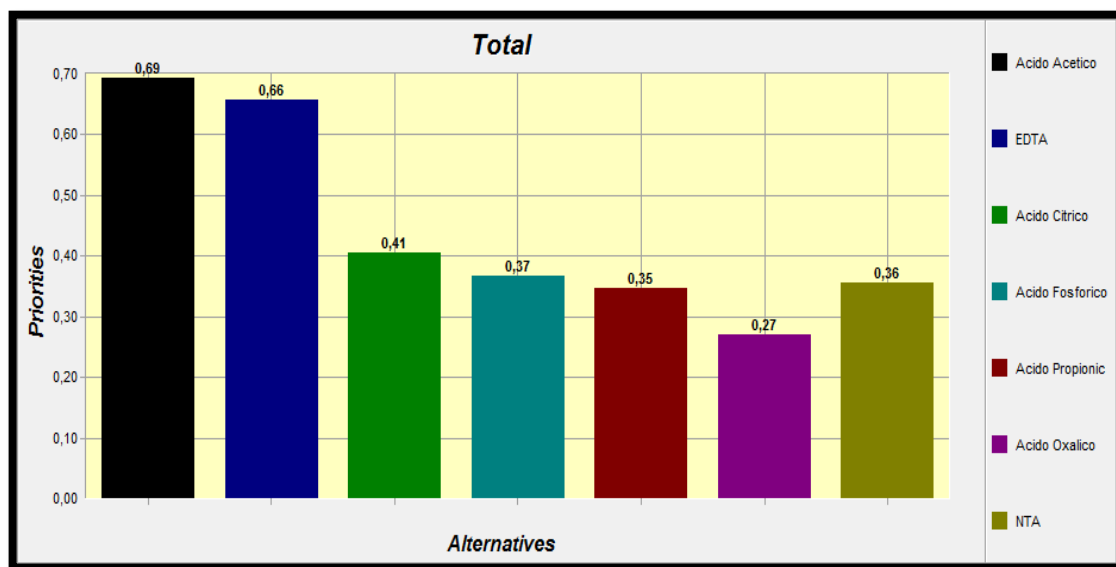
Así mismo, cada criterio y alternativa fueron evaluados según la intensidad relativa de juicios e introducidos en la matriz de comparación de pares en el software informático Expert Choice 11 (Ver datos detallados ANEXO B), dando como resultado la Figura 6.

Figura 6 Porcentaje criterios evaluados



Se observa en la Figura 6, que el criterio con mayor peso es el costo con un 56.1%, debido a que la implementación de un nuevo tratamiento químico, implica el incremento en el precio de procesamiento del crudo; seguido de la solubilidad y estabilidad de la sal formada, con importancias similares del 19.5% y 14.1% respectivamente, ya que con estos criterios aseguran la remoción total de la sal formada en el proceso de lavado y por último, los peligros con 5.9% y estados físicos con 4.3%, que no influyen directamente en la remoción de calcio en crudo.

Figura 7 Predominio de alternativas de acuerdo a los criterios evaluados para el panorama colombiano.



Fuente: Expert Choice 11.

Teniendo en cuenta los porcentajes de los criterios evaluados y la investigación de los datos para cada alternativa se obtiene la Figura 7, donde se puede observar que los aditivos con mayor prioridad para ser utilizados experimentalmente son el ácido acético y EDTA con valores de favorabilidad del 70% y 66% respectivamente (Ver cálculos detallados, ANEXO B, Fig. 1 - 6.).

5.2. REMOCIÓN DE CALCIO UTILIZANDO ÁCIDO ACÉTICO

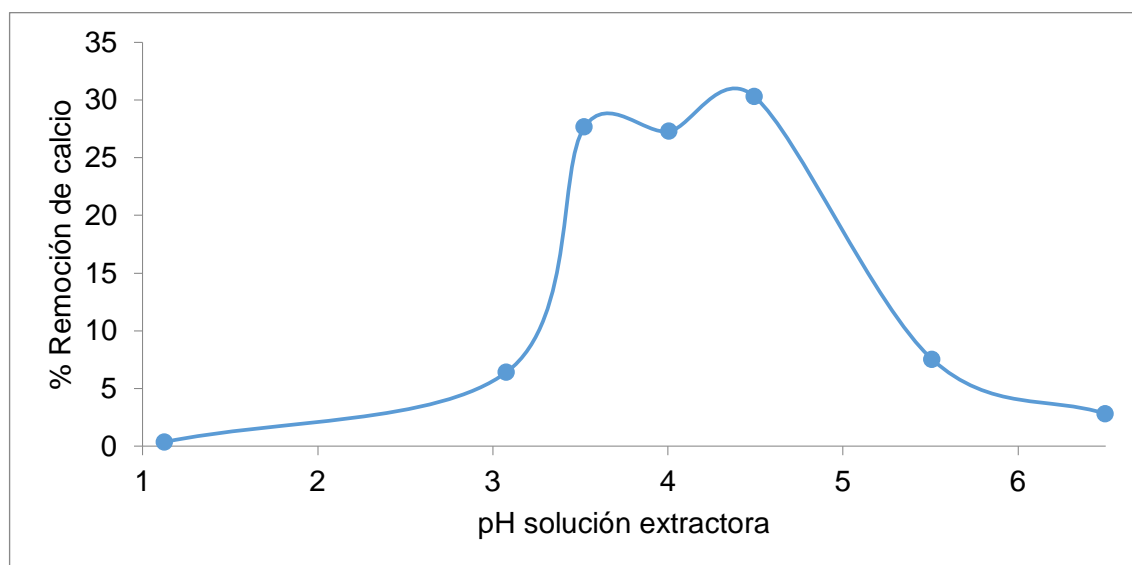
5.2.1. Barrido de pH de solución extractora.

A partir de la metodología de experimentación planteada, los datos registrados para un barrido de pH entre 1 y 6.5, utilizando como aditivo químico ácido acético, se obtiene la Tabla 4, con sus respectivos porcentajes de remoción:

Tabla 4 Remoción de calcio a partir de ácido acético en crudo pesado colombiano

# Exp	Crudo [mL]	pH	Medio Acuoso [mL]	Relación molar [Aditivo/Ca]	Demulsificador Comercial	% Remoción
1	200	1.13	20	(1:1)	SI	0
2	200	3.08	20	(1:1)	SI	6
3	200	3.52	20	(1:1)	SI	28
4	200	4.01	20	(1:1)	SI	27
5	200	4.50	20	(1:1)	SI	30
6	200	5.51	20	(1:1)	SI	8
7	200	6.51	20	(1:1)	SI	3

Figura 8 Remoción de calcio variando el pH con aditivo químico: ácido acético



La Figura 8, muestra que el rango de pH óptimo para la remoción de calcio en crudo utilizando el aditivo químico ácido acético, se encuentra entre 3.5 y 4.5; con

remociones del 28% al 30% respectivamente; lo anterior confirma los resultados de estudios realizados previamente, con crudos de características similares al trabajado en este proyecto [25]. Además, estos intervalos de pH promueven la descomposición de los componentes hidrocarbonados que contienen calcio y proporcionan un mecanismo de transporte del ion desde la fase aceitosa a la acuosa durante el proceso de extracción. Por tal razón, se trabajó con un pH de 4 las siguientes pruebas, ya que esta variable (pH) es muy sensible, por lo que al realizar el ajuste de éste en cada experimento se garantiza que se opere dentro del rango óptimo de remoción, aunque este no presente el mayor porcentaje de remoción.

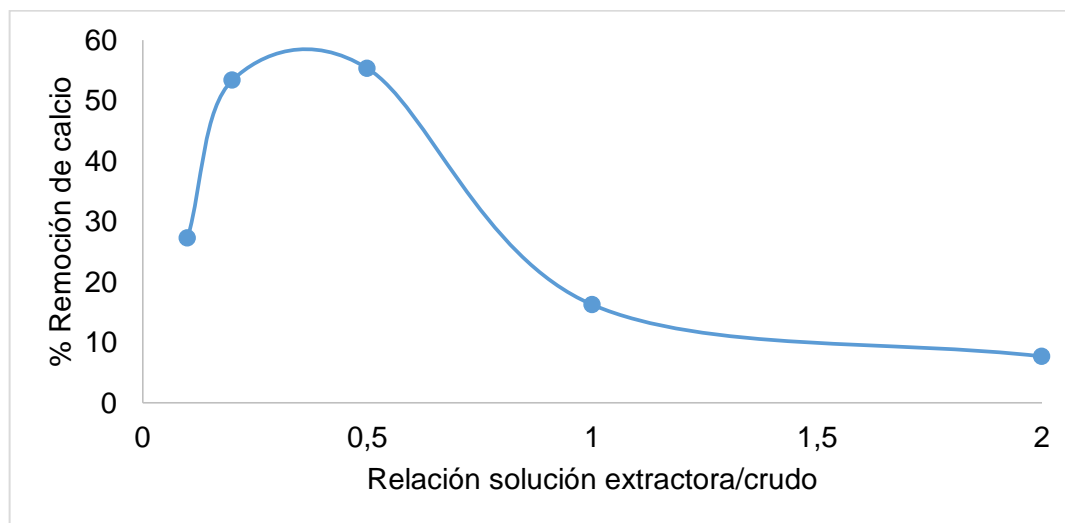
5.2.2. Barrido con respecto a la relación crudo/cantidad solución extractora.

Del mismo modo como se operó anteriormente, se realizó un barrido entre la relación de crudo y cantidad de solución extractora, pasando desde un 10% a un 200% de la cantidad utilizada de crudo, como se observa en la Tabla 5.

Tabla 5 Remoción de calcio a partir de ácido acético en función de la relación cantidad de solución extractora/crudo a pH 4

# Exp	Crudo [mL]	Medio Acuoso [mL]	Relac. Slc extrac/crud	Desmulsificador Comercial	% Remoción
4	200	20	0.1	SI	27
8	200	40	0.2	SI	53
9	200	100	0.5	SI	55
10	200	200	1	SI	16
11	200	400	2	SI	8

Figura 9 Remoción de calcio variando la relación solución extractora/crudo utilizando ácido acético.



Se observa en la Figura 9 que la relación óptima de solución extractora/crudo se encuentra alrededor de 0.5 con un porcentaje de remoción de calcio de 55%, esto se debe a que en esta proporción, la mezcla crudo/agua tiene el mayor contacto entre las fases, ya que al aumentar la cantidad de solución extractora y a medida que esta aumenta la emulsión pasa de ser directa a inversa, esto hace que inmediatamente la solución decante y después no haya un contacto para la formación de la sal.

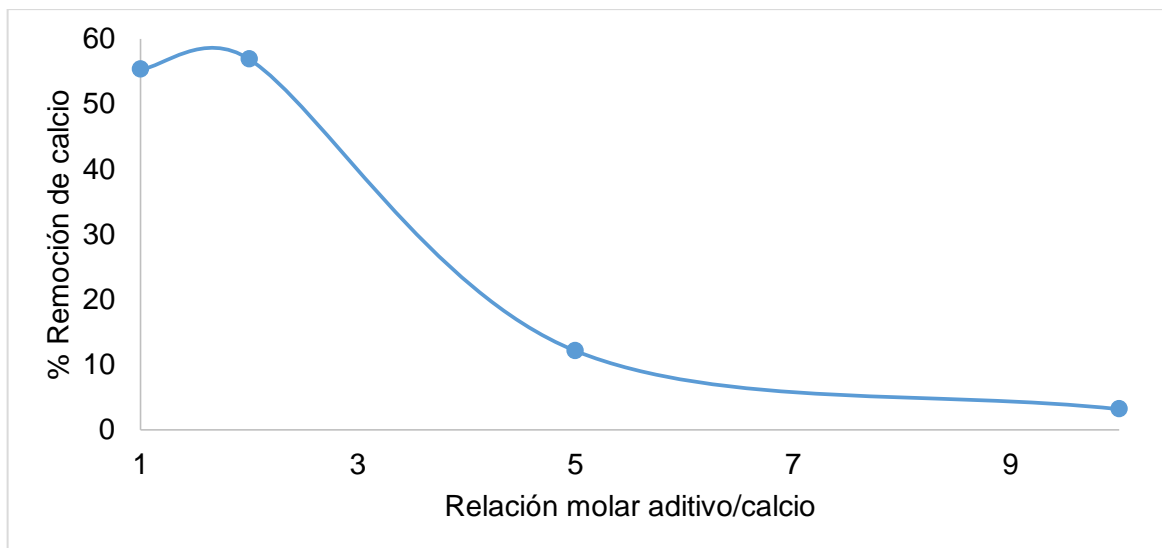
5.2.3. Barrido con respecto a la relación molar.

Del mismo modo como se operó con las anteriores variables, se realizó un barrido entre la relación molar aditivo/calcio, pasando por cuatro relaciones diferentes, que van desde la estequiométrica (1:1), hasta diez veces esta (1:10), como se observa en la Tabla 6.

Tabla 6 Remoción de calcio a partir de ácido acético en función de la relación molar a pH 4

# Exp	Crudo [ml]	Medio Acuoso [ml]	Relación molar [Aditivo/Ca]	Desmulsificador Comercial	% Remoción
9	200	100	(1:1)	SI	55
12	200	100	(2:1)	SI	57
13	200	100	(5:1)	SI	12
14	200	100	(10:1)	SI	3

Figura 10 Remoción de calcio variando la relación solución extractora/crudo utilizando ácido acético



La Figura 10, evidencia que la relación molar [aditivo/calcio] óptima para la remoción de calcio es de dos veces la cantidad de aditivo con respecto a la cantidad de crudo presente en el crudo, generando una remoción de 57%. De lo anterior se deduce que, a medida que se incrementa la relación molar el porcentaje de remoción de calcio disminuye notablemente dado que, al haber una concentración mayor de aditivo químico este influye en la constante de equilibrio de formación de la sal, lo que genera que la reacción de la formación de la sal se favorezca de derecha a izquierda, disminuyendo el porcentaje de formación de sal como se evidencia en la Figura 10.

5.3. REMOCIÓN DE CALCIO UTILIZANDO EDTA

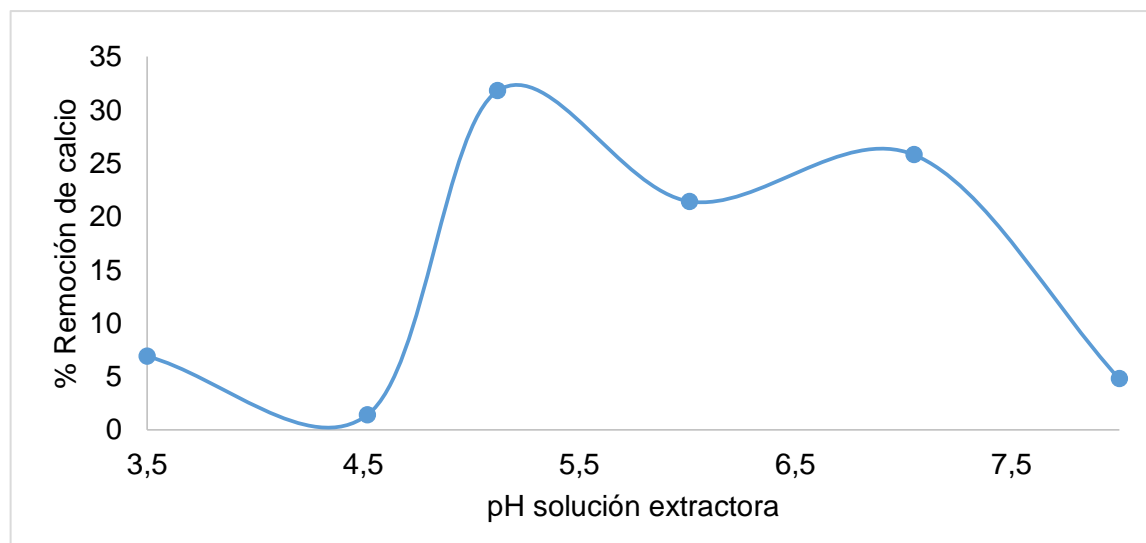
5.3.1. Barrido de pH de solución extractora.

A partir de la metodología de experimentación planteada, los datos registrados para un barrido de pH entre 3.5 y 8, utilizando como aditivo químico EDTA, se obtiene la Tabla 7, con sus respectivos porcentajes de remoción:

Tabla 7 Remoción de calcio a partir de EDTA en crudo pesado colombiano

# Exp	Crudo [mL]	pH	Medio Acuoso [mL]	Relación molar [aditivo/ca]	Desmulsificador Comercial	% Remoción
1	200	3.50	20	(1:1)	SI	7
2	200	4.52	20	(1:1)	SI	1
3	200	5.12	20	(1:1)	SI	32
4	200	5.95	20	(1:1)	SI	21
5	200	7.05	20	(1:1)	SI	26
6	200	8.00	20	(1:1)	SI	5

Figura 11 Remoción de calcio variando el pH con aditivo químico: EDTA



En la Figura 11 se observa que el rango óptimo de pH para la remoción de calcio en crudo con el aditivo químico EDTA se encuentra entre, 5 y 7, con porcentajes de remoción del 32% y 26% respectivamente. Esto confirma lo realizado en estudios anteriores, los cuales afirman que en crudos con contenidos específicamente de sales nafténicas, el rango de pH propicio de disociación del ion está cercano a 5.5 (30). Por tal razón el pH seleccionado para trabajar las siguientes pruebas fue de 5, el cual, como se evidencia en la figura 11, genera el porcentaje de remoción más alto en comparación con los demás.

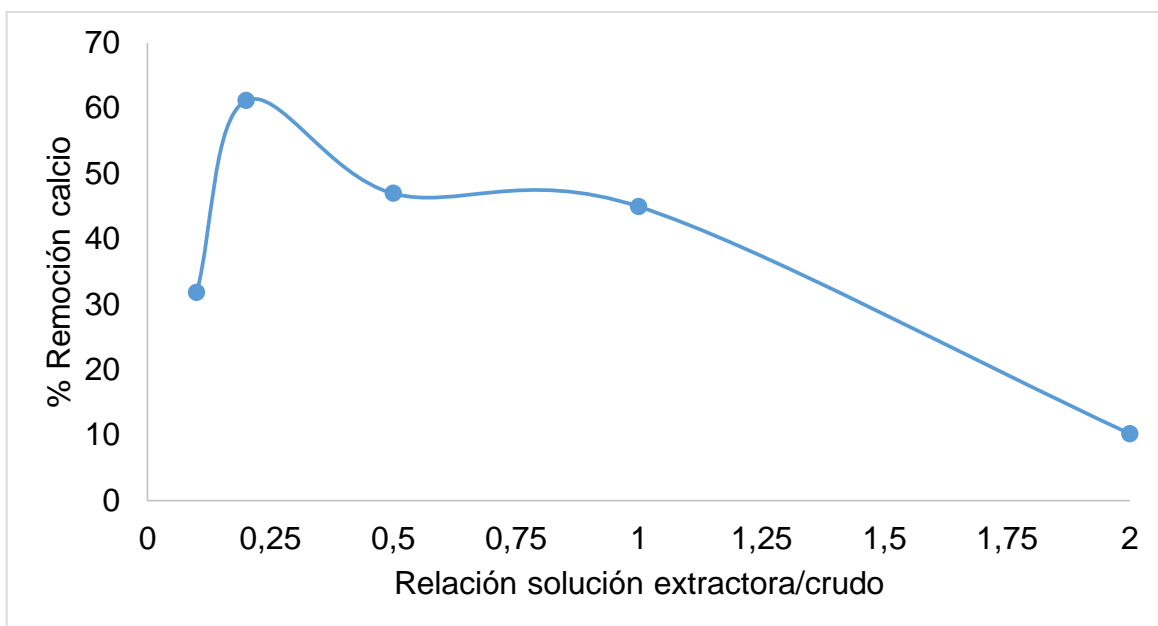
5.3.2. Barrido con respecto a la relación crudo/cantidad solución extractora

Del mismo modo como se operó con las pruebas de ácido acético, se realizó un barrido entre la relación de crudo y cantidad de solución extractora, pasando desde un 10% a un 200% de la cantidad utilizada de crudo, como se observa en la Tabla 8.

Tabla 8 Remoción de calcio a partir de EDTA en función de la relación cantidad de solución extractora/crudo a pH 5

# Exp	Crudo [mL]	Medio Acuoso [mL]	Relación solución extractora/Crudo	Desmulsificador Comercial	% Remoción
3	200	20	0.1	SI	32
7	200	40	0.2	SI	61
8	200	100	0.5	SI	47
9	200	200	1	SI	45
10	200	400	2	SI	10

Figura 12 Remoción de calcio variando la relación solución extractora/crudo utilizando EDTA



La Figura 12, indica que la relación óptima de solución extractora/crudo es 0.25, es decir, 40 mL de solución por 200 mL de crudos tratados, con un porcentaje de remoción de calcio de 61%. Lo anterior evidencia, que tanto en los resultados como en lo visualizado en las pruebas de laboratorio, al utilizar proporciones iguales o inferiores a esta, la mezcla crudo/agua tiene el mayor contacto entre las fases, ya que al aumentar la cantidad de solución extractora, la emulsión pasa de ser directa a inversa, lo cual hace que la solución decante rápidamente y después de esto no haya un contacto óptimo entre las fases para la formación de la sal no deseada.

5.3.3. Barrido con respecto a la relación molar.

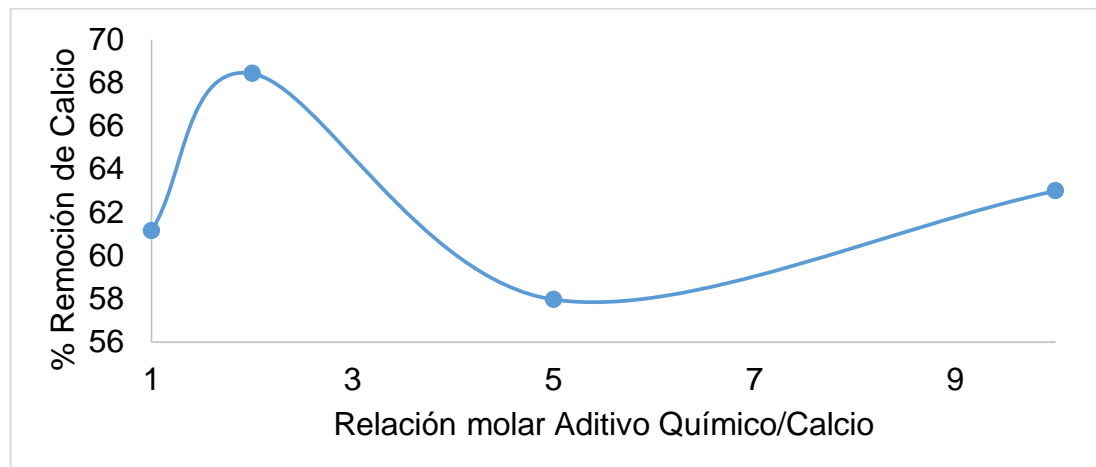
Tal como se operó con las anteriores variables, se realizó un barrido entre la relación molar aditivo/Calcio, pasando por cuatro relaciones diferentes, las cuales van desde la relación estequiométrica (1:1) hasta diez veces esta (1:10), como se observa en la Tabla 9.

Tabla 9 Remoción de calcio a partir de EDTA en función de la relación molar a pH

# Exp	Crudo [mL]	Medio Acuoso [mL]	Relación molar	Desmulsificador Comercial	% Remoción
7	200	100	1	SI	61
11	200	100	2	SI	68
12	200	100	5	SI	58
13	200	100	10	SI	63

5

Figura 13 Remoción de calcio variando la relación solución extractora/crudo utilizando EDTA



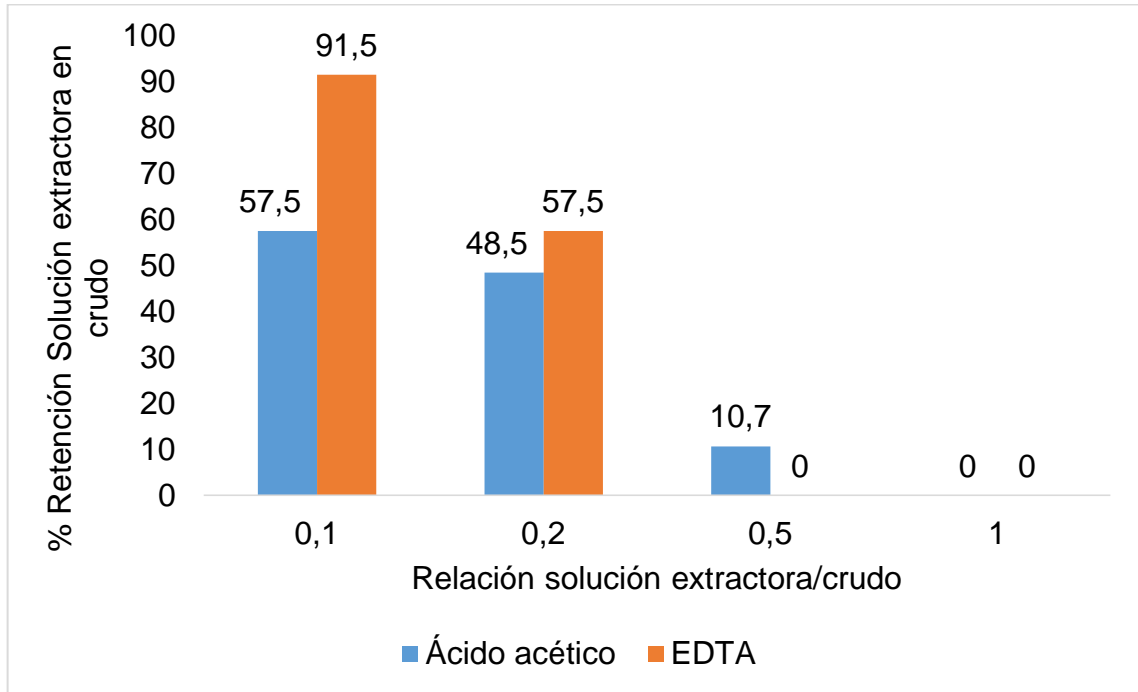
Como se observa en la Figura 13, el mejor porcentaje de remoción de calcio con el aditivo químico EDTA es cuando se tienen la relación molar (2:1), removiendo un 68% del calcio presente. Además, se observa que al utilizar EDTA y al aumentar su relación molar, el porcentaje de remoción calcio no se ve afectado notablemente, sino que se mantiene en un rango de aproximadamente 60% de remoción; esto se debe a que el aditivo químico agregado es un agente quelante, lo que garantiza que la sal formada sea muy estable y no se vea afectada por la cantidad en exceso de aditivo ya que esto podría generar gastos innecesarios en producción obteniendo rendimientos similares.

5.4. PORCENTAJE DE RETENCIÓN DE LA SOLUCIÓN EXTRACTORA EN CRUDO

Debido a que los porcentajes de recuperación de la solución extractora después de realizar cada experimento, no son del 100%, se realiza un análisis observando cómo afecta la relación solución extractora/crudo el porcentaje de retención de

solución en el crudo, siendo este la diferencia entre los volúmenes a la entrada y salida de la prueba realizada sobre la cantidad de solución adicionada [Figura 14].

Figura 14 Retención de solución extractora en crudo



En la Figura 14, se observa que al operar con bajas cantidades de solución hay porcentajes de retención cercanos o superiores al 50%, esto se debe a que los crudos de oportunidad son altamente hidrófilos, por lo que con pequeñas cantidades de agua se generan más fácilmente emulsiones estables; es por esto que al incrementar la relación (solución extractora/crudo) se genera inestabilidad en la emulsión formada debido al aumento del tamaño de gota, el área interfacial y la probabilidad de colisión, haciendo que se obtengan porcentajes de retención iguales a 0%. Así mismo, se observa que la tendencia a la retención de solución, depende del aditivo químico que se escoja, lo cual se debe a la naturaleza surfactante que posea cada compuesto.

5.5. RANGOS ÓPTIMOS DE REMOCIÓN DE CALCIO EN CRUDO

Las condiciones óptimas de trabajo para cada uno de los aditivos químicos seleccionados, ácido acético y EDTA, están representadas en la Tabla 10.

Tabla 10 Rangos óptimos de operación para cada una de los aditivos

Aditivos Químicos	Rangos de las variables		
	pH	Relación volumétrica solución extractora/Crudo	Relación molar
Ácido acético	3.5-4.5	0.5	1 a 2
EDTA	5.0-7.0	0.2	1 a 2

Se observa en la Tabla 10, que los rangos de óptimos de operación con respecto al pH para el EDTA son mayores a los relacionados con ácido acético, entre 5.0 y 7.0, siendo un rango de pH bastante neutral, lo que genera que la influencia en la acidez total del crudo (TAN) sea menor. Así mismo, la relación solución extractora/crudo para el aditivo químico EDTA es de 0.2, la cual es menor con respecto a la del ácido acético, lo que es favorable porque generaría una economía en el gasto industrial de agua.

6. CONCLUSIONES

- Los aditivos químicos seleccionados para la remoción de calcio en crudos de oportunidad colombiano son, el ácido acético y EDTA; ya que estos se ajustan adecuadamente a los criterios establecidos en el actual panorama colombiano presentando bajos costos, alta estabilidad y solubilidad de la sal formada.
- Las condiciones óptimas de trabajo que aseguran un buen porcentaje de remoción de calcio en crudo utilizando como aditivo químico ácido acético, son pH de la solución extractora 4, relación volumétrica solución extractora/crudo, 0.5 y relación molar 2.
- Las condiciones óptimas de trabajo que aseguran un buen porcentaje de remoción de calcio en crudo utilizando como aditivo químico EDTA, son pH de la solución extractora 5, relación volumétrica solución extractora/crudo, 0.2 y relación molar 2.
- Para asegurar porcentajes de retención nulos de solución en crudo, se debe asegurar que, la relación solución extractora/crudo debe ser igual o superior a 1 para ácido acético y 0.5 EDTA, debido a que la factibilidad de formar una solución inestable, es mucho mayor.
- El mejor aditivo químico para la remoción de calcio en crudos de oportunidad colombianos en el estudio realizado, es el EDTA, debido a que presenta mayor porcentaje de remoción, 68%, utilizando menor cantidad de agua y relación aditivo químico/calcio.

7. RECOMENDACIONES

De los estudios realizados en el presenta trabajo se recomienda:

- Realizar un modelo experimental factorial, para la optimización del porcentaje de remoción de calcio en crudo, acotando las variables estudiadas en puntos cercanos a los óptimos.
- Realizar un estudio para determinar la influencia de remoción de impurezas trazas diferentes al calcio en crudos de oportunidad, como magnesio, níquel y vanadio.

CITAS

1. **UPME.** *Cadena del petróleo.* Bogotá : Unidade de Planeación Minero Energética, 2014.
2. **IEA.** *World Energy Outlook.* U.S.A. : International Energy Agency, 2015.
3. **Schlumberger.** *La importancia del petróleo pesado.* U.S.A. : s.n., 2007.
4. **Research Institute of Petroleum Processing, East China University of Science & Technology.** *Effects of Process Conditions on Desalting and Demetalization of Crude Oil.* Shangai : Petroleum Science and Technology, 2006.
5. **Clariant Oil Servies.** *Experience of oil in water reduction in the Statoil Heidrun Field.* Noruega : 14th International Norwegian Society Chartered Engineery Oil Field Chemycal Symposium Process, 2003.
6. **Company, Chevron Research.** *Decalcification of Hydrocarbonaceous Feedstocks using citric acid and salts thereof.* Nos. 4.778.589 U.S.A., October 1988.
7. **Baker Hughes and Sinopec.** *Successful Strategies for Processing High Calcium, High TAN Crude Oils.* Kuala Lumpur, Malaysia : 9th Annual Asian Refining Technology Conference, 2006.
8. **Smith, Desmont et al.** *Method of Screening Crude Oil for low molecular weight Naphthenic Acids.* Nos. 2007/0298505 A1 U.S.A., December 2007.
9. **Sébastien Simon, Christian Reisen, Anita Bersås, and Johan Sjöblom.** *Reaction Between Tetrameric Acids and Ca²⁺ in Oil/Water System.* *Industrial & Engineering Chemistry Research.* Trondheim : American Chemical Society, 2012, pp. 5669-5676.

10. **Baker Petrolite.** *Refining: Calcium removal from high TAN crudes.* USA : Petroleum Technology Quarterly, 2005.
11. **SINOPEC.** Experimental study on removal of organic calcium from high-salty crude oil. *Journal of University of Petroleum.* s.l. : Natural Science Edition, 2011, Vol. 5.
12. —. *Study on the comercial application of HF-101 decalcification agent for crude oil.* U.S.A : Petroleum Processing and Petrochemicals, 2010.
13. **Mahesh Subramaniyam, Thane West (IN).** *METHOD OF REMOVAL OF CALCIUM FROM HYDROCARBON FEEDSTOCK.* US8.685.233B2 U.S.A, Abril 1, 2014.
14. **Brient,J.A.;Wessner,P.J.;Doyle,M.N.** *Encyclopedia of Chemical Technology.* [book auth.] John Wiley and Sons. New York : Kirk-Othmer, 1995, pp. 1017-1029.
15. **Hsu,C.S.;Dechert,G.J.;Robbins,W.K.;Fukuda,E.K.** 2000, *Energy Fuels,* pp. 14,217-223.
16. **Hurtevent,C.;Rousseau,G.;Bourel,M;Brocart,B.** *Emulsions and Emulsion Stability.* [book auth.] J. Sjöblom. Segunda. U.K. : Taylor and Francis, 2006, pp. 477-516.
17. **MARFIS, Shirley and SALAGER, Jean Louis.** *DESHIDRATACIÓN DE CRUDO - Principio y Tecnología.* Mérida, Universidad de los Andes. Venezuela : Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, 2005.
18. **Sjoblom J, Aske N, Harald Auflem I, Brandal O, Erik Havre T, Saether O, et al.** *Our current understanding of water-in-crude oil emulsions: recent charecterization techniques and high pressure performance.* 2003. Vol. 005, pp. 100-102:399-473.

19. **Sjöblom J, Simon S & Xu Z.** *The chemistry of tetrameric acids in petroleum.* 2014. Vol. 009, pp. 205,319-338.
20. **Chambers B., Solutions H. C.,Yap K. M., Srinivasan S. & Yunovich M.** *Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: A Comprehensive Review.* 2011.
21. **Gray M. R., Eaton P. E.** *Kinetics of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil.* 2008. Vol. 226, p. 16.
22. **Escobar A. S., Pereira M. M. & Cerqueira H. S.** *Effect of iron and calcium over USY coke formation.* 2008. pp. 61-67.
23. **Goldszal A, Hurvtevent C, Rousseau G.** *Scale and naphthenate inhibition in deep-offshore fields.* Aberdeen : SPE 74661, 2002.
24. **Passade-Boupat N, Rondon-Gonzalez M., Brocart B, Hurtevent C., Palermo T.** *Risk assessment of calciumnaphthenates and separationmechanisms of acidic crude oil.* Aberdeen, UK : SPE 155229, 2012.
25. **Kuehne, Donald L., Hawker, Lisa P. and Kramer, David C.** US. 6.905.593 B2 U.S.A, 2003.
26. **Pulido, Humberto Gutierrez and Salazar, Román de la Vara.** *Análisis y diseño de experimentos. Segunda.* México : Mc Graw Hill, 2007.
27. **Jiménez, José María Moreno.** *EL PROCESO ANALÍTICO JERÁRQUICO (AHP).FUNDAMENTOS, METODOLOGÍA Y APLICACIONES.* 2001.
28. **PDVSA.** COVENIN 2044-83. *Determinación de metales por espectrofometría de absorción atómica en crudo y producto a fines.* 1983.

29. **Walton, Harold F and Reyes, Jorge.** *Análisis Químico e instrumental moderno.* Barcelona : Reverté, 2005.
30. **Reynolds, John G. and Finger, Thomas F.** 4.778.590 U.S.A, 1988.
31. **Perez, Allan.** *Formación de complejos. EDTA y quelatos.* México : s.n., 2012.
32. **ASTM, Compass.** *Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure).* Julio de 2013.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM, Compass. 2013. Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure). Julio de 2013.

Baker Petrolite. 2005. *Refining: Calcium removal from high TAN crudes.* USA : Petroleum Technology Quarterly, 2005.

Brient,J.A.;Wessner,P.J.;Doyle,M.N. 1995. Encyclopedia of Chemical Technology. [book auth.] John Wiley and Sons. New York : Kirk-Othmer, 1995, pp. 1017-1029.

Chambers B., Solutions H. C.,Yap K. M., Srinivasan S. & Yunovich M. 2011. Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: A Comprehensive Review. 2011.

Clariant Oil Servies. 2003. *Experience of oil in water reduction in the Statoil Heidrun Field.* Noruega : 14th International Norwegian Society Chartered Engineery Oil Field Chemycal Symposium Process, 2003.

Company, Chevron Research. 1988. *Decalcification of Hidrocarbonaceous Feedstocks using citric acid and salts thereof.* Nos. 4.778.589 U.S.A., October 1988.

Escobar A. S., Pereira M. M. & Cerqueira H. S. 2008. Effect of iron and calcium over USY coke formation. 2008. pp. 61-67.

Goldszal A, Hurvtevent C, Rousseau G. 2002. Scale and naphthenate inhibition in deep-offshore fields. Aberdeen : SPE 74661, 2002.

Gray M. R., Eaton P. E. 2008. Kinetics of Hydrolysis of Chloride Salts in Model Crude Oil. 2008. Vol. 226, p. 16.

Hurtevent,C.;Rousseau,G.;Bourel,M;Brocart,B. 2006. Emulsions and Emulsion Stability. [book auth.] J. Sjöblom. Segunda. U.K. : Taylor and Francis, 2006, pp. 477-516.

IEA. 2015. *World Energy Outlook*. U.S.A. : International Energy Agency, 2015.

Jiménez, José María Moreno. 2001. EL PROCESO ANALÍTICO JERÁRQUICO (AHP).FUNDAMENTOS, METODOLOGÍA Y APLICACIONES. 2001.

Kuehne, Donald L., Hawker, Lisa P. and Kramer, David C. 2003. *US. 6.905.593 B2* U.S.A, 2003.

Mahesh Subramaniyam, Thane West (IN). 2014. *METHOD OF REMOVAL OF CALCIUM FROM HYDROCARBON FEEDSTOCK. US8.685.233B2* U.S.A, Abril 1, 2014.

MARFIS, Shirley and SALAGER, Jean Louis. 2005. *DESHIDRATACIÓN DE CRUDO - Principio y Tecnología*. Mérida, Universidad de los Andes. Venezuela : Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, 2005.

Passade-Boupat N, Rondon-Gonzalez M., Brocart B, Hurtevent C., Palermo T. 2012. Risk assessment of calciumnaphthenates and separationmechanisms of acidic crude oil. Aberdeen, UK : SPE 155229, 2012.

PDVSA. 1983. *CONVENIN 2048-83. Determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica en crudo y productos a fines*. 1983.

Perez, Allan. 2012. *Formación de complejos. EDTA y quelatos*. México : s.n., 2012.

Pulido, Humberto Gutierrez and Salazar, Román de la Vara. 2007. *Análisis y diseño de experimentos*. Segunda. México : Mc Graw Hill, 2007.

Schlumberger. 2007. *La importancia del petróleo pesado.* U.S.A. : s.n., 2007.

Sébastien Simon, Christian Reisen, Anita Bersås, and Johan Sjöblom. 2012. Reaction Between Tetrameric Acids and Ca²⁺ in Oil/Water System. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* Trondheim : American Chemical Society, 2012, pp. 5669-5676.

SINOPEC. 2011. Experimental study on removal of organic calcium from high-salty crude oil. *Journal of University of Petroleum.* s.l. : Natural Science Edition, 2011, Vol. 5.

—. **2010.** *Study on the commercial application of HF-101 decalcification agent for crude oil.* U.S.A : Petroleum Processing and Petrochemicals, 2010.

Sjöblom J, Aske N, Harald Aulfem I, Brandal O, Erik Havre T, Saether O, et al. 2003. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions: recent characterization techniques and high pressure performance. 2003. Vol. 005, pp. 100-102:399-473.

Smith, Desmond et al. 2007. *Method of Screening Crude Oil for low molecular weight Naphthenic Acids.* Nos. 2007/0298505 A1 U.S.A., December 2007.

UPME. 2014. *Cadena del petróleo.* Bogotá : Unidade de Planeación Minero Energética, 2014.

ANEXOS

ANEXO A. DETERMINACIÓN DE CALCIO EN CRUDO

Para determinar la cantidad de partes por millón de calcio presente en crudo, se realiza una digestión ácida al crudo que fue utilizado en todas las pruebas, siguiendo la norma COVENIN 2044-83 (Determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica en crudo y productos a fines) [28].

PASOS A SEGUIR PARA LA DETERMINACIÓN DE CALCIO EN CRUDO

La norma COVENIN 2044-83, precisa seguir los siguientes pasos para la preparación de la muestra a caracterizar:

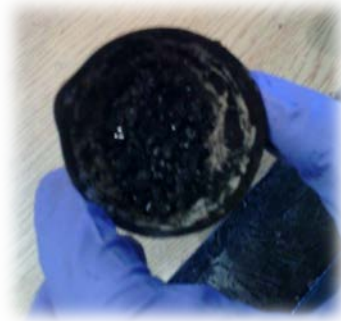
- a) Preparar 10 gramos de crudo en un crisol.



- b) Calentar con un mechero hasta combustión completa



c) Enfriar y agregar gotas de ácido nítrico al 65% con una pipeta.



d) Introducir a una mufla a 600°C por 2 horas para calcinar la muestra.



e) Disolver las cenizas en 0.5 ml de ácido nítrico [HNO₃], 0.2 ml de ácido sulfúrico [H₂SO₄], 0.2ml de ácido clorhídrico [HCl] y limpiar las paredes del crisol con agua destilada.



f) Aforar la solución en un balón aforado de 25ml.



g) Caracterizar la muestra por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica (GTA) con cuatro patrones para la determinación de calcio en la muestra [32].



CÁLCULO CONCENTRACIÓN DE CALCIO

El cálculo de la concentración en calcio está dado por la siguiente ecuación:

$$[Ca_{crudo}]_{ppm} = \frac{[Ca_{muestra}] * V * F}{W}$$

Dónde:

$[Ca_{muestra}]$: Concentración de la solución de muestra aspirada [g/ml]

V : Volumen de la muestra en [ml]

F : Factor de dilución de la muestra

W : Peso de muestra tomada en [g]

La prueba de Espectrometría de Absorción Atómica (GTA), arrojó que las partes por millón [ppm], contenidos en los 25 ml de muestra fueron: 102.5 ppm, por lo tanto la cantidad de calcio del crudo trabajado es de:

$$[Ca_{crudo}]_{ppm} = \frac{102.5 * 25}{10} = 300.63 \text{ ppm}$$

Por lo tanto, la concentración en partes por millón de calcio en el crudo trabajado en el laboratorio para todas las pruebas es de, 300.63 ppm.

ANEXO B. SELECCIÓN DE SOLVENTE

Teniendo en cuenta la técnica AHP (Proceso Analítico Jerárquico), la cual es desarrollada mediante el software Expert Choice 11 que tiene como meta global la prioridad de la selección de aditivos químicos para la remoción de calcio según el panorama actual de la industria petrolera colombiana, los criterios más relevantes para alcanzar dicha meta se describen a continuación:

- **Costo:** Criterio más importante, ya que define la relación costo/beneficio que pueda tener la utilización del solvente químico.
- **Solubilidad sal formada:** Criterio relevante, puesto que permite identificar si la sal formada es totalmente soluble en el agua de lavado, para una óptima remoción del calcio en crudo.
- **Estabilidad sal formada:** Criterio que determina si la sal es estable durante el proceso de remoción de esta en el crudo.
- **Estado físico solvente:** Criterio que permite identificar la facilidad de almacenamiento y transporte en las zonas de operación industrial.
- **Peligros:** Define los peligros expuestos al manipular dichos solventes químicos.

Las alternativas planteadas para la solución de cada uno de los objetivos, se establecen según la literatura utilizando solventes que han sido materia de estudio y de acuerdo a experimentaciones realizadas con crudos pesados en condiciones similares a nivel mundial [13]. Tales solventes representan diferentes familias de ácidos y grupos funcionales, de los que se tiene en cuenta la cantidad de sitios donde el calcio puede reaccionar con la molécula disociada. Estos solventes representan las alternativas a evaluar, de acuerdo a los criterios evaluados para el presente estudio, las cuales son:

- Ácido acético
- Ácido cítrico
- Ácido propiónico
- Ácido fosfórico
- Acido oxálico
- Ácido nitrolotriácético (NTA)
- EDTA

Teniendo en cuenta cada una de las alternativas, los datos según cada uno de los criterios establecidos se muestran en la Tabla 1

Tabla 1: Alternativas selección de solvente químico

Datos alternativa según criterios evaluados							
Disolvente químico	Costo [pesos] ^º	Solubilidad sal formada [g/ml] ^{***}	Estabilidad sal formada ^{***}	Estado físico ^{***}	Peligros ^{**}		
					Salud	Inflamabilidad	Inestabilidad
Ácido acético	8000 galón	Acetato de Calcio = 0,4	Estable	Líquido	3	2	0
EDTA disodico	9000 kg	EDTA Calcium disodico = 0,48	Altamente Estable	Sólido	1	1	0
Ácido cítrico anhidrido	23000 kg	Citrato de calcio = 0,95	Estable	Sólido	2	1	0
Ácido Propionico	12800 kg	Propanoato de calcio = 0,5	Estable	Sólido	3	2	0
Ácido Fosfórico	19000 galón	Fosfato de calcio = 0,00075	Estable	Líquido	3	0	0
Ácido Oxálico	12000 kg	Oxalato de calcio = 0,00067	Estable	Sólido	3	1	0
Ácido Nitrolotriácético (NTA)	250000 kg	No registra, solubilidad parecida EDTA*	Altamente Estable	Sólido	1	1	0

^º Cotizaciones realizadas a nivel industrial

*Manual de química orgánica, Bayer & Walter, Barcelona, 1987, Editorial Reverte, Pg 310

** Pictograma NFPA disolvente químico

*** Fichas seguridad sales formadas

Ya que el programa Expert Choice 11 no deja ingresar los datos directamente, se establece una escala relativa según cada uno de los criterios, la cual va de 1 a 9 como se detalla en la Tabla 2

Tabla 2. Escala relativa intensidad de juicios

Escala Numérica	Escala Verbal	Explicación
1	Igual importancia	Los dos elementos contribuyen igualmente a la propiedad o criterio
3	Moderadamente más importante en un elemento que en otro	El juicio y la experiencia previa favorecen a un elemento frente al otro
5	Fuertemente más importante en un elemento que en otro	El juicio y la experiencia previa favorecen fuertemente a un elemento frente al otro
7	Mucho más fuerte la importancia en un elemento que la del otro	Un elemento domina fuertemente. Su dominación está probada en la práctica
9	Importancia extrema de un elemento frente al otro	Un elemento domina al otro con el mayor orden de magnitud posible

Fuente: (27)

Los datos suministrados para cada criterio según los valores de la escala relativa, son introducidos en las matrices de comparación por pares suministradas por el programa con respecto a los criterios y alternativas seleccionadas. De lo anterior, se debe tener en cuenta que en el programa los números en color negro favorecen al criterio o alternativa ubicada en la parte izquierda de la matriz de comparación de

pares y los números de color rojo favorecen a los criterios o alternativas en la parte superior de esta.

Con el fin de determinar los porcentajes de importancia de cada uno los criterios en la solución del objetivo, se introducen los datos según la relevancia de los criterios en el panorama actual colombiano.

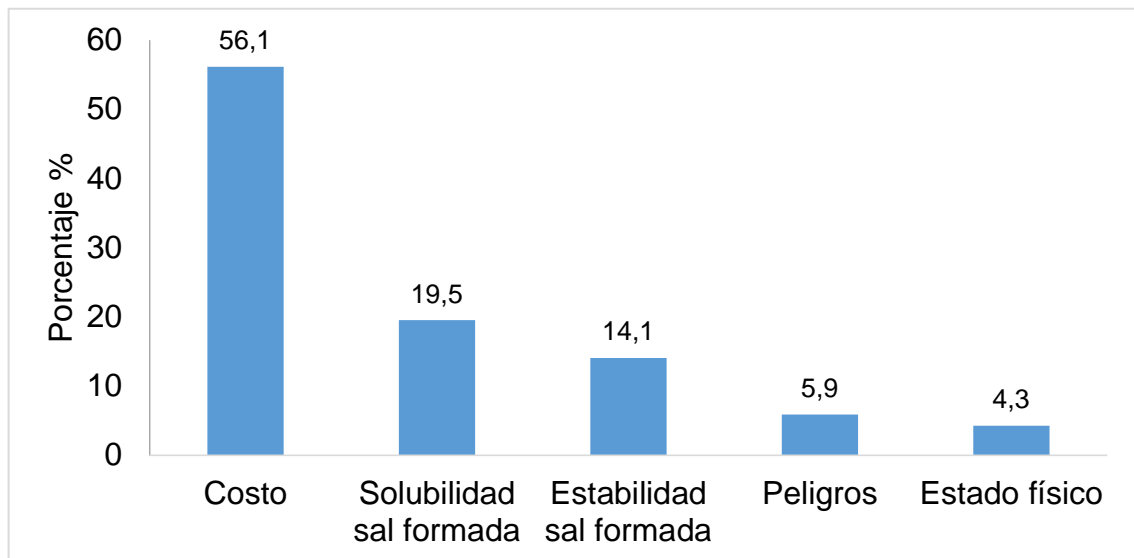
Figura 1: Matriz de comparación por pares criterios selección de solvente.

	Costo	Solubilidad	Estabilidad	Peligros	Estado fisi
Costo		4,0	6,0	7,0	8,0
Solubilidad			2,0	4,0	4,0
Estabilidad de la Sal				4,0	4,0
Peligros					2,0
Estado físico	Incon: 0,06				

Fuente: Expert Choice 11

En la Figura 1 se observa que el criterio con mayor trascendencia es el costo de los aditivos químicos, seguido de la solubilidad y la estabilidad de la sal, que presentan una inconsistencia en los resultados del 6%, lo cual es un valor aceptable para estudios con criterios con importancia subjetiva.

Figura 2: Porcentajes criterios selección de solvente



Fuente: Autores

Los porcentajes observados en la Figura 2 concuerdan con los requerimientos del panorama actual colombiano, ya que el criterio con mayor relevancia es el costo con un 56.1%, debido a que la implementación de un nuevo tratamiento químico implica el incremento en el precio de procesamiento del crudo; seguido de la solubilidad y la estabilidad de la sal formada, con consideraciones similares del 19.5% y 14.1% respectivamente, ya que con estos criterios aseguran la remoción total de la sal formada en el proceso de lavado y por último, los peligros con 5.9% y estados físicos con 4.3%, los cuales no influyen directamente en la remoción de calcio en crudo

Evaluación de alternativas según los criterios seleccionados:

Para la evaluación de las alternativas en cada uno de los criterios establecidos, son apoyados según los datos suministrados en la Tabla 1 y enfrentados enfrentaron una con respecto a la otra, según la escala relativa mostrada en la Tabla 2.

- **Costo**

Figura 3: Matriz de comparación por pares criterio costo

	Acido Aceti	EDTA	Acido Citric	Acido Fosf	Acido Prop	Acido Oxal	NTA
Acido Acetico		3,0	5,0	3,0	4,0	4,0	7,0
EDTA			3,0	2,0	3,0	3,0	6,0
Acido Citrico				3,0	3,0	3,0	5,0
Acido Fosforico					3,0	3,0	7,0
Acido Propionico						1,0	6,0
Acido Oxalico							6,0
NTA	Incon: 0,07						

Fuente: Expert Choice 11

Se observa que el aditivo con mayor prioridad es el ácido acético, seguido del EDTA ya que estos, son los que presentan menor costo según la tabla 1, estos datos teniendo una inconsistencia en los valores ingresados del 7 %

- **Solubilidad sal formada**

Figura 4: Matriz de comparación por pares criterio solubilidad sal formada

	Acido Aceti	EDTA	Acido Citric	Acido Fosfi	Acido Prop	Acido Oxal	NTA
Acido Acetico		2,0	3,0	7,0	2,0	7,0	2,0
EDTA			3,0	8,0	1,0	8,0	1,0
Acido Citrico				9,0	3,0	9,0	3,0
Acido Fosforico					7,0	1,0	7,0
Acido Propionico						6,0	2,0
Acido Oxalico							7,0
NTA	Incon: 0,03						

Fuente: Expert Choice 11

En cuanto la solubilidad de la sal, se nota que los mejores solventes en este criterio son, el ácido cítrico y EDTA, ya que presentan mayor solubilidad en agua, teniendo una inconsistencia en los datos ingresado de un 3%.

- **Estabilidad de la sal**

Figura 5: Matriz de comparación por pares criterio estabilidad sal formada

	Acido Aceti	EDTA	Acido Citric	Acido Fosfi	Acido Prop	Acido Oxal	NTA
Acido Acetico		3,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0
EDTA			3,0	3,0	3,0	3,0	1,0
Acido Citrico				1,0	1,0	1,0	3,0
Acido Fosforico					1,0	1,0	3,0
Acido Propionico						1,0	3,0
Acido Oxalico							3,0
NTA	Incon: 0,00						

Fuente: Expert Choice 11

De acuerdo al criterio de estabilidad de la sal, se aprecia que los agentes quelantes EDTA y NTA, son los más sobresalientes debido a su alta estabilidad al atrapar moléculas de tipo metálico en su centro. Al ingresar datos para este criterio se tuvo una inconsistencia del 0%

- **Peligros**

Figura 6: Matriz de comparación por pares criterio peligros

	Acido Aceti	EDTA	Acido Citric	Acido Fosfi	Acido Prop	Acido Oxal	NTA
Acido Acetico		4,0	3,0	3,0	1,0	2,0	4,0
EDTA			3,0	4,0	4,0	3,0	1,0
Acido Citrico				2,0	3,0	2,0	3,0
Acido Fosforico					3,0	2,0	3,0
Acido Propionico						2,0	3,0
Acido Oxalico							3,0
NTA	Incon: 0,03						

Fuente: Expert Choice 11

Para el criterio de peligro en la manipulación de los solventes en el pictograma NFPA, se observa que el EDTA y NTA son los que presentan menor riesgo, lo cual concuerda con el pictograma NFPA, y presentan una inconsistencia en el valor de los datos ingresados del 3%.

- **Estado físico**

Figura 7: Matriz de comparación por pares criterio estado físico

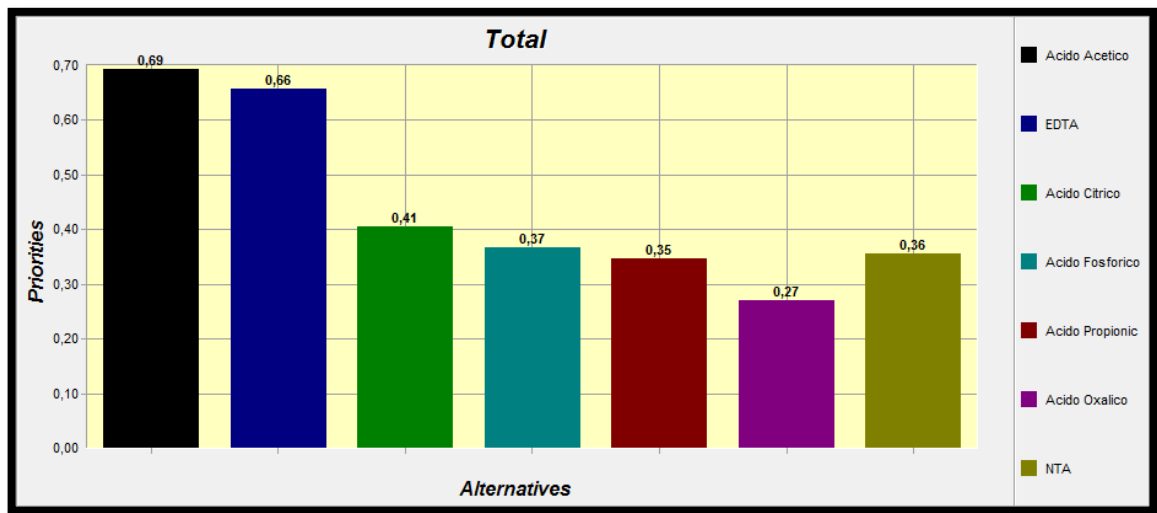
	Acido Aceti	EDTA	Acido Citric	Acido Fosfi	Acido Prop	Acido Oxal	NTA
Acido Acetico		3,0	3,0	1,0	3,0	3,0	3,0
EDTA			1,0	3,0	1,0	1,0	1,0
Acido Citrico				3,0	1,0	1,0	1,0
Acido Fosforico					3,0	3,0	3,0
Acido Propionico						1,0	1,0
Acido Oxalico							1,0
NTA	Incon: 0,00						

Fuente: Expert Choice 11

Para el criterio de estado físico, se aprecia que los solventes en estado sólido son de más fácil manipulación y transporte, por lo cual son estos la prioridad en este criterio y presentan una inconsistencia en el ingreso de datos del 0%.

Teniendo en cuenta los datos suministrados para cada uno de los criterios establecidos en las diferentes matrices de comparación de pares pedidas por el programa Expert Choice 11, las prioridades de alternativas según la meta global de selección de solvente químico para la remoción de calcio en crudo en el panorama actual colombiano se pueden observar en la Figura 8.

Figura 8: Prioridades selección de solvente

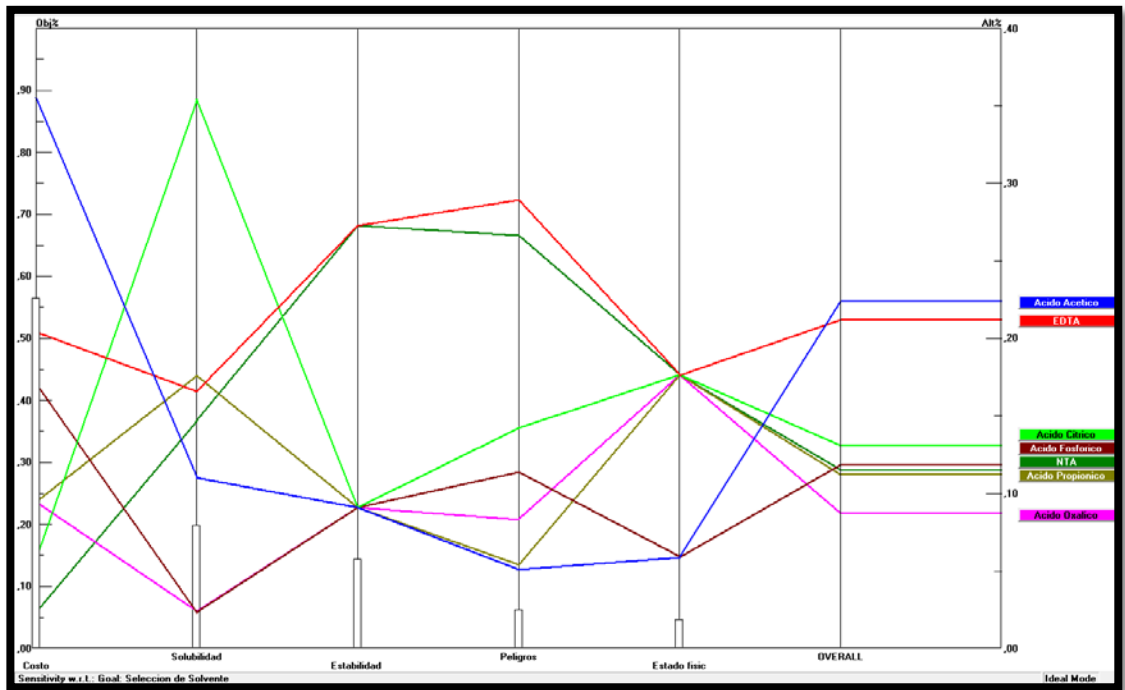


Fuente: Expert Choice 11

En la Figura 8 se observa que los solventes que más se ajustan a los criterios establecidos para la selección de solventes son, el ácido acético y EDTA, presentando una prioridad de utilización de más del 60%, por lo cual, estos son los solventes más adecuados para un estudio experimental de remoción de calcio en crudo pesado utilizando solventes químicos.

La solución porcentual de las matrices de comparación de pares de cada uno de los criterios y alternativas se evidencia en la Figura 9.

Figura 9 Porcentaje de alternativas según los criterios establecidos



Fuente: Expert Choice 11

De la Figura 9, se observa que la diferencia entre la utilización de EDTA y ácido acético es mínima (Líneas azul y roja) en comparación a la brecha existente con los demás aditivos químicos, lo que concuerda con el orden de prioridad suministrado por el programa Expert Choice 11

ANEXO C. LIGANDOS

Para la remoción de calcio en crudo se han realizado diversos tratamientos químicos, dosificando al crudo diferentes tipos de aditivos químicos con el fin de formar compuestos de coordinación formados por un átomo o ion central que acepta pares de electrones o moléculas neutras denominadas ligandos. Para que se formen compuestos covalentes coordinados, los ligandos deben disponer de pares electrónicos no enlazantes y el ion central debe tener vacantes, en las cuales puedan entrar los pares electrónicos de los ligandos (31).

Cuando los ligantes emplean un átomo a la vez como donante, y por tanto, solo pueden ocupar una posición de coordinación de un ion metálico, se les denomina ligantes unidentados o monodentados, por lo que, en la formación de complejos se pueden presentar equilibrios. Ejemplos de ello son, el amoníaco (NH₃), el agua (H₂O), o los aniones halogenuro (X⁻), alcóxido (RO⁻), o alquilo (R⁻) entre otros.

El ejemplo más representativo en este estudio es el ácido acético el cual actúa como ligando monodentado (31).

Figura1: Ion acetato



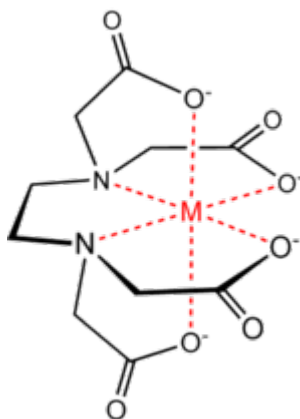
Fuente: (31)

Así mismo existen ligantes denominados polidentados los cuales, ocupan dos o más posiciones en la esfera de coordinación, se conocen también como ligantes quelatantes. Algunos ejemplos de estos ligandos son, los aniones fosfato (PO₃⁻⁴), carbonato (CO₂⁻³), oxalato (-OOC-COO-), etilendiamina y bipyridina.

El agente polidentado más representativo es el anión del ácido etilendiaminotetracético (EDTA) completamente dissociado es un agente quelante y

reacciona con varios iones metálicos para formar iones complejos. El EDTA posee cuatro grupos carboxilos y dos átomos neutros de nitrógeno, actuando como un ligante cuadri, penta y hexadentado. Para representar la forma acida del EDTA se escribe H₄Y. Empleando el EDTA o H₄Y, como ejemplo de un ligante polidentado (31), (ver Figura 2).

Figura 2: Quelato EDTA



Fuente: (31)