

EVALUACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL DESEMPEÑO DE ADITIVOS QUÍMICOS
PARA LA REMOCIÓN DE CALCIO EN UN CRUDO DE OPORTUNIDAD
COLOMBIANO

JEISSON F. RODRÍGUEZ BARRERA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2019

EVALUACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL DESEMPEÑO DE ADITIVOS QUÍMICOS
PARA LA REMOCIÓN DE CALCIO EN UN CRUDO DE OPORTUNIDAD
COLOMBIANO

JEISSON F. RODRÍGUEZ BARRERA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por el título de
Magister en Ingeniería Química

Director:

Dr. Dionisio Laverde Cataño

Doctor en Ingeniería Industrial

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2019

DEDICATORIA

Este capítulo en mi vida empezó y terminó por el incondicional amor de la persona que cambió todo para mí y que me enseña cada día como ser feliz, gracias Andrea por entregarme lo mejor de ti y por sacar lo mejor de mí. Gracias por formar a mi lado la familia que siempre soñé.

Te amo

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	16
2.JUSTIFICACIÓN	18
3. FUNDAMENTO TEÓRICO	19
3.1 PANORAMA MUNDIAL DEL PETROLEO	19
3.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDO PESADOS	20
3.3 CRUDOS PESADOS EN COLOMBIA	20
3.4 PROBLEMAS ASOCIADOS AL PROCESAMIENTO DE LOS CRUDOS CON ALTO CONTENIDO DE CALCIO	22
3.5 TRATAMIENTO QUÍMICO PARA LA REMOCIÓN DE CALCIO EN CAMPOS DE PRODUCCIÓN	26
4.ESTADO DEL ARTE.....	29
4.1 FORMACIÓN DE NAFTENATOS DE CALCIO EN EL PROCESO	29
4.2 FORMACIÓN DE CLORUROS DE CALCIO EN EL PROCESO	31
4.3 REMOCIÓN DE CALCIO UTILIZANDO TRATAMIENTO QUÍMICO.....	32
5.HIPÓTESIS.....	35
6.OBJETIVOS.....	36
6.1 OBJETIVO GENERAL	36
6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
7.METODOLOGÍA	37
7.1 SELECCIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LOS ADITIVOS PARA REMOVER CALCIO EN CRUDO	37
7.2 SELECCIÓN DE ADITIVOS USANDO EL PROGRAMA EXPERT CHOICE.....	38
7.3 VARIABLES ESCOGIDAS PARA LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES DE REMOCIÓN DE CALCIO EN CRUDO.....	40
7.4 BARRIDOS EXPERIMENTALES CON LOS ADITIVOS SELECCIONADOS POR EXPERT CHOICE	42
7.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA CADA UNA DE LAS PRUEBAS DE REMOCIÓN DE CALCIO	43
7.6 CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO USADO EN LA FASE EXPERIMENTAL ...	46
7.7 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN EL CRUDO ...	47
7.8 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN EL AGUA	49
7.9 DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE CALCIO	49

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS	52
8.1 SELECCIÓN DEL ADITIVO QUÍMICO USANDO EXPERT CHOICE	52
8.2 OPTIMIZACIÓN DE LA DOSIS DEL ROMPEDOR DE EMULSIÓN.....	59
8.3 REMOCIÓN DE CALCIO UTILIZANDO ÁCIDO ACÉTICO.....	62
8.3.1 Porcentaje de remoción variando el pH de la solución extractora..	62
8.3.2 Porcentaje de remoción variando el porcentaje de agua.	64
8.3.3 Porcentaje de remoción variando la relación molar.....	66
8.4 REMOCIÓN DE CALCIO EN EL CRUDO UTILIZANDO EDTA	67
8.4.1 Porcentaje de remoción variando el pH de la solución extractora.	68
8.4.2 Porcentaje de remoción variando el porcentaje de agua..	70
8.4.3 Porcentaje de remoción variando la relación molar [aditivo/ca].	71
8.5 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE CALCIO CON EDTA....	73
8.5.1 Diseño de experimentos remoción de calcio usando EDTA.	73
8.5.2 Análisis modelo de primer orden para los resultados.	75
8.5.3 Análisis modelo de segundo orden para los resultados.....	76
8.5.4.1 Diagrama de Pareto.....	78
8.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA IMPLEMENTACIÓN A ESCALA INDUSTRIAL.....	80
8.6.1 Acondicionamiento del crudo.....	81
8.6.2 Dosificación de la solución extractora de calcio.....	82
8.6.3 Eficiencia de un programa de tratamiento químico.	82
9.CONCLUSIONES	84
10. RECOMENDACIONES	86
BIBLIOGRAFÍA.....	87
ANEXOS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Prospectiva al año 2040 de la matriz energética mundial.....	19
Figura 2. Crecimiento del crudo pesado en la producción anual de Colombia	21
Figura 3. Depósitos de Naftenatos de calcio en un hidrociclón en un campo petrolero costa afuera de Nigeria.....	23
Figura 4. a) Corrosión en uno de los platos superiores de la torre de destilación. b) Corrosión en un intercambiador de calor acoplado a una torre de destilación primaria.....	24
Figura 5. Aumento de la proporción de olefinas en una Zeolita USY en una unidad de craqueamiento catalítico FCC.....	26
Figura 6. Proceso de remoción de calcio, metales y sales en campos de producción petroleros.....	27
Figura 7. Primera molécula propuesta de los ácidos ARN.....	30
Figura 8. Complejo formado por la combinación entre el calcio y el EDTA	38
Figura 9. Secuencia desarrollada para cada una de las pruebas experimentales.	44
Figura 10. Descripción de los equipos usados en el desarrollo experimental.....	45
Figura 11. Equipo de Absorción Atómica laboratorio Gimba Universidad Industrial de Santander	48
Figura 12. Resumen de la metodología empleada en el proceso de optimización de la remoción de calcio en un crudo de oportunidad.....	51
Figura 13. Peso relativo de cada criterio en la selección del mejor aditivo en la remoción de calcio	57
Figura 14. Peso relativo de los aditivos evaluados para remoción de calcio	58
Figura 15. Muestra de crudo sin dosificación de rompedor de emulsión.	60
Figura 16. Muestra de crudo con dosificación de rompedor de emulsión a distintas concentraciones.....	60
Figura 17. Remoción de Calcio variando el pH de la solución extractora para el ácido acético	63

Figura 18. Remoción de calcio variando el porcentaje de agua usando ácido acético	65
Figura 19. Remoción de calcio variando la relación molar aditivo/calcio usando ácido acético	67
Figura 20. Remoción de calcio variando el pH usando EDTA	69
Figura 21. Remoción de calcio variando el porcentaje de agua usando EDTA	70
Figura 22. Remoción de calcio variando la relación molar usando EDTA	72
Figura 23. Diagrama de Pareto para las variables del proceso de remoción de calcio	78
Figura 24. Diagrama de procesos tratamiento del crudo en un campo de producción petrolero	80
Figura 25. Pasos para implementar un programa de tratamiento químico en campo	82

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Aditivos químicos reportados en la literatura potencialmente idóneos para remover calcio en un crudo colombiano.	37
Tabla 2. Criterios escogidos para la evaluación de los aditivos reportados en la literatura	39
Tabla 3. Variables seleccionadas para la evaluación de los aditivos en la remoción de calcio en un crudo	40
Tabla 4. Barridos experimentales propuestos para evaluar el porcentaje de remoción de los dos aditivos seleccionados por el programa Expert Choice	42
Tabla 5. Características del crudo utilizado en las pruebas experimentales	46
Tabla 6. Preparación de la muestra de crudo usando una digestión ácida	48
Tabla 7. Valores cualitativos y cuantitativos de los criterios escogidos para la selección de los aditivos extractores de calcio	53
Tabla 8. Escala Numérica para matrices de Expert Choice	55
Tabla 9. Matriz de comparación por pares (Solubilidad Sal formada)	56
Tabla 10. Experimentos variando el pH de la solución extractora para el ácido acético	63
Tabla 11. Experimentos variando el porcentaje de agua empleando como aditivo ácido acético	64
Tabla 12. Experimentos variando la relación molar aditivo/calcio empleando como aditivo ácido acético	66
Tabla 13. Experimentos variando el pH de la solución extractora empleando como aditivo EDTA	68
Tabla 14 . Experimentos variando el porcentaje de agua empleando EDTA	70
Tabla 15. Experimentos variando la relación molar [aditivo/Ca] empleando EDTA	71
Tabla 16. Niveles de las variables usadas en el diseño de experimentos usando EDTA	73

Tabla 17. Diseño de experimentos para optimizar la remoción de calcio usando EDTA	74
Tabla 18. Coeficientes estimados para el modelo de segundo orden usando EDTA	76
Tabla 19. Valor P para las variables influyentes en el proceso de remoción de calcio	77
Tabla 20. Comparación de los costos de dosificar EDTA a distintas relaciones molares	79

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Matriz de comparación entre criterios.....	93
Anexo B. Matriz de comparación por pares (costo)	93
Anexo C. Matriz de comparación por pares (Estabilidad)	94
Anexo D. Matriz de comparación por pares (Peligros).....	94
Anexo E. Matriz de comparación por pares (Estado Físico)	95

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL DESEMPEÑO DE ADITIVOS QUÍMICOS PARA LA REMOCIÓN DE CALCIO EN UN CRUDO DE OPORTUNIDAD COLOMBIANO *

AUTOR: JEISSON F.RODRÍGUEZ BARRERA**

PALABRAS CLAVES: Remoción calcio, crudo pesado, tratamiento químico, Optimización.

DESCRIPCIÓN:

Desde hace algunos años existen diversas tecnologías que buscan optimizar el procesamiento de los crudos de oportunidad, manteniendo su rentabilidad económica, seguridad operacional y ambiental en los procesos de extracción y producción de los crudos pesados. Crudos con alto contenido de ácidos nafténicos y el exceso de calcio en el agua de formación, aumentan la tendencia a la formación de naftenatos de calcio y de sales inorgánicas de calcio que no son retiradas por completo en el agua de formación. El petróleo que ingresa en las unidades de refinación contiene naftenatos y cloruros de calcio problemáticos que afectan la integridad de los equipos.

La presencia de cloruros de calcio hidroliza y genera HCl en las columnas de destilación. La evidencia de estos problemas se manifiesta en la reducción de la vida útil de los equipos y accesorios; apagados en producción para mantenimientos con consecuencias costosas. Teniendo en cuenta criterios como costo, solubilidad y estabilidad de la sal formada, estado físico y los peligros, se seleccionó EDTA y ácido acético usando el programa multicriterio Expert Choice con un porcentaje del 69 y 66% respecto a otros aditivos considerados. Usando un crudo de oportunidad colombiano de 12.3 grados API, se lograron remociones de hasta el 57% del contenido de calcio inicial usando ácido acético, y de hasta 68% de remoción usando ácido etilendiaminotetraacético EDTA.

* Tesis de Maestría

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Dionisio Laverde Cataño

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION AND OPTIMIZATION OF THE PERFORMANCE OF CHEMICAL ADDITIVES FOR THE REMOVAL OF CALCIUM IN A CRUDE OF OPPORTUNITY COLOMBIAN *

AUTHOR: JEISSON F.RODRÍGUEZ BARRERA **

KEYWORDS: Calcium removal, heavy crude, chemical treatment, Optimization.

DESCRIPTION:

For some years there are several technologies that seek to optimize the processing of opportunity crudes, maintaining their economic profitability, operational and environmental safety in the processes of extraction and production of heavy crudes. Crudes with a high content of naphthenic acids and excess calcium in the formation water increase the tendency to form calcium naphthenates and inorganic calcium salts that are not completely removed in the formation water. The oil that enters the refining units contains problematic naphthenates and calcium chlorides that affect the integrity of the equipment.

The presence of calcium chlorides hydrolyzes and generates HCl in the distillation columns. The evidence of these problems is manifested in the reduction of the useful life of the equipment and accessories; Off in production for maintenance with costly consequences. Taking into account criteria such as cost, solubility and stability of the salt formed, physical condition and hazards, EDTA and acetic acid were selected using the Expert Choice multi-criteria program with a percentage of 69 and 66% compared to other additives considered. Using a Colombian opportunity crude of 12.3 API degrees, removals of up to 57% of the initial calcium content were achieved using acetic acid, and up to 68% removal using EDTA ethylenediaminetetraacetic acid.

* Master Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering.
Director: Dr. Dionisio Laverde Cataño

INTRODUCCIÓN

El petróleo tiene la principal participación de la matriz energética primaria mundial y colombiana, aportando 31%^{3 4 5} y 38%⁶ respectivamente, además, en ambos casos se prevé que continuará dominando la oferta energética en las próximas dos décadas. No obstante, la industria del petróleo se ha visto en la necesidad de recurrir a la explotación de crudos de oportunidad por la disminución de las reservas de livianos. En Colombia, aproximadamente el 60% del petróleo corresponde a fracciones pesadas⁷. Estos crudos se caracterizan por tener un alto grado de contaminantes como los ácidos carboxílicos que le ocasionan a la industria petrolera una carrera acelerada para mitigar sus efectos sobre la integridad de equipos y tuberías, y los costos asociados a los tratamientos.

En el transcurso de las operaciones diarias, las empresas petroleras experimentan una carrera acelerada entre los efectos sobre la integridad de los equipos y líneas encargadas del transporte, producción y refinación de los crudos pesados y el rendimiento económico de la comercialización de los mismos. Desde hace algunos años existen diversas tecnologías que buscan optimizar el procesamiento de los crudos pesados, manteniendo su rentabilidad económica, seguridad operacional y ambiental en los procesos de extracción y producción de los crudos pesados.

Para enfrentar los grandes retos que tiene la industria en Colombia y evitar se siga perdiendo mercado por temas de calidad en el crudo exportado, se hace necesario hacer los proyectos económicamente más viables y aumentar las eficiencias de tiempos y procesos en toda la cadena de valor del hidrocarburo.

³ IEA, «World Energy Outlook, International Energy Agency, 2014.

⁴ ExxonMobil, «The Outlook for energy: A view to 2040, 2013.

⁵ British Petroleum, «BP Energy Outlook 2030, 2011.

⁶ Unidad de Planeación Minero Energética UPME, «Plan Energético Nacional Ideario,» Ministerio de Minas y Energía, Bogotá, 2015

⁷ Inteligencia Petrolera. Claves del Negocio Energético, Bogotá, 19-06- 2015.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Crudos con alto contenido de ácidos nafténicos y el exceso de calcio en el agua de formación, aumentan la tendencia a la formación de naftenatos de calcio^{8 9}. Estos ácidos nafténicos se encuentran en la región orgánica del crudo pesado y presentan una baja actividad interfacial debido a presiones altas en el yacimiento. Sin embargo, hay una pérdida de presión en la trayectoria del crudo desde el fondo del pozo hasta la superficie, por lo que el dióxido de carbono CO₂ disuelto en el crudo se libera de la mezcla generando un aumento del pH. A partir de un pH de 6¹⁰ se favorece la disociación de estos ácidos, para dar paso a una reacción con los iones de calcio presentes en el agua de producción, formando naftenatos de calcio que permanecen en el crudo o en la interfase crudo-agua. También, en las unidades de desalación es retirada la mayor parte de las sales inorgánicas como el cloruro de calcio, pero el proceso no garantiza una remoción total debido a que un porcentaje de este metal se queda en el crudo en forma de sal orgánica o naftenato debido a su carácter hidrofílico-lipofílico. Por las razones expuestas, el petróleo que ingresa en las unidades de refinación contiene naftenatos y cloruros de calcio problemáticos que afectan la integridad de los equipos.

El procesamiento de estos crudos genera diferentes problemas en distintas etapas del proceso. En producción, causan depósitos en intercambiadores, equipos de separación y líneas, tienden a formar emulsiones estables que impiden una buena deshidratación y generan mala calidad del agua a tratar ¹¹. En refinación, las altas conductividades incrementan el ensuciamiento y favorecen la formación de coque

⁸ BIEBER, Successful Strategies for Processing High Calcium Crude Oils, Kuala Lumpur, 2006

⁹ H. TINGPING, S. CHENG, Experimental Study on the Performance of GYF Demetallization Agent for Crude Oil,» Petroleum Processing and Petrochemicals, vol. 39, pp. 28-31, 2008.

¹⁰ . SJÖBLOM, and ZHENGHE, The chemistry of tetrameric acids in petroleum, Advances in colloid and interface science, vol. 205, pp. 319-338, 2014.

¹¹ T. E. HAVRE, Formation of Calcium Naphthenate in Water/Oil Systems, Naphthenic Acid Chemistry and Emulsion Stability, Trondheim, 2002.

en hornos, la presencia de cloruros de calcio hidroliza y genera HCl en las columnas de destilación^{12 13} y se produce la desactivación de catalizadores costosos por depósitos de calcio sobre los sitios activos de la superficie. La evidencia de estos problemas se manifiesta en la reducción de la vida útil de los equipos y accesorios¹⁴; apagados en producción para mantenimientos con consecuencias costosas. A manera de ejemplo, apagar durante un día un campo que produce 100.000 barriles a 50 dólares en promedio, genera una pérdida bruta de 5 millones de dólares diarios.

Se han evaluado algunos aditivos químicos para remover calcio del crudo, tales como ácido acético¹⁵, maleico¹⁶, cítrico¹⁷, y oxálico¹⁸. Algunos de estos estudios han reportado buenos rendimientos, pero sin utilizar condiciones de trabajo propias de un campo de producción como lo son pH, porcentajes de agua, temperatura, relaciones molares aditivo/calcio, que puedan llegar a ser viables industrialmente. En Colombia, recientemente hay un interés hacia buscar soluciones para este problema, sin embargo, actualmente no hay implementado un plan de tratamiento químico usando aditivos para retirar el calcio de los crudos de oportunidad en los campos de producción.

¹² H. KAUR, P. EATON Y M. R. GRAY, The kinetics and inhibition of chloride hydrolysis in Canadian bitumen, *Petroleum Science and Technology*, vol. 30, n° 10, pp. 993-1003, 2012.

¹³ M. R. GRAY, P. E. EATON Y T. LE, Kinetics of hydrolysis of chloride salts in model crude oil, *Petroleum Science and Technology*, vol. 26, n° 16, pp. 1924-1933, 2008.

¹⁴ L. M. QUEJ AKÉ, Estudio y Caracterización Electroquímica del Proceso de Corrosión en Torres de Destilación Primarias, México, D. F., 2009.

¹⁵ SINOPEC, Study on the decalcification by aqueous acetic acid, *Petroleum Processing and Petrochemicals*, vol. 37, 2006

¹⁶ M. SUBRAMANIYAM, Additive and method for removal of calcium from crude oils containing calcium naphthenate». India Patente EP 2640809 A1, 25 09 2013.

¹⁷ CHEVRON, Decalcification of hydrocarbonaceous feedstocks using citric acid and salts thereof». US Patent No: 4,778,589, 1988.

¹⁸ D. L. KUEHNE, and HAWKER, Method for removing calcium from crude oil». U.S. Patente 6,905,593, 2005.

2.JUSTIFICACIÓN

Las empresas intentan controlar el problema de manera empírica y poco sistematizada, inyectando grandes volúmenes de ácido para disminuir el pH y así impedir la reacción de formación de sales orgánicas de calcio y favorecer el proceso de separación de las fases. Sin embargo, el tratamiento a dosis no óptimas de estos aditivos en campos de producción genera problemas por sobretratamientos y corrosión severa.

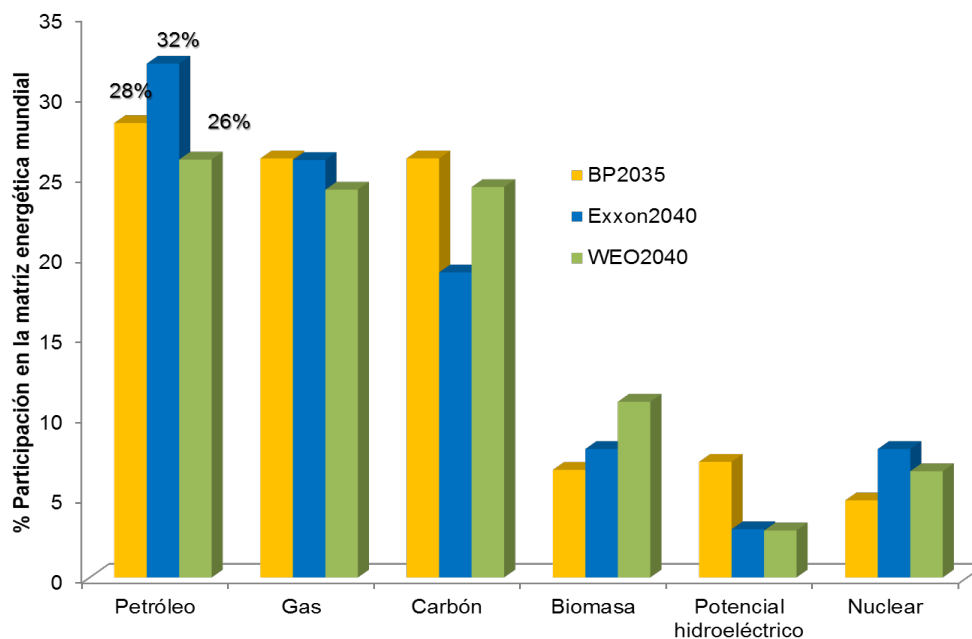
Por consiguiente, es necesario buscar aditivos idóneos que se ajusten a un panorama colombiano y optimizar las variables de proceso con el fin de evaluar su costo/beneficio en aras de implementar un plan de tratamiento que permita retirar la mayor parte del calcio presente en las mezclas de crudo alimentadas a las unidades de desalación.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 PANORAMA MUNDIAL DEL PETROLEO

Las fuentes fósiles como carbón, gas y petróleo aportan cerca del 80% de la demanda global de energía comercial. En la Figura 1 se muestran las tendencias en la demanda energética mundial de tres distintas fuentes al año 2040; British Petroleum 28%, Exxon Mobil 32% y la Administración de Información Energética de Estados Unidos EIA 26%. Lo anterior confirma que el petróleo continuará dominando la canasta energética dos décadas más, con una participación cercana al 30%.

Figura 1. Prospectiva al año 2040 de la matriz energética mundial



Fuente: Autor basado en prospectivas de la IEA, Exxon Mobil y British Petroleum

3.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDO PESADOS

Los altos precios de la energía y la necesidad de aumentar las reservas de petróleo, han incentivado a las empresas a invertir en yacimientos de hidrocarburo pesado, consecuencia de la reducción de fracciones livianas en las mezclas. Las características de los crudos están principalmente determinadas por la naturaleza geológica de la formación. Dependiendo de su origen, los crudos presentan algunas de las siguientes características¹⁹.

- Número de acidez total TAN ≥ 1 mg KOH/g
- Contenido de Azufre $\geq 1\%$
- Baja gravedad API ≤ 20
- Alto contenido de metales y sales

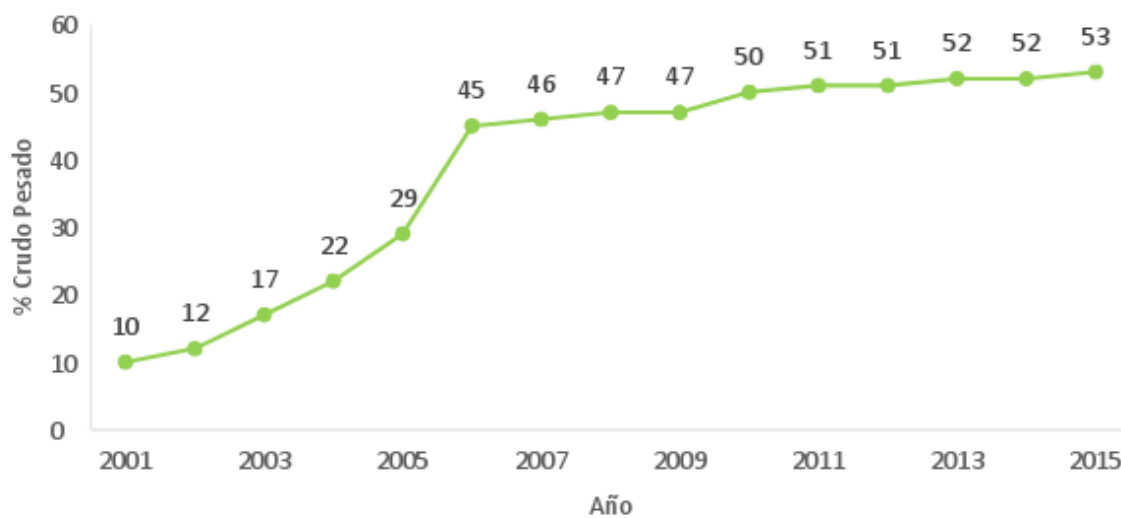
3.3 CRUDOS PESADOS EN COLOMBIA

Del total de las reservas mundiales de petróleo, el 70% corresponde a hidrocarburos pesados o extra pesados²⁰. En Colombia estos crudos siempre han sido parte de la producción anual, pero solo hasta el año 2003 con la creación de la Agencia Nacional de Hidrocarburos ANH, se permitió una reestructuración del sector y la entrada de empresas que brindaron un crecimiento a este tipo de hidrocarburos. En la actualidad, los crudos pesados representan más de la mitad de la producción del país. En la Figura 2 se observa que esta participación creció desde el año 2000 hasta el año 2015, del 10% al 53% aproximadamente.

¹⁹ J. SANABRIA, Evaluación mediante técnica gravimétrica y electroquímicas del efecto del azufre de un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9, Bucaramanga, 2014

²⁰ H. ALBOUDWAREJ, S. TAYLOR, La importancia del petróleo pesado, Oilfield Review, vol. 18, pp. 38-59, 2006.

Figura 2. Crecimiento del crudo pesado en la producción anual de Colombia [5]



Fuente: Revista Inteligencia petrolera Junio del 2015

La mayor parte de estas fracciones pesadas se encuentran principalmente en la cuenca de los llanos orientales, el magdalena medio y putumayo. La estadística presentada en la Figura 2 supone que los crudos pesados son un recurso cada vez más importante para el desarrollo del país, pues contribuirán a mantener y aumentar los niveles de producción e incorporación de reservas. No obstante, es importante decir que, al bajo precio de comercialización, hay que adicionar los costos asociados a los problemas que genera un crudo pesado en toda su cadena de valor. Entre estos se encuentran, mayor gasto energético en las unidades de tratamiento, mayor consumo de aditivos químicos, un aumento en el tratamiento de sólidos e impurezas típico de crudos pesados y costos significativos por daños asociados a distintos mecanismos de corrosión en los cuales participan contaminantes como los ácidos nafténicos. Cerca de \$17 billones anuales le cuestan a Colombia los problemas ocasionados por este fenómeno, una cifra significativa correspondiente al 3% de todo lo que produce el país ²¹. Por lo anterior expuesto, el país requiere de un

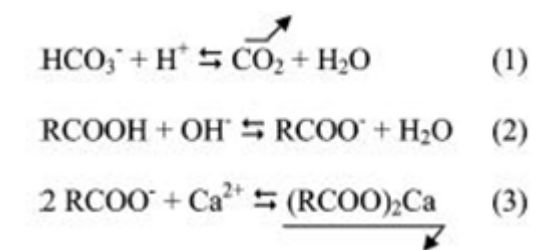
²¹ ECOPETROL, Corrosión: primer consumidor de acero en el mundo,» Innova, vol. 07, 2011.

conocimiento más especializado de este hidrocarburo para mantener la competitividad y así generar proyectos no tan costosos que sean viables de implementar.

3.4 PROBLEMAS ASOCIADOS AL PROCESAMIENTO DE LOS CRUDOS CON ALTO CONTENIDO DE CALCIO

Se expuso anteriormente que los metales son considerados como contaminantes típicos de un crudo pesado. Entre estos metales se encuentra el calcio, el cual se encuentra en el crudo formando sales orgánicas e inorgánicas. Las sales orgánicas que forma el calcio son llamadas naftenatos de calcio y han sido desde hace aproximadamente dos décadas motivo de investigación.

La formación de estos naftenatos de calcio tiene su origen en el fondo del pozo, en el cual las presiones son muy altas, pero a medida que empieza el ascenso del crudo hacia la superficie, hay una pérdida de presión que causa la liberación del CO₂ presente (Ver reacción 1), llevando a un aumento del pH por la disociación de los ácidos nafténicos presentes en el crudo (Ver reacción 2) y favoreciendo la reacción entre los carboxilatos disociados y los iones de calcio asociados al agua de producción (Ver reacción 3), para formar estas sales orgánicas de calcio (RCOO)₂Ca ^{22 23}.



²² O. BRANDAL, Interfacial (o/w) properties of naphthenic acids and metal naphthenates, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2005.

²³ T. D. BOUGHT, N. O. WOLF, H. MEDIAAS, J. E. VINDSTAD Y K. GRANDE, Characterization of a calcium naphthanate deposit, American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry, vol. 49, n° 3, pp. 274-276, 2004.

Estas sales de calcio permanecen en la fase orgánica, en el agua o en la interfase crudo-agua, debido a su carácter hidrofílico-lipofílico. A determinadas condiciones forman depósitos difíciles y costosos de remover en líneas de transporte, separadores de agua libre, tanques de lavado, desaladores e intercambiadores de calor. La Figura 3 muestra el taponamiento de los tubos de un hidrociclón, equipo de separación en campos de producción.

Figura 3. Depósitos de Naftenatos de calcio en un hidrociclón en un campo petrolero costa afuera de Nigeria



Fuente : Calcium Naphthenates Solid Deposit Identification and Control in Offshore Nigerian Fields, Society of Petroleum Engineers SPE, April 2013.

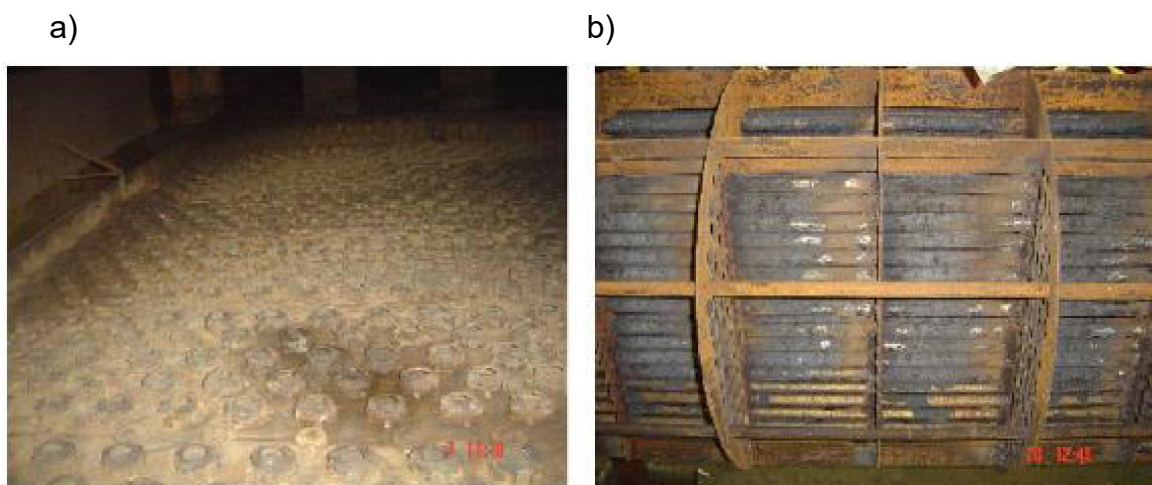
Como consecuencia, las empresas deben realizar apagados no programados en las instalaciones de procesamiento, para remover los depósitos de naftenatos de calcio, llevando a un sobre costo significativo. A manera de ejemplo, apagar durante un día un campo que produce 100.000 barriles a 40 dólares en promedio, genera una pérdida bruta de 4 millones de dólares diarios.

También, los naftenatos de calcio participan en la emulsificación del crudo debido a su carácter hidrofílico-lipofílico, impidiendo una adecuada separación del crudo del

agua de formación²⁴ lo cual genera una carrera acelerada por deshidratarlo y adecuarlo con los parámetros de venta (5% máximo de agua)²⁵.

Al inicio de esta sección se mencionó que estos crudos con alto contenido de calcio forman sales orgánicas en forma de naftenatos. Pero también, una porción de calcio forma sales inorgánicas, específicamente cloruros de calcio. Las eficiencias para retirar este tipo de sales en crudos pesados en los equipos no son del 100%, por lo cual estos cloruros hidrolizan a temperaturas superiores a 200°C en los hornos de precalentamiento y forman ácido clorhídrico HCl extremadamente corrosivo en la parte alta de las columnas de destilación atmosféricas²⁶.

Figura 4. a) Corrosión en uno de los platos superiores de la torre de destilación. b) Corrosión en un intercambiador de calor acoplado a una torre de destilación primaria.



Fuente: Estudio y Caracterización Electroquímica del Proceso de Corrosión en Torres de Destilación Primarias, Tesis Doctoral Instituto Politécnico Nacional, México, D. F., 2009.

²⁴ A. RODRÍGUEZ Y S. UBBELS, Understanding naphthenate salt issues in oil production, World Oil, vol. 228, pp. 143-145, 2007.

²⁵ R. SOTO Y M. CAMARGO, Formulación de producto desmulsificante para deshidratación de petróleo crudo en las facilidades de producción del campo enterreros,» Bucaramanga, 2012.

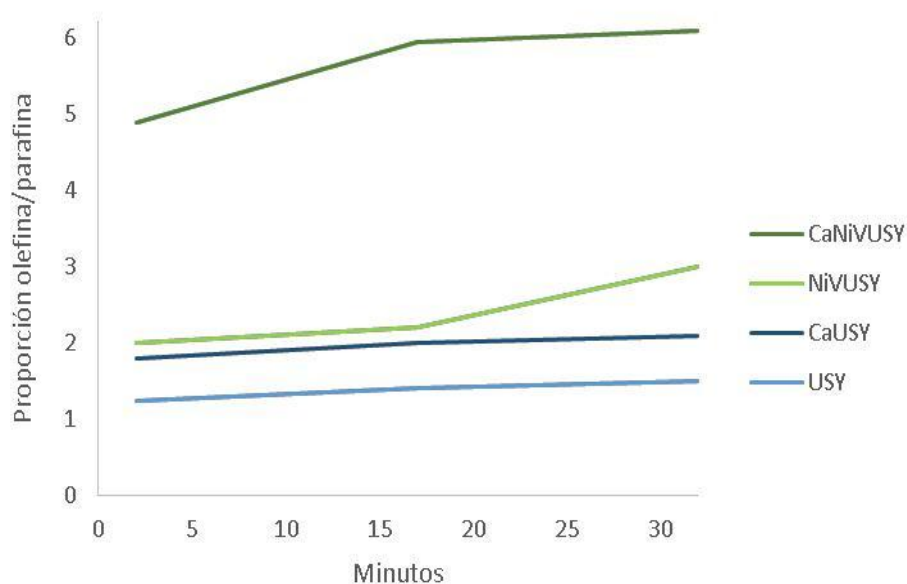
²⁶ G. DUGGAN, R. RECHTIEN Y L. ROBERTS, Multiple Corrosion Mechanisms in a Crude Distillation Overhead System,» de NACE-09332, Atlanta, 2009.

En la Figura 4 se muestra el daño causado por el ácido clorhídrico formado en uno de los platos superiores de una torre de destilación, problema que ha sido estudiado por diversas compañías, sin embargo, aún no se ha controlado eficazmente el problema. Lo dicho hasta el momento en esta sección, corresponde a los problemas asociados a la formación y depósitos de sales orgánicas de calcio en forma de naftenatos $(RCOO)_2Ca$, así mismo los daños causados en las torres de destilación por sales inorgánicas presentes como cloruros de calcio $CaCl_2$. Sin embargo, en los últimos años está siendo investigado el efecto de refinar crudos con estas características en otras unidades de proceso.

En las unidades atmosféricas y de vacío está siendo evaluado problemas por ensuciamiento y formación de coque en el precaliente y hornos. También, en los procesos catalíticos como HDT o FCC desactivan catalizadores costosos por depósitos sobre sitios activos en la superficie de éste. En el año 2008 se realizó un estudio para evaluar la influencia del calcio en la formación de coque en una zeolita USY. Aquí se determinó que este catalizador en presencia de calcio y de metales pesados como níquel y vanadio, aumentan hasta en un 25% la formación de olefinas tal como se observa en la Figura 5. Esta variación es explicada por la formación de coque, debido a que los sitios ácidos disponibles para la conversión de olefinas, son la principal razón del aumento de la formación del coque observado en la zeolita USY²⁷. Por esta razón, los rendimientos en la obtención de gasolinas y gas licuado de petróleo GLP se disminuyen notablemente.

²⁷ A. S. ESCOBAR, M. M. PEREIRA Y H. S. CERQUEIRA, Effect of iron and calcium over USY coke formation, *Applied Catalysis A: General*, vol. 339, pp. 61-67, 2008.

Figura 5. Aumento de la proporción de olefinas en una Zeolita USY en una unidad de craqueamiento catalítico FCC.



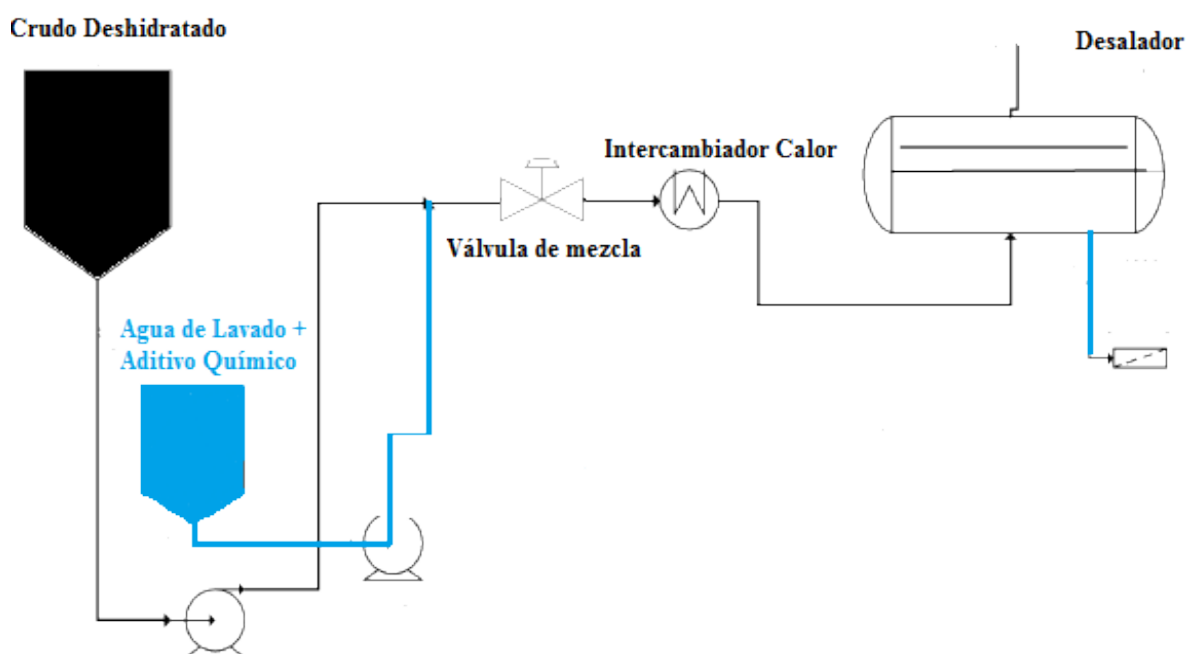
Fuente : Catalytic Cracking of Paraffins on Zeolite Catalysts for the Production of Light Olefins Catalyst in Petroleum Refining & Petrochemicals, Tokyo, 2010

3.5 TRATAMIENTO QUÍMICO PARA LA REMOCIÓN DE CALCIO EN CAMPOS DE PRODUCCIÓN

Ya conocidos los problemas asociados a crudos con alto contenido de calcio y su impacto para las empresas petroleras, a continuación, se resume el procedimiento usado en los campos para realizar tratamiento químico y de esta forma mitigar los daños causados. Cabe resaltar en este punto que en Colombia aún no hay implementado un programa de tratamiento químico para controlar este problema y el control se realiza de manera empírica y poco sistematizada. A nivel mundial si se han realizado diversos estudios, estos fueron reseñados y discutidos en el estado del arte de este documento.

A continuación, es presentado un breve resumen del tratamiento químico que se realiza en un campo de producción. Cuando el fluido es extraído del yacimiento, en la superficie hay dispuestos una serie de equipos para realizarle un tratamiento que permita cumplir con las especificaciones para venta. Una de estas especificaciones es el parámetro de porcentaje de agua, el cual debe ser inferior al 1% ²⁸ ²⁹. Lo anterior se logra en separadores de agua libre, separadores bifásicos, tanques de lavado, etc., ayudado de un programa de tratamiento químico y térmico que garantice la deshidratación del crudo.

Figura 6. Proceso de remoción de calcio, metales y sales en campos de producción petroleros



Luego de esto, es realizado el proceso de remoción de calcio y de metales en general, inmediatamente antes del proceso de desalado tal como se observa en la Figura 6. Aquí, el crudo ya deshidratado es acondicionado calentándolo a una

²⁸ F. MANNING, Oilfield Proccesing of Petroleum: Crude Oil, R. Thompson, Ed., Oklahoma: Pennwell Books, 1991, p. 114.

²⁹ W. JING, Experimental Study of Dehydration Effect of Crude Oil in Multi-Purpose, Advances in Petroleum Exploration and Development, vol. 8, n° 1, pp. 90-94, 2014.

temperatura de aproximadamente 100°C y bombeado por la tubería que conduce al desalador. Antes de ingresar el fluido al equipo, se le inyecta un aditivo soluble en el agua de lavado con la cual se van a solubilizar las sales de calcio presentes en el crudo. Esta cantidad de agua en campo debe ser del 5 al 10%³⁰ aproximadamente para disminuir los daños que se presentan en los equipos cuando se usan volúmenes mayores de agua. Para finalizar, en los desaladores electrostáticos es separado por la parte alta el crudo que será enviado a las unidades de refinación, y por la parte inferior el agua de proceso a la cual se le realiza un tratamiento dependiendo de las características fisicoquímicas necesarias para su para su disposición.

Es importante mencionar que el proceso de remoción de calcio debe ser químico, puesto que es una solución a bajo costo, que representan soluciones efectivas si se compara con los costos anuales por corrosión, incrustaciones, formación de depósitos, mantenimientos, etc. También, son de fácil acceso, es decir, en el mundo hay muchas empresas dedicadas a satisfacer las necesidades y especificaciones de los clientes. Para este estudio, el trabajo fue planteado en vista de dar soluciones con aditivos conocidos, puesto que importar algún aditivo para este fin significará un aumento considerable en el programa de tratamiento. Por último, la inyección de tratamiento químico no requiere de tecnologías adicionales, solo debe asegurarse el contacto entre el aditivo y el crudo en compañía de un buen manejo de las variables operacionales de proceso.

³⁰ E. CASTAÑO, Análisis y mejoramiento operacional del desalador D-53 de la topping U-250 ubicado en la gerencia de refinación de Barrancabermeja,» Bucaramanga, 2008.

4. ESTADO DEL ARTE

La siguiente revisión se dividió en tres secciones con el objetivo de clasificar los estudios por temas. En la sección 4.1 y 4.2 se exponen los trabajos referentes al conocimiento generado para entender la formación de las sales de calcio, y los problemas que éstas generan en distintas etapas de proceso. Y la sección 4.3 presenta algunos aditivos químicos propuestos en distintas partes del mundo para remover calcio en crudos problemáticos.

4.1 FORMACIÓN DE NAFTENATOS DE CALCIO EN EL PROCESO

En septiembre del año 1996, en el campo petrolero Heidrun sobre una plataforma continental en el mar noruego, operado por la empresa Statoil, fueron observados por primera vez los depósitos de naftenatos de calcio durante una parada de mantenimiento; para finales de 1997 se reconoció a estos depósitos como una amenaza constante contra la producción y contra la infraestructura operativa de la empresa. Statoil inició una extensa investigación con el propósito de comprender el problema y de esta forma mejorar los inhibidores de naftenato utilizados ³¹.

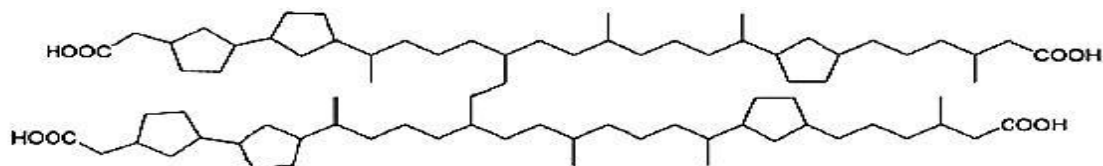
Durante los últimos diez años, los depósitos de naftenatos de calcio se han convertido en una constante preocupación para las empresas que procesan hidrocarburos. En principio, las investigaciones pretendieron caracterizar los ácidos nafténicos responsables de estos depósitos, pero se han llegado a identificar más de 1.600 ácidos nafténicos con distintas estructuras que presentan actividades superficiales diferentes³² ; además, los depósitos a estudiar se encuentran muy

³¹ J. VINDSTAD, Fighting naphthenate deposition at the Statoil-operated Heidrun field, Aberdeen UK, 2003.

³² T. D. BOUGHT, Characterization of a calcium naphthanate deposit: The arn acid discovery, American Chemical Society. vol. 49, nº 3, pp. 274-276, 2004.

contaminados por componentes químicos que interactúan con este ácido durante el procesamiento del hidrocarburo ³³, lo que impide su adecuada caracterización. A pesar de estas dificultades, en el año 2004 las empresas Statoil y Conocophillips en compañía del laboratorio noruego Ugelstad, utilizaron la combinación de Resonancia Magnética Nuclear (RMN 1D y 2D), Espectroscopía de Rotación (ROESY) y Espectroscopía Heteronuclear 3D (HSQC-TOCSY), para mostrar la estructura molecular de los ácidos tetraméricos responsables de la formación de los naftenatos de calcio (Figura 7). Estos ácidos tienen un peso molecular de aproximadamente 1280g/mol, con 4 grupos carboxílicos, 80 átomos de carbono y de 4 hasta 8 anillos aromáticos en su estructura; esta molécula fue nombrada como ácidos ARN por su descubridor. Este mismo año, se recuperaron depósitos de naftenatos de calcio en distintos sitios de producción que tenían masivas proporciones de hasta el 40% en peso ³⁴.

Figura 7. Primera molécula propuesta de los ácidos ARN.



Fuente: The chemistry of tetrameric acids in petroleum, Advances in colloid and interface science, 2014

Unos años después, se demostró que estos ácidos tetraméricos carecen de cromóforos químicos naturales para efectos de identificación, de ahí que se haga tedioso e insignificante utilizarlos para estudios científicos ³⁵. Por lo tanto, se han propuesto moléculas modelo para estudiar las propiedades de los ácidos ARN, la más estudiada ha sido una Benzofenona llamada BP-10, de aproximadamente

³³ H. MEDIAAS, The Discovery of High Molecular Weight Naphthenic Acids (ARN Acid) Responsible for Calcium Naphthenate Deposits, Aberdeen, 2005.

³⁴ Ø. Brandal, Isolation and Characterization of Naphthenic Acids from a Metal Naphthenate Deposit: Journal of dispersion science and technology, vol. 27, nº 3, pp. 295-305, 2006.

³⁵ STATOIL, The discovery of high molecular weight naphthenic acids responsible for calcium naphthenate deposits, Society of Petroleum Engineers SPE, Mayo 2005.

1.000g/mol, desarrollada por Nordgård y Sjöblomen en el año 2008. Desde entonces, a partir de esta molécula se han calculado los coeficientes de partición aparentes entre una fase orgánica y agua, disolviendo la molécula BP-10 en cloroformo a distintos pH y evaluando las concentraciones de las dos fases³⁶; asimismo, se ha medido la solubilidad de la BP-10 en presencia de calcio en un sistema de aceite/agua para determinar la influencia de los parámetros temperatura, concentración de calcio y pH.

4.2 FORMACIÓN DE CLORUROS DE CALCIO EN EL PROCESO

Por otra parte, diferentes investigaciones se han adelantado desde hace varias décadas para mitigar los daños corrosivos causados por la hidrólisis de cloruros de calcio, los cuales no alcanzan una remoción total en el proceso de desalado, llegando a refinación y formando ácido clorhídrico, sustancia extremadamente corrosiva cuando condensa en la parte alta de las columnas de destilación ³⁷.

En el año 2005, Eaton y colaboradores, patentaron un método para reducir la hidrólisis en hidrocarburos. Ellos usaron un aceite mineral con diversos contaminantes; temperaturas de 300 a 650°F; sales de calcio, magnesio y sodio en forma de suspensión estable. Para cada reacción utilizaron distintos inhibidores demostrando su eficacia para reducir la hidrólisis de los cloruros. Se cree que estos inhibidores son aplicables también para reducir la corrosión por ácido nafténico si se inyecta en la corriente que va del desalador al horno de calentamiento ³⁸.

³⁶ J. SJÖBLOM, Our current understanding of water-in-crude oil emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 100, pp. 399-473, 2003.

³⁷ J. GUTZEIT, Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion, *Corrosion*, nº 00031, 2000.

³⁸ P. Eaton, Method of reducing hydrolysis in hydrocarbon streams. Texas, USA Patente US6902662 B2, 07 06 2005.

En el año 2008, M. R. Gray y colaboradores, estudiaron la influencia del ácido nafténico en la hidrólisis de sales cloradas presentes en crudos pesados. Para tal fin, usaron como medio un aceite modelo (Paraflex) y un crudo pesado canadiense, adicionando las sales de calcio y magnesio como sales hidratadas y la de sodio en forma pura. El ácido nafténico fue adicionado en concentraciones de 0,08-7%wt que corresponden a un número de acidez total TAN entre 0,05-12mgKOH/g aceite. Los resultados mostraron una influencia insignificativa del nafténico en la hidrólisis del $MgCl_2$, con un factor de impacto de 0,27; contrario al factor de impacto de hasta 30 veces mostrado para el $CaCl_2$ y $NaCl$, a temperaturas entre 150 y 350°C ³⁹.

4.3 REMOCIÓN DE CALCIO UTILIZANDO TRATAMIENTO QUÍMICO

En el año 2002, Liu Cangang y colaboradores estudiaron la influencia del ácido acético en la inhibición química de la reacción de formación de naftenatos de calcio y su consecuente mejora en la eficiencia de remoción de calcio en un crudo de la empresa china SINOPEC. Básicamente, ellos realizaron una acidificación con el objetivo de reducir el pH e inhibir la formación de sales de calcio orgánicas, obteniendo porcentajes de remoción del 60%. El estudio concluyó que esta tecnología podría ser tenida en cuenta para una posterior aplicación industrial debido a su bajo costo en general ⁴⁰. Sin embargo, este ácido es muy corrosivo y se necesitan grandes volúmenes de solución, representando problemas significativos de almacenamiento y suministro.

En el año 2005 fue lanzada por la empresa Baker Hughes la tecnología Excalibur; el proceso 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 100ppm de

³⁹ M. R. Gray, Kinetics of hydrolysis of chloride salts in model crude oil, Petroleum Science and Technology, vol. 26, n° 16, pp. 1924-1933, 2008.

⁴⁰ L. CANGANG, Study on the Existence State of Calcium in Crude Oil and Its Removal, Petroleum processing and petrochemicals, vol. 33, n° 4, pp. 9-11, 2002.

calcio, y se evaluó en el crudo del campo africano Doba, mostrando eficiencias de remoción de hasta el 75%⁴¹.

En el año 2005, la empresa Sinopec desarrolló una tecnología de descalcificación de crudo altamente viscoso en el campo chino Karamay. Los porcentajes de eliminación de metales en el laboratorio fue bastante bueno, reduciendo el contenido de calcio en el crudo hasta aproximadamente 50ppm, con eficiencias de remoción de 87,5% hasta 90,1%. Asimismo, la corriente eléctrica del desalador se redujo en un 50%, lo que disminuyó el costo de operación del equipo y aumentó las eficiencias del proceso ⁴². Esta tecnología fue puesta a prueba en el mercado, pero no tuvo buenos rendimientos a escala industrial.

En este mismo año, se usaron crudos pesados de distintas partes del mundo para evaluar el rango del pH donde se presenta una mayor eficiencia de remoción de calcio. Para esto, la empresa Chevron USA desarrolló un aditivo a base de ácido acético y agua, junto con una solución alcalina para variar el pH y permitir su evaluación; ellos determinaron que es necesario asegurar que la solución extractora mantenga este parámetro en un rango de 3-5 para obtener porcentajes de remoción de calcio de 99%⁴³. La cantidad de agua utilizada para el lavado con el ácido en solución acuosa fue del 50%, es decir, una relación crudo/agua de 1, valor inviable para implementarse industrialmente debido a la cantidad de agua usada para alcanzar una remoción alta.

En el año 2010, una mezcla de crudo Duba en China, fue usada para evaluar el desempeño del aditivo HF-101 desarrollado por la compañía Dagand Petroleum Oilfield Chemicals. Los resultados en el laboratorio mostraron que al usar un

⁴¹ BAKER HUGHES, Successful strategies for processing High Calcium, High TAN crude oils, Hydrocarbon Asia, vol. 16, 2006.

⁴² L. LAILONG, Study and commercial application of decalcifying technology for crude oil, Petroleum Processing and Petrochemicals, vol. 36, pp. 39-43, 2005.

⁴³ D. L. KUEHNE, Method for removing calcium from crude oil». U.S. Patente 6,905,593, 2005.

porcentaje de agua de lavado del 5%, temperatura de 120°C, y una dosis de un rompedor de emulsión de 30µg/g se podían obtener remociones de calcio de hasta 91,43%. Se redujo considerablemente el contenido de sedimentos básicos, porcentaje de agua del crudo y contenido de sales. El HF-101 fue probado comercialmente, manteniendo su eficiencia y reduciendo cerca del 50% la corriente eléctrica⁴⁴. Los autores recomiendan realizar un estudio para ajustar adecuadamente las variables de operación y evaluar su factibilidad industrial, ya que el resultado de su investigación es bueno, pero es una solución costosa de implementar por la alta relación másica entre el aditivo y el contenido de calcio.

En el año 2013, fue patentado un método para reducir la formación de naftenatos de calcio, utilizando una fase acuosa con ácido cítrico a 100°C por un tiempo de 1 hora. El crudo usado contenía aproximadamente 100ppm de calcio, el cual era puesto en contacto para formar citrato de calcio secuestrado ⁴⁵. Aunque el estudio quedó en consideración para ser implementado a nivel industrial, el citrato de calcio presenta una muy baja solubilidad en el agua por lo cual sería necesario usar grandes volúmenes en campo, siendo esto desventajoso ambientalmente y para las plantas de tratamiento de agua residual.

Finalmente, también en el año 2013 fueron probados ácido glioxílico, ácido glicólico y ácido maleico, obteniendo porcentajes de remoción del 99,6, 79,3 y 83,6 respectivamente. Los experimentos fueron realizados sin control de pH, es decir a pHs menores a tres. Esto representa un riesgo considerable en caso de implementarse la metodología debido a problemas por corrosión severa en los equipos de tratamiento. También, el medio escogido para las reacciones es ideal, puesto que se mezcló el naftenato de calcio en tolueno ⁴⁶.

⁴⁴ Z. Y. Z. HUA, Study on the Comercial Application of HF-101 Decalcification Agent for Crude Oil,,Petroleum Processing and Petrochemicals, vol. 1, pp. 34-41, 2010.

⁴⁵ A. GOLIASZEWSKI, Method for removing calcium from crude oil. USA Patente 8633915 B2,2 2013.

⁴⁶ M. SUBRAMANIYAM, Additive and method for removal of calcium from crude oils containing calcium naphthenate». India Patente EP 2640809 A1, 25 09 2013.

5.HIPÓTESIS

Es posible evaluar y optimizar la remoción química del calcio presente en un crudo de oportunidad colombiano empleando aditivos de bajo costo y usando las condiciones de operación usadas en campo y adaptadas a escala laboratorio.

6.OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar y optimizar el desempeño de aditivos químicos para la remoción de calcio en un crudo de oportunidad colombiano empleando aditivos de costo bajo a las condiciones de operación de un campo de producción.

6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Seleccionar aditivos potenciales para la remoción de calcio en un crudo pesado colombiano usando la herramienta Expert Choice.
- b) Evaluar el desempeño de los aditivos seleccionados, mediante un barrido experimental de cada variable de operación característica del proceso.
- c) Proponer una relación entre las variables más influyentes para la eficiencia de remoción de calcio en el crudo pesado estudiado.

7.METODOLOGÍA

7.1 SELECCIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LOS ADITIVOS PARA REMOVER CALCIO EN CRUDO

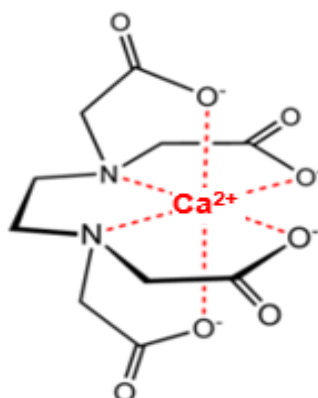
Con el fin de mitigar los problemas asociados a los crudos con alto contenido de calcio, se han realizado diversos estudios para retirarlo del proceso. La Tabla 1 muestra siete aditivos reportados en la literatura para remover calcio.

Tabla 1. Aditivos químicos reportados en la literatura potencialmente idóneos para remover calcio en un crudo colombiano.

ADITIVOS REPORTADOS						
Ácido Acético	Ácido Oxálico	Ácido Cítrico	EDTA	Ácido Fosfórico	Ácido Propiónico	NTA (Nitriloacético)

Estos aditivos al ser dosificados forman compuestos constituidos por un átomo o ion central que acepta pares de electrones (calcio), y un ligando, molécula con pares de electrones disponibles para donar al ion central. Las moléculas ligando de la Tabla 1, se denominan polidentados o agentes quelantes, debido a que poseen más de un átomo donador de pares de electrones. La unión de las moléculas (calcio-ligando), le brinda al complejo formado una estabilidad mayor dependiendo el pH de la solución en la que se encuentren. Así, a manera de ejemplo, se presenta en la Figura 8 el quelato formado por la combinación entre el catión del calcio y un ligando hexadentado proveniente del EDTA (ácido etilendiaminotetraacético).

Figura 8. Complejo formado por la combinación entre el calcio y el EDTA



Fuente: Adaptado de Wikipedia

Este complejo formado es bastante fuerte debido a que el EDTA enlaza al calcio con dos N (Nitrógeno) y cuatro O (Oxígeno), para un total de seis extremos funcionales. La eficiencia en la formación de los complejos para los aditivos reportados en la Tabla 1, depende de la estabilidad de los quelatos que forma cada uno de ellos con el calcio y del pH del medio ⁴⁷. Por esta razón, el pH es una de las variables escogidas para la evaluación de los aditivos en las pruebas experimentales de remoción de calcio en el crudo de estudio.

7.2 SELECCIÓN DE ADITIVOS USANDO EL PROGRAMA EXPERT CHOICE

Luego de establecer los aditivos utilizados en diferentes estudios para remover calcio en el crudo (Tabla 1), es necesario realizar un proceso de selección y escoger dos aditivos que sean idóneos para un panorama colombiano, es decir, que brinden soluciones con una buena relación costo/beneficio.

Dicho lo anterior, se empleó la técnica de decisión AHP (Proceso Analítico Jerárquico) para seleccionar los dos aditivos químicos. Esta técnica permite la resolución de problemas teniendo en cuenta distintos criterios tangibles o intangibles en el proceso de toma de decisiones. Los criterios escogidos para la

⁴⁷ C. MONTUENGA, Formación de complejos en química analítica, Alhambra, 1979.

evaluación de cada uno de los siete aditivos reportados en la literatura y expuestos anteriormente, son mostrados en la Tabla 2 en orden de importancia de izquierda a derecha.

Tabla 2. Criterios escogidos para la evaluación de los aditivos reportados en la literatura

CRITERIOS				
Costo	Solubilidad Sal formada	Estabilidad Sal formada	Estado Físico	Peligros

El costo debe ser el criterio más importante en la selección del aditivo, puesto que el estudio está planteado en aras de buscar soluciones económicas. Fueron buscados los datos de las solubilidades para las moléculas formadas (en orden según la Tabla 1, acetato de calcio, oxalato de calcio, citrato de calcio, EDTA calcio, fosfato de calcio, propanoato de calcio y NTA calcio), esto con el fin de comparar estos valores puesto que valores altos de solubilidad garantizan mejores porcentajes de remoción. Todos estos complejos mencionados son estables, eso quiere decir que el equilibrio se desplaza hacia su formación y no hacia los reactivos. Sin embargo, esta estabilidad depende del pH del medio, y de la cantidad de enlaces con que se atrape el calcio.

En menor importancia a los anteriores criterios mencionados, se incluyeron el estado físico y los peligros; para el primero se le asignó un número más alto a los aditivos que son comercializados en estado sólido, considerando que es menos costoso y más fácil transportar un aditivo químico en este estado hasta los campos de producción colombianos, los cuales, en un buen porcentaje se encuentran a distancias considerables; en cuanto a los peligros, fueron tomados los valores que aparecen en la norma NFPA 704 para manipulación segura de sustancias químicas, considerando mejores puntajes a aquellos aditivos que representan menos riesgo en el proceso de dosificación.

Estos datos cuantitativos y cualitativos para los criterios escogidos, son incorporados al programa Expert Choice. Los aditivos son evaluados uno frente a otro, estableciéndose un orden jerárquico según su importancia relativa, para luego asignar unos valores ponderados que son ingresados a una matriz de comparación por pares (MCP) para su desarrollo matemático ⁴⁸. Para finalizar, el programa muestra los resultados en forma porcentual para cada uno de los aditivos químicos seleccionados, y de aquí serán escogidos los dos que obtengan la mejor ponderación para evaluar sus eficiencias de remoción de calcio en la fase experimental.

7.3 VARIABLES ESCOGIDAS PARA LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES DE REMOCIÓN DE CALCIO EN CRUDO

En la sección anterior se utilizó el programa Expert Choice para seleccionar dos aditivos idóneos para ser usados en las pruebas experimentales, teniendo en cuenta criterios como el costo, solubilidad y estabilidad del producto formado, estado físico y los peligros. Antes de examinar la metodología usada en cada una de las pruebas experimentales, es necesario conocer las variables más influyentes en el proceso de remoción de calcio en un crudo de oportunidad. De los estudios reportados en la Tabla 1, y otras investigaciones presentadas en la sección 4 (Estado del Arte), se seleccionaron tres variables experimentales, las cuales tienen una mayor influencia en el porcentaje de remoción de calcio en un crudo (Ver Tabla 3).

Tabla 3. Variables seleccionadas para la evaluación de los aditivos en la remoción de calcio en un crudo

VARIABLES EXPERIMENTALES		
pH	Relación volumétrica agua/crudo	Relación Molar (aditivo/calcio)

⁴⁸ F. LLAMAZARES, Los métodos de decisión multicriterio y sus aplicaciones, Madrid, 2011

El pH de la solución extractora es una variable que influye significativamente en la estabilidad de los complejos que forman el calcio con los ligandos de cada uno de los aditivos seleccionados para las pruebas experimentales. Por esta razón, debe realizarse un barrido experimental a distintos niveles de pH de esta solución acuosa empleada para extraer el calcio en el crudo. Los valores para los niveles de pH evaluados, dependerán de la selección de los aditivos que proporcione el programa Expert Choice, ya que cada uno de ellos tiene un rango de pH para el cual forman complejos estables.

Otra de las variables mostrada en la Tabla 3 es la relación volumétrica agua /crudo usada para disolver el aditivo seleccionado. Se realizaron algunas pruebas preliminares para conocer la cantidad de agua mínima necesaria, que permita garantizar una adecuada separación de la fase acuosa del crudo. Lo anterior con el propósito de obtener la muestra de agua para análisis de calcio y calcular el porcentaje de remoción. Para relaciones volumétricas menores a 10%, no fue posible separar el agua del crudo usado en la reacción, por esta razón, los niveles seleccionados de agua para la evaluación del aditivo, varían desde 10% hasta un 200% de agua respecto a la cantidad de crudo utilizado en la prueba.

Por último, es importante conocer la relación molar óptima entre la concentración del aditivo y la concentración de calcio que permita obtener mejores rendimientos de remoción. Para tal fin, se realizará una evaluación usando la cantidad estequiométrica necesaria, es decir una relación molar 1:1, y también dosificando los aditivos a dos, cinco y diez veces su exceso.

7.4 BARRIDOS EXPERIMENTALES CON LOS ADITIVOS SELECCIONADOS POR EXPERT CHOICE

Después de definir las variables experimentales a evaluar en este trabajo, a continuación, se plantea en la Tabla 4 el orden de los experimentos a realizarse para cada uno de los dos aditivos seleccionados.

Tabla 4. Barridos experimentales propuestos para evaluar el porcentaje de remoción de los dos aditivos seleccionados por el programa Expert Choice

#Experimento	pH	% de Agua	Relación Molar [aditivo/Ca]
1	Nivel bajo	10%	1:1
2	-	10%	1:1
3	-	10%	1:1
4	-	10%	1:1
5	-	10%	1:1
6	-	10%	1:1
7	Nivel alto	10%	1:1
8	Óptimo Exp 1-7	10%	1:1
9	Óptimo Exp 1-7	10%	1:1
10	Óptimo Exp 1-7	50%	1:1
11	Óptimo Exp 1-7	100%	1:1
12	Óptimo Exp 1-7	200%	1:1
13	Óptimo Exp 1-7	Óptimo Exp 8-12	1:1
14	Óptimo Exp 1-7	Óptimo Exp 8-12	2:1
15	Óptimo Exp 1-7	Óptimo Exp 8-12	5:1
16	Óptimo Exp 1-7	Óptimo Exp 8-12	10:1

Los barridos experimentales mostrados en la Tabla 4, se realizaron moviendo un factor a la vez, es decir, variando los niveles de cada uno de los factores y manteniendo constante las otras dos. Como se dijo anteriormente, los valores de los niveles de pH dependen de los resultados para los aditivos seleccionados por el programa Expert Choice, por esta razón, en esta tabla no aparecen los valores del

rango del pH en las pruebas de la 1 a la 7. Estos siete experimentos se realizaron manteniendo constante el porcentaje de agua en un 10% y usando la relación estequiométrica molar aditivo/calcio de 1:1.

De los resultados obtenidos anteriormente, será escogido el pH óptimo al cual hay un mayor porcentaje de remoción de calcio en el crudo. En los experimentos del 8 al 12, será variado el porcentaje de agua usado para la remoción, manteniendo constante el pH óptimo calculado en el primer barrido, y a una relación molar estequiométrica aditivo/calcio de 1:1. Finalmente, en los experimentos del 13 al 16, manteniendo como constante los valores óptimos para el pH y el volumen de agua, será evaluada la influencia de la relación molar desde la cantidad estequiométrica 1:1 hasta 10 veces un exceso para la concentración del aditivo seleccionado.

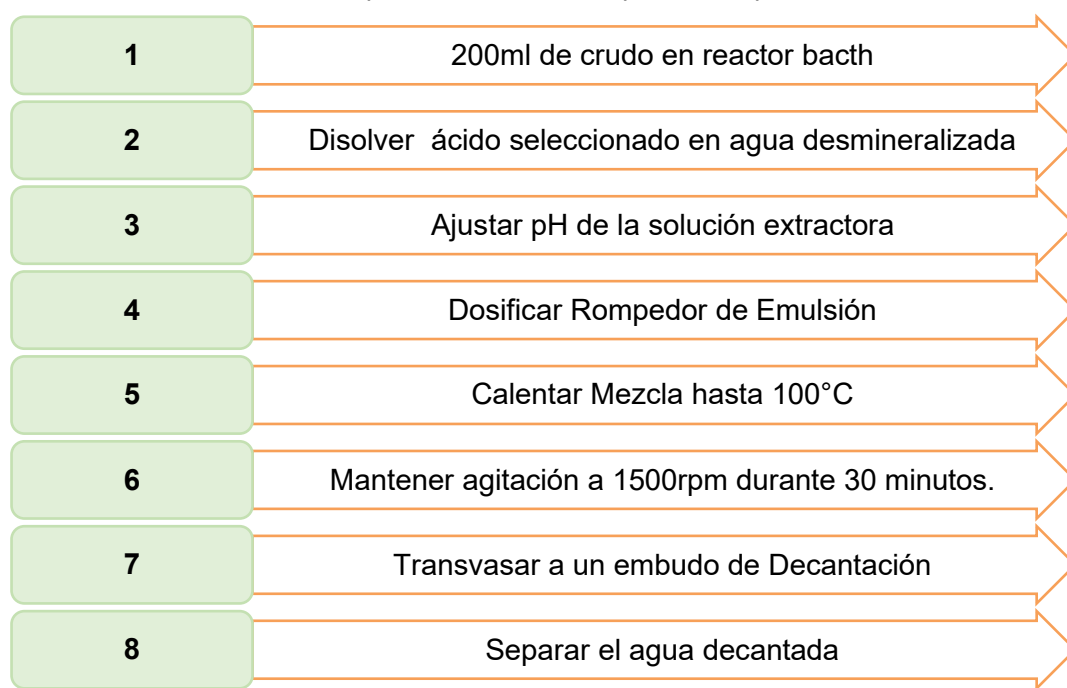
Es importante mencionar que esta metodología para los barridos experimentales, será realizada de la misma forma para los dos aditivos seleccionados por el programa Expert Choice. Hay que mencionar además que estos resultados proporcionan una tendencia de la remoción de calcio para las tres variables estudiadas y permiten acotar el rango de sus niveles, sin embargo, no cuantifican la interacción que existe entre éstas. De manera que es necesario plantear un diseño experimental para cumplir con este propósito. Al finalizar la metodología propuesta, se detalla el tipo de diseño experimental escogido.

7.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA CADA UNA DE LAS PRUEBAS DE REMOCIÓN DE CALCIO

Todos los barridos propuestos arriba fueron realizados a escala laboratorio siguiendo una secuencia experimental. Ésta fue definida teniendo en cuenta estudios similares, además de las condiciones de proceso reales a nivel industrial. Para ser más específico, el tratamiento químico en esta etapa, está dado por una deshidratación previa del crudo a tratar, luego se le inyecta un volumen de agua

para solubilizar las sales contenidas en el hidrocarburo. Después, la mezcla es bombeada al desalador, en donde es mantenida a una temperatura cercana o un poco superior a 100°C y un tiempo de residencia en el equipo (no mayor a dos horas). Todo lo anterior tiene como objetivo formar dos fases bien definidas, una oleosa y una acuosa, la primera sale por el tope del desalador y la segunda se retira por el fondo hacia el sistema de tratamiento de agua residual del proceso. Con el fin de simular lo anteriormente expuesto, se presenta en la Figura 9 la secuencia planteada para cada una de las pruebas experimentales.

Figura 9. Secuencia desarrollada para cada una de las pruebas experimentales



Las reacciones se efectuaron en un reactor batch de vidrio pyrex (Figura 10a). De la Figura 9, para el paso 2 es preparada la solución extractora, mezclando el aditivo seleccionado con agua desmineralizada. En el paso 3, es ajustado el pH utilizando hidróxido de amonio para subir el pH y ácido clorhídrico para bajarlo [56] dependiendo del valor al cual se desea realizar la evaluación. Estas mediciones de pH se realizaron usando un multiparámetro de Hanna Instruments (Figura 10b).

Figura 10. Descripción de los equipos usados en el desarrollo experimental.

a) Reactor Pirex



b) Multiparámetros



c) Placa de calentamiento



d) Embudo de decantación



Para el siguiente paso, fue necesario realizar una prueba de botellas para conocer la dosis óptima de un rompedor de emulsión directo, esto para garantizar una buena separación de la fase acuosa del crudo. Esta prueba es realizada en los campos con el objetivo de optimizar la dosificación necesaria para un crudo específico. En la sección resultados de este documento, se muestra el valor de la concentración del rompedor comercial usado en este estudio.

El acondicionamiento de la muestra consiste básicamente en calentar la mezcla con el propósito de disminuir la viscosidad de ésta y de esta forma facilitar la difusión de la solución extractora en el crudo como se muestra en el paso 5 de la Figura 9. Para tal fin se utilizó una placa de calentamiento con agitación marca IKA basics (Figura 10c), en la cual se mantuvo una agitación continua de 1.500rpm a 100°C. Para finalizar, los pasos 7 y 8 consistieron en el transvase a un embudo de decantación con llave (Figura 10d) y la posterior separación del agua de lavado.

7.6 CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO USADO EN LA FASE EXPERIMENTAL

Todas las pruebas experimentales fueron realizadas utilizando el mismo crudo de estudio. Las características de este fluido son presentadas en la Tabla 5.

Tabla 5. Características del crudo utilizado en las pruebas experimentales

Características del crudo seleccionado	
API (60°F)	12,3
Densidad a 15°C (g/cc)	0,9833
%BSW	0,5
Acidez (mg KOH/g)	6,72

Las características mostradas en la Tabla 5 para el crudo proporcionado por la empresa ECOPETROL S.A y perteneciente a la cuenca petrolífera del magdalena medio, muestran que éste es un hidrocarburo pesado ya que tiene un valor API de 12,3. También se observa que el crudo tiene poca cantidad de agua (%BSW) de 0,5, es decir, el fluido ya ha sido deshidratado y está listo para el proceso de desalado y eliminación de metales e impurezas como el calcio antes del proceso de refinación. Así mismo, un valor alto de su acidez y un alto contenido de calcio, infieren una posible formación de sales orgánicas de calcio en forma de naftenatos, debido a que en este tipo de crudos los ácidos carboxílicos presentes, reaccionan con el calcio formando este tipo de moléculas. En la siguiente sección se presenta la caracterización realizada para calcular la concentración de calcio inicial de este fluido. Por todo lo anterior expuesto, el crudo seleccionado para el estudio representa un medio idóneo para los objetivos de esta investigación.

7.7 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN EL CRUDO

Entre las características fisicoquímicas presentadas arriba en la Tabla 5, no aparece la concentración de calcio inicial para este crudo. Por esta razón, fue necesario determinarla, y de esta forma calcular los porcentajes de remoción de calcio para cada experimento después de realizar el lavado con cada uno de los aditivos seleccionados. Para caracterizar la cantidad de calcio en un medio viscoso como lo es un crudo, es necesario realizar una preparación de la muestra de tal forma que sea posible transferir por completo los analitos en solución para que puedan ser analizados en forma líquida mediante alguna técnica analítica. Para tal fin, se realizó una digestión ácida al crudo en los laboratorios del grupo de investigación en minerales, biohidrometalurgia, y medio ambiente GIMBA de la Universidad Industrial de Santander UIS, siguiendo el procedimiento experimental de la norma COVENIN 2044-83⁴⁹ mostrado en la Tabla 6. Estas fotos muestran en orden la secuencia empleada para la preparación del crudo usado en este estudio.

Después de la disolución de las cenizas en distintos ácidos (Ver Tabla 6), la muestra es aforada y caracterizada utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica, técnica capaz de determinar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución. La caracterización del calcio contenido en esta muestra preparada, fue realizada en el equipo de absorción atómica del laboratorio del grupo de investigación en minerales, biohidrometalurgia, y medio ambiente GIMBA de la Universidad Industrial de Santander UIS (Figura 11).

⁴⁹ NORMA COVENIN 2044-83, Determinación de Metales por Espectrofotometría de Absorción Atómica en Crudos y Productos Afines, Caracas, 1983.

Tabla 6.Preparación de la muestra de crudo usando una digestión ácida.

10g de Crudo en un Crisol	Calentar hasta combustión completa	Enfriar y agregar ácido nítrico al 65%
		
Calcinar en mufla a 600°C por 2h	Disolver cenizas en 0,5mL de HNO ₃ , 0,2mL de H ₂ SO ₄ y 0,2 de HCl	
		

Fuente: Norma Covenin 2044-83

Figura 11.Equipo de Absorción Atómica laboratorio Gimba Universidad Industrial de Santander



Para la calibración de este equipo, se realizaron mediciones a cinco muestras estandarizadas de calcio, con concentraciones de 2,5, 2, 1,5, 1, 0,5 ppm (mg/L), ajustadas por el equipo mediante una regresión lineal según su absorbancia.

La concentración de calcio inicial obtenida de la anterior actividad fue de 300,63ppm. Este valor fue empleado en el cálculo de cada una de las remociones de las pruebas experimentales. Algunas caracterizaciones realizadas años anteriores en los laboratorios del Instituto Colombiano de Petróleo ICP, muestran resultados para la concentración de calcio cercanos a 300,63 ppm. Además, estas caracterizaciones realizadas ratifican que el crudo empleado en este estudio representa para la empresa ECOPETROL S.A un reto grande en cuánto a tratamiento y generación de valor agregado, puesto que posee las características de un crudo de difícil tratamiento.

7.8 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN EL AGUA

Obtenido el valor para la concentración inicial de calcio en el crudo usado, ahora es importante para cada experimento después de realizar el lavado con el aditivo, separar esta agua y caracterizar la cantidad de calcio presente, y de esta forma conocer el porcentaje de remoción logrado. De la misma forma que en la sección anterior, la caracterización del contenido de calcio presente en el agua, se efectuó mediante la técnica de absorción atómica en el equipo del laboratorio del grupo de investigación en minerales, biohidrometalurgia, y medio ambiente GIMBA de la Universidad Industrial de Santander UIS

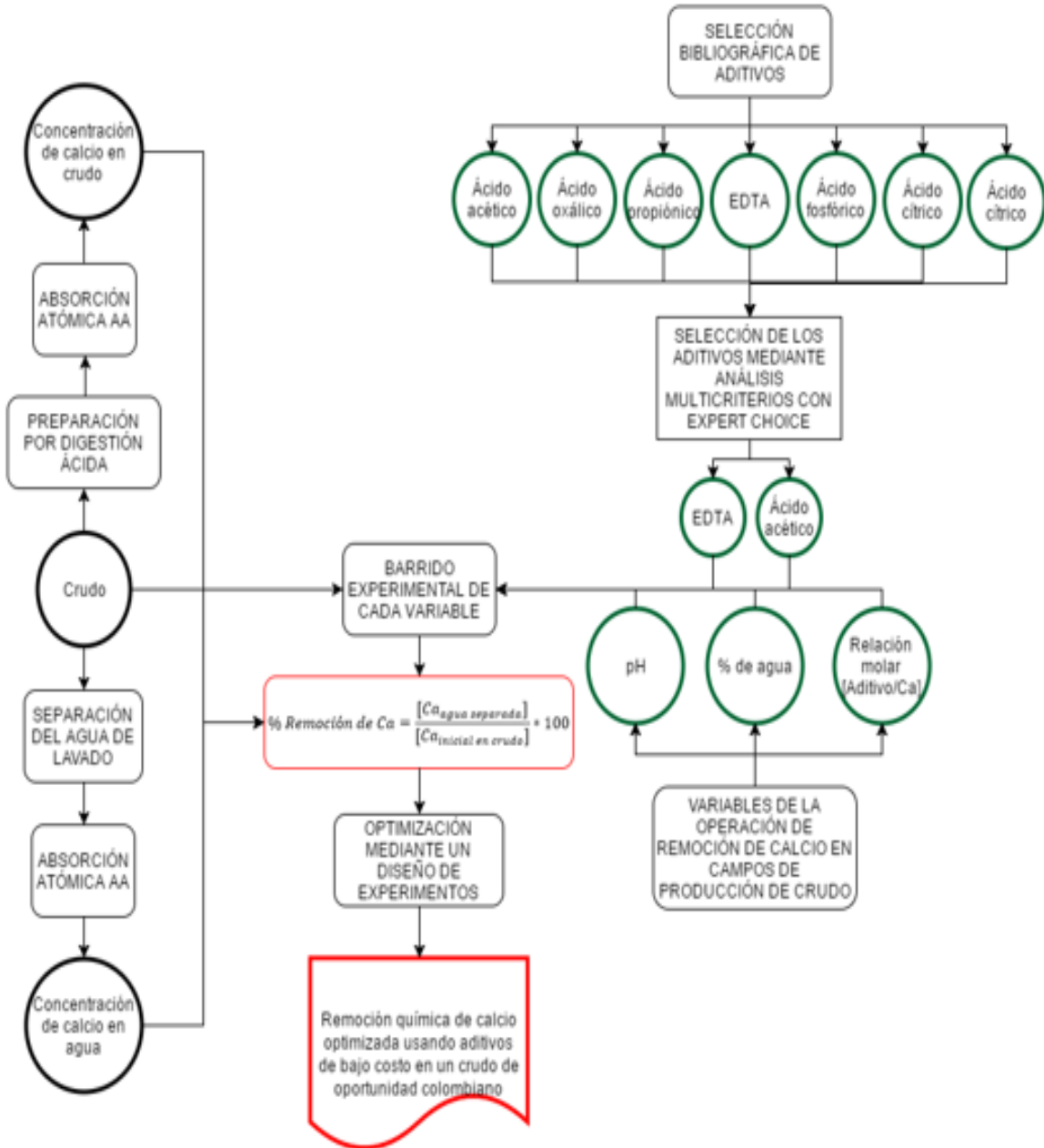
7.9 DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE CALCIO

Los resultados experimentales propuestos en la sección 7.4 no permiten optimizar el proceso de remoción de calcio, pero sí proporcionan una región de operabilidad más confiable y menos amplia para el pH, el porcentaje de agua de lavado y la relación molar aditivo/calcio, así como también una tendencia en el proceso.

El diseño creado debe ser propuesto con el objetivo de analizar la interacción entre estas tres variables. Los porcentajes de remoción hallados en los barridos experimentales de la sección 7.4, fueron analizados en la sección de los resultados para la creación del diseño de experimentos. Se propuso un análisis estadístico incluyendo análisis de varianza, diagrama de Pareto, análisis de interacción entre las variables, todos estos con ayuda del paquete de Statgraphics Centurion. Como producto final de esta optimización realizada al proceso de remoción de calcio, se muestra en los resultados un modelo empírico que predice el porcentaje de remoción de calcio en el crudo en función de las variables significativas de proceso.

En definitiva, la Figura 12 presenta una síntesis de la metodología propuesta para cumplir con los objetivos propuestos. Aquí observamos que fueron escogidos dos aditivos de siete potencialmente idóneos para un panorama colombiano, usando el programa de decisión multicriterio Expert Choice. Las variables seleccionadas para la fase experimental fueron el pH, el porcentaje de agua y la relación molar aditivo calcio. Para cada aditivo, se desarrolló un barrido experimental moviendo un factor a la vez con el objetivo de obtener las tendencias en el proceso de remoción. La determinación de calcio tanto en el crudo como en el agua fue realizada por espectroscopía de absorción atómica. Por último, se propuso un diseño de experimentos para conocer la interacción entre las variables propuestas y de esta forma determinar un modelo empírico usando aditivos de bajo costo.

Figura 12. Resumen de la metodología empleada en el proceso de optimización de la remoción de calcio en un crudo de oportunidad



8. RESULTADOS Y ANÁLISIS

8.1 SELECCIÓN DEL ADITIVO QUÍMICO USANDO EXPERT CHOICE

Para seleccionar el aditivo idóneo para desarrollar las pruebas experimentales, fue propuesto un análisis multicriterio basado en la metodología AHP establecida por Saaty ⁵⁰ Estos criterios establecidos fueron el costo, la solubilidad y estabilidad de la molécula formada al reaccionar el aditivo químico con el calcio presente en el crudo, el estado físico y los peligros que representa su manipulación. La Tabla 7 muestra los valores cualitativos y cuantitativos de estos criterios para cada uno de los aditivos propuestos en la metodología. Como se ha recalcado en el documento, este trabajo está enfocado en buscar soluciones a bajo costo con buenas eficiencias de remoción.

De modo que al observar los costos en la Tabla 7, hay una diferencia importante entre los precios del ácido cítrico y el ácido nitriloacético NTA respecto a los demás, a pesar de haber sido empleados estos dos aditivos en estudios para remover calcio, para un panorama colombiano puede resultar desventajoso en términos de costo. La solubilidad de la molécula formada por los aditivos con el calcio, es un criterio importante en la selección de la mejor alternativa. Estas solubilidades para el fosfato de calcio y el oxalato de calcio, son muy bajas como se aprecia en la Tabla 7. Lo anterior infiere que la solución extractora que contiene estos aditivos, necesariamente debe tener un volumen de agua muy alto para solubilizar el calcio presente en el crudo, siendo esto un criterio importante considerando que la alimentación de agua a los desaladores debe ser baja.

⁵⁰ SAATY, T. Decision making with the analytic hierarchy process, Int.J.Services Sciences, vol. 01, nº 01, 2008.

Tabla 7. Valores cualitativos y cuantitativos de los criterios escogidos para la selección de los aditivos extractores de calcio

Disolvente químico	CRITERIOS DE SELECCIÓN						
	Precio ⁵¹	Solubilidad sal formada [g/ml] ⁵²	Estabilidad sal formada ⁵³	Estado físico	Peligros ⁴		
					Salud	Inflamabilidad	Inestabilidad
Ácido Acético	8.000 COP/gal	Acetato de Calcio = 0,4	Estable	Líquido	2	3	0
EDTA Disódico	9.000 COP/kg	EDTA Calcium disódico = 0,48	Altamente estable	Sólido	1	1	0
Ácido Cítrico Anhidrido	23.000 COP/kg	Citrato de Calcio = 0,95	Estable	Sólido	2	1	0
Ácido Propiónico	12.800 COP/kg	Propanoato de calcio = 0,5	Estable	Sólido	3	2	0
Ácido Fosfórico	19.000 COP/gal	Fosfato de Calcio = 0,00075	Estable	Líquido	3	0	0
Ácido Oxálico	12.000 COP/kg	Oxalato de Calcio = 0,00067	Estable	Sólido	3	1	0
Ácido Nitrilotriacético NTA	250.000 COP/kg	No registra, solubilidad parecida al EDTA ³	Altamente estable	Sólido	1	1	0

⁵¹ Cotizaciones industriales (KasaLab)

⁵² Fichas de seguridad de las sales formadas

⁵³ Pictograma NFPA disolvente química

La siguiente columna de la Tabla 7, presenta un dato cualitativo de estabilidad para cada uno de los aditivos. Conviene mencionar que los siete aditivos son estables, es decir, forman complejos solubles en agua. Sin embargo, se asignó la cualidad de altamente estable al EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), y al NTA (ácido nitriloacético), en vista de que el primero es un ligando hexadentado (Ver Figura 7) y el segundo es tetradentado, por consiguiente, poseen en su estructura más formas de quelar el calcio.

Como se mencionó, la estabilidad de la molécula formada es dependiente tanto del pH como de estos enlaces disponibles para atrapar el calcio. Para el criterio de estado físico mostrado en la Tabla 7, considerando que nuestro país presenta problemas de infraestructura vial y una geografía muy diversa, resulta más económico transportar químicos en estado sólido. Por consiguiente, los aditivos que se comercializan en este estado fueron mejor ponderados respecto a los demás. Por último, los peligros fueron comparados teniendo en cuenta la norma NFPA 704. También, se observa que aditivos como el EDTA y el NTA representan un riesgo menor de manipulación y de transporte respecto al resto. Según la norma, aditivos como el ácido fosfórico, propiónico y el oxálico son extremadamente peligrosos para la salud (clasificación 3), mientras que el EDTA y el NTA son moderadamente peligrosos (clasificación 1). Así mismo, ácidos como el acético y el propiónico presentan temperaturas de inflamabilidad menores a los de los demás aditivos, representando esto un problema para su almacenamiento y transporte. Estos datos cuantitativos y cualitativos para los criterios escogidos, son incorporados al programa Expert Choice. Los aditivos son evaluados uno frente a otro, estableciéndose un orden jerárquico según su importancia relativa, para luego asignar unos valores ponderados que son ingresados a una matriz de comparación por pares (MCP) para su desarrollo matemático ⁵⁴. Para finalizar, el programa muestra los resultados en forma porcentual para cada uno de los aditivos químicos

⁵⁴ T. SAATY, Decision making with the analytic hierarchy process, Int.J.Services Sciences, vol. 01, nº 01, 2008.

seleccionados, y de aquí serán escogidos los dos que obtengan la mejor ponderación para evaluar sus eficiencias de remoción de calcio en la fase experimental. Estos datos reportados en la Tabla 7 son introducidos en forma de matrices teniendo en cuenta la escala relativa de la Tabla 8, con el objetivo de realizarse una comparación subjetiva y así facilitar la evaluación realizada por el programa Expert Choice.

Tabla 8. Escala Numérica para matrices de Expert Choice

Escala numérica	Significado	Explicación
1	Igual importancia	El atributo ubicado en la fila (i) es de igual importancia que el atributo ubicado en la columna (j)
3	Moderadamente importante	El atributo ubicado en la fila (i) es moderadamente importante en relación con el que está en la columna (j)
5	Fuertemente importante	El atributo ubicado en la fila (i) es fuertemente importante con relación al que está en la columna (j)
7	Muy fuertemente importante	El atributo ubicado en la fila (i) es muy fuertemente importante con relación al que está en la columna (j)
9	Extremadamente importante	El atributo ubicado en la fila (i) es extremadamente importante con relación al que está en la columna (j)
2, 4, 6, 8	Valores intermedios	

Fuente: Desarrollo de un algoritmo para decisión multicriterio, Universidad Politécnica de Madrid.

Para explicar el funcionamiento de la escala relativa de comparación mostrada en la Tabla 8, se muestra el resultado para la matriz evaluada al comparar la solubilidad de cada uno de los aditivos (Tabla 9). Los demás resultados para cada uno de los criterios se muestran en los anexos del documento.

La Tabla 9 muestra la manera como son comparados cada uno de los aditivos de a pares, es decir, los de la columna frente a los de la fila. Los números que aparecen en cada comparación entre estos, corresponden a la escala numérica asignada en la Tabla 8.

Tabla 9. Matriz de comparación por pares (Solubilidad Sal formada)

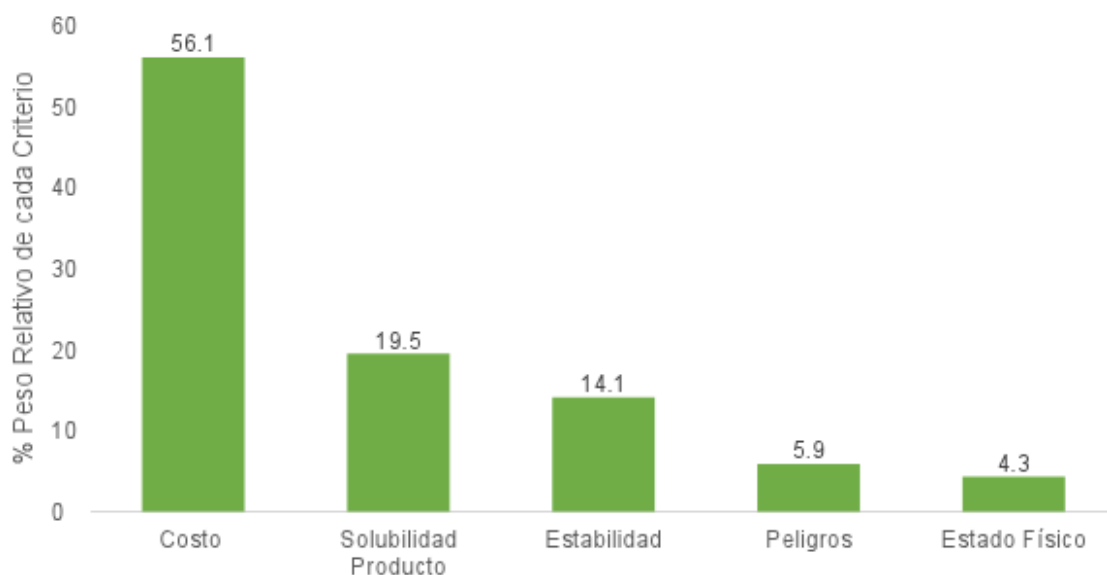
	Ácido Acético	EDTA	Ácido Cítrico	Ácido Fosfórico	Ácido Propiónico	Ácido Oxálico	NTA
Ácido Acético		2	3	7	2	7	2
EDTA			3	8	1	8	1
Ácido Cítrico				5	3	5	3
Ácido Fosfórico					7	1	7
Ácido Propiónico						6	2
Ácido Oxálico							7
NTA							

A manera de ejemplo, en la Tabla 9 la comparación para la solubilidad entre el ácido acético ubicado en la columna frente al ácido oxálico ubicado en la fila de aditivos, muestra el número 7, lo cual quiere decir según la Tabla 8 que, para el criterio de solubilidad, el ácido acético es fuertemente más importante respecto al valor del ácido oxálico. Al revisar los datos de entrada reportados en la Tabla 7, se observa

que la molécula formada por el ácido acético (acetato de calcio), presenta un valor de solubilidad mucho mayor al de la molécula formada por el ácido oxálico (oxalato de calcio). Hay que resaltar que en la Tabla 9 los números en color negro favorecen al criterio ubicado en la columna, mientras que los de color rojo favorecen a los aditivos de la fila. Así mismo, los colores oscuros para los aditivos en la columna, indican una mayor preferencia respecto al criterio evaluado.

Dicho lo anterior, luego el programa Expert Choice realiza este mismo procedimiento para el restante de los criterios y va creando vectores para cada uno, esto con el objetivo de calcular el peso relativo de cada uno de ellos y de esta forma cuantificar el peso relativo de cada uno de ellos como se aprecia en la Figura 13.

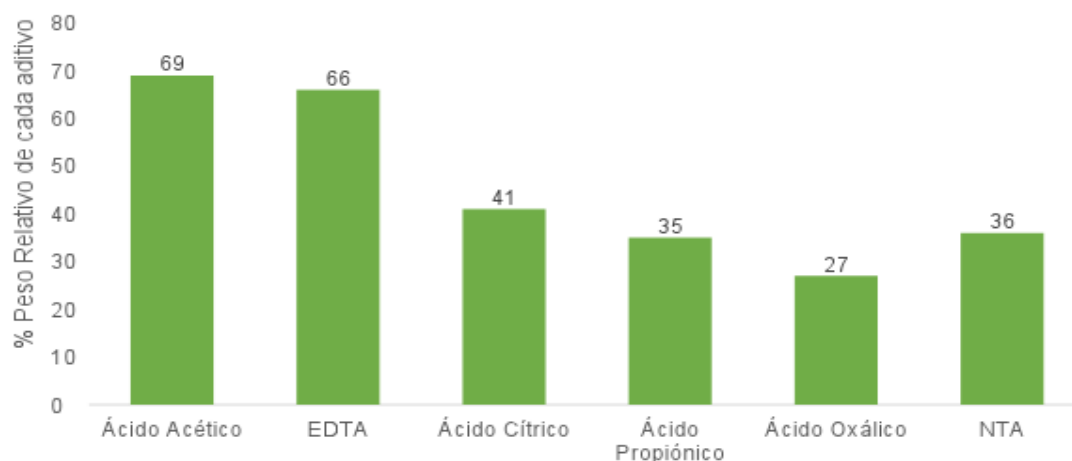
Figura 13. Peso relativo de cada criterio en la selección del mejor aditivo en la remoción de calcio



En la Figura 14 se muestran los resultados del porcentaje de peso relativo para cada uno de los criterios evaluados. Aquí se visualiza que el criterio más relevante para la selección del aditivo es el costo y la solubilidad. La matriz evaluada en la Tabla 9 mostró una razón de consistencia en los resultados del 6%, lo cual significa que esta matriz global de los criterios es aceptable para estudios subjetivos.

La evaluación de las matrices le asigna un peso de 56,1% al costo, eso quiere decir que, por encima de los demás criterios, el precio de los aditivos representa el factor más importante en la decisión de las mejores alternativas para realizar la evaluación experimental. Dado el caso de ser usados aditivos costosos como el ácido nitriloacético NTA, el costo total del tratamiento químico se incrementa aproximadamente hasta en 3 veces comparándolo con el de EDTA, puesto que el precio por Kilogramo del primero es 25.000COP mientras que el del segundo es 9.000COP. Establecido el nivel de prioridad de cada criterio, el programa realiza la operación matemática entre todos los vectores ingresados al programa explicados anteriormente, y como resultado define los aditivos idóneos para esta investigación adaptados a un panorama colombiano.

Figura 14. Peso relativo de los aditivos evaluados para remoción de calcio



En la Figura 14 se puede constatar que los aditivos idóneos son el *ácido acético* y el *EDTA* con un peso relativo de 69 y 66% respectivamente. Los costos y la solubilidad de estos dos aditivos proporcionaron un mayor impacto respecto a los otros criterios para la selección, puesto que son productos de bajo costo y las moléculas formadas de acetato de calcio y EDTA calcio, poseen una buena solubilidad en agua. Los demás aditivos representan una buena alternativa debido a que todos son agentes quelantes, es decir, moléculas que actúan como ligando para entrelazar el calcio presente en el crudo, sin embargo, factores como baja

solubilidad en agua, precios comerciales más elevados y mayor riesgo de manipulación, influyeron en la toma de la decisión por parte del programa. Estos resultados confirman que esta investigación representa un problema de costo-beneficio en aras de implementar un programa de tratamiento químico en un campo de producción colombiano. Por todo lo anterior expuesto, se usaron en la fase experimental ácido acético y EDTA para remover calcio en el crudo seleccionado para el estudio.

8.2 OPTIMIZACIÓN DE LA DOSIS DEL ROMPEDOR DE EMULSIÓN

Antes de iniciar con los barridos experimentales para cada una de las variables propuestas, es importante definir la concentración de rompedor de emulsión dosificado en cada una de los experimentos. Un programa de optimización para la dosis de un rompedor de emulsión en campo, incluye pruebas desde 0ppm hasta 1.000ppm de su concentración. Para tal fin, se realizaron ensayos por el método de la centrifuga siguiendo la norma técnica ASTM D 96-88⁵⁵. En síntesis, la norma incluye un calentamiento del crudo a 60°C, una dosificación del rompedor a una determinada concentración, agitación manual de la muestra y luego un centrifugado a 5.000rpm por 5 minutos. Después de esto, se realiza una inspección visual del agua decantada con el objetivo de seleccionar la dosis adecuada que permita deshidratar el crudo estudiado.

Fueron dosificadas concentraciones de rompedor de emulsión a 0, 50, 100, 200, 500 y 1.000 ppm. En la Figura 15 se observa que es necesario utilizar en las pruebas experimentales una determinada dosificación de rompedor de emulsión, ya que para esta prueba no se agregó rompedor y por esto no fue posible obtener dos fases diferenciables, esto debido a que el agua se encuentra presente en el crudo en forma de emulsión. Es importante recordar en este punto que es necesario obtener

⁵⁵ ASTM International, Standard test method for water and sediment in crude oil by centrifuge method, 1998.

una interfase definida crudo-agua con el objetivo de separar el agua para caracterizar la concentración de calcio.

Figura 15. Muestra de crudo sin dosificación de rompedor de emulsión.



Las Figuras 16a y 16b muestran el resultado de la prueba de dosificación a 50ppm y 100ppm respectivamente.

Figura 16. Muestra de crudo con dosificación de rompedor de emulsión a distintas concentraciones
a)50 ppm b)100 ppm c)200 ppm d) 500 ppm e)1000 ppm



En la Figura 16a se observa que el rompedor de emulsión concentrado a 50ppm empieza a hacer efecto, prueba de esto los precipitados que se forman posiblemente de sólidos o sedimentos característicos de un crudo pesado. A 100ppm, se visualiza una interfase mejor definida respecto a la de la obtenida a 50ppm, sin embargo, la calidad del agua separada a esta concentración no es muy buena. Es importante resaltar que uno de los indicadores de la eficacia de un rompedor de emulsión directo es la calidad visual del agua separada después de la prueba de dosificación

La prueba realizada a 200ppm es mostrada en la Figura 16c. A esta concentración, se observa una buena definición de la interfase crudo-agua, además de una buena calidad visual del agua separada después de la centrifugación de la muestra. Es necesario realizar una repetición como mínimo de cada ensayo de dosificación para el análisis del resultado. Por esta razón, estas pruebas fueron realizadas por repetido para disminuir el error experimental.

De la misma forma, se realizaron ensayos de dosificación de rompedor de emulsión a 500ppm y 1.000ppm mostradas en las Figuras 16d y 18d. En estas se observa que el agua separada presenta un color más lechoso, típico de sobretratamientos o dosis en exceso con rompedores de emulsión directo. Esta situación es muy común en los campos de producción petroleros para los cuales no se optimiza el consumo de los aditivos inyectados en el proceso, en la mayoría de los casos sobre dosificándose y como consecuencia se presentan problemas para el tratamiento del agua separada en el proceso. También, a dosis muy altas como 1.000 ppm, se favorece la precipitación de sólidos y sedimentos como se visualiza en la Figura 16e.

En la práctica industrial, para un programa de optimización de un rompedor de emulsión, este debe dosificarse entre 100 y 200 ppm, y preferiblemente entre 50 y 100 ppm. Para este estudio, el mejor comportamiento para la concentración del

rompedor de emulsión fue obtenido a 200 ppm tal como se explicó arriba, concentración idónea para garantizar una buena separación de las fases crudo-agua. En definitiva, para todos los experimentos realizados se usará una dosis de 200ppm de rompedor de emulsión directo.

Los experimentos durante la siguiente etapa experimental fueron realizados moviendo un factor a la vez y manteniendo constante las demás variables. Lo anterior, con el fin de obtener una tendencia para cada variable planteada y de esta forma acotar el rango de operación para cada una de ellas.

8.3 REMOCIÓN DE CALCIO UTILIZANDO ÁCIDO ACÉTICO

Después de obtener la concentración de rompedor de emulsión a dosificar en cada experimento, se desarrolló la fase experimental que permitió conocer la tendencia en la remoción de calcio para el *pH*, *el porcentaje de agua usado y la relación molar aditivo/calcio*. Estas pruebas se realizaron variando los niveles de cada una de estas variables, manteniendo constante las otras. El programa Expert Choice seleccionó como mejores alternativas el ácido acético y el EDTA, basado en un análisis jerárquico y teniendo en cuenta múltiples criterios para asegurar la mejor elección de los aditivos a emplear en la fase experimental.

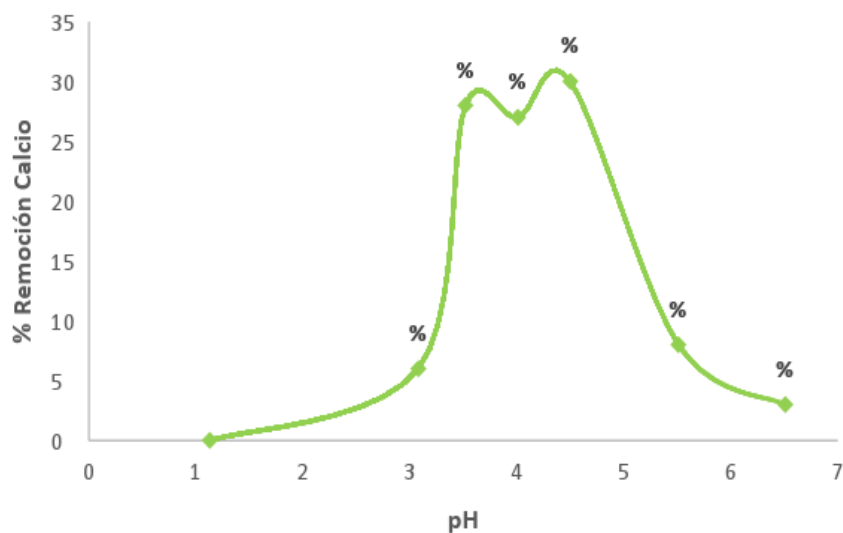
8.3.1 Porcentaje de remoción variando el pH de la solución extractora. El barrido experimental para el pH de la solución extractora con ácido acético, fue variado desde 1 hasta 6.5 aproximadamente como se aprecia en la Tabla 10. Estos experimentos se realizaron utilizando un 10% de agua respecto a la cantidad de crudo, es decir 20mL puesto que se usó para todas las pruebas un volumen de crudo de 200mL.

Tabla 10. Experimentos variando el pH de la solución extractora para el ácido acético

# Exp	Crudo [mL]	pH	% de Agua	Relación molar [aditivo/Ca]	Desmulsificado r comercial	% Remoción
1	200	1,13	10%	(1:1)	SI	0
2	200	3,08	10%	(1:1)	SI	6
3	200	3,52	10%	(1:1)	SI	28
4	200	4,01	10%	(1:1)	SI	27
5	200	4,5	10%	(1:1)	SI	30
6	200	5,51	10%	(1:1)	SI	8
7	200	6,51	10%	(1:1)	SI	3

En la Figura 17 se observa que el rango de pH óptimo para remover calcio en este crudo usando ácido acético está entre 3,5 y 4,5 con remociones del 28 y 30% respectivamente. Usando un pH en este rango para la solución extractora se facilita la extracción del calcio del fluido.

Figura 17. Remoción de Calcio variando el pH de la solución extractora para el ácido acético



Un estudio realizado por la empresa Chevron encontró que el pH al cual se facilitaba la remoción estaba en este mismo rango (3-5) al utilizar ácido acético como aditivo. Estos resultados no son muy favorables, ya que varios estudios han determinado

que el ácido acético a mayor acidez es demasiado soluble en crudo, causando altas velocidades de corrosión y problemas en las plantas de tratamiento de agua residual. Teniendo en cuenta lo anterior, se evaluó el porcentaje de remoción a un pH de 5 obteniendo resultados similares a los obtenidos a un pH de 4,5. Por esta razón, el siguiente barrido experimental se realizó a un pH de 5 teniendo en cuenta que a partir de 5,5 el ácido acético remueve muy poco contenido de calcio.

8.3.2 Porcentaje de remoción variando el porcentaje de agua. En el barrido experimental anterior, se concluyó que el pH óptimo para la solución extractora usando ácido acético debe ser de 5. Por lo tanto, este valor se fijó para cada una de las pruebas de la 8 a la 12 mostradas en la Tabla 11. Igualmente, la relación molar de las concentraciones aditivo/calcio fueron fijadas en la cantidad estequiométrica 1:1. La variación de los niveles se realizó para la cantidad de agua usada en la extracción, desde 20 hasta 400ml, es decir, desde el 10% de agua hasta un 200% respecto a la cantidad de crudo usado.

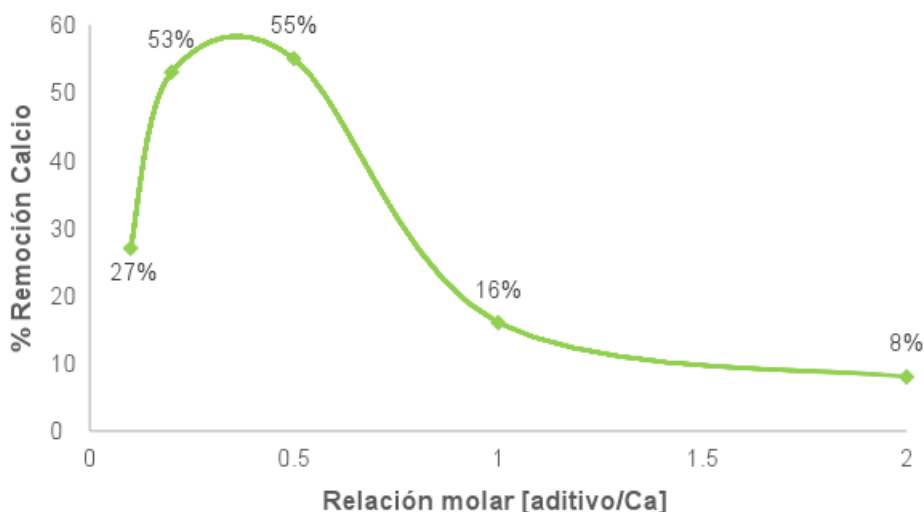
Tabla 11. Experimentos variando el porcentaje de agua empleando como aditivo ácido acético

# Exp	Crudo [mL]	pH	% de Agua	Relación molar [aditivo/Ca]	Desmulsificador comercial	% Remoción
8	200	5	10%	(1:1)	SI	27
9	200	5	20%	(1:1)	SI	53
10	200	5	50%	(1:1)	SI	55
11	200	5	100%	(1:1)	SI	16
12	200	5	200%	(1:1)	SI	8

La Figura 18 muestra que la cantidad de agua óptima a usarse debe ser de aproximadamente el 50% de la cantidad de crudo escogida, para tener un porcentaje de remoción del 55%. A estas condiciones, se asegura un buen contacto crudo/solución extractora; después del 50% de agua se evidenció la formación de

una emulsión inversa (crudo-agua) impidiendo que se produzca una correcta deshidratación y separación de la muestra. Porcentajes de agua muy bajos o muy altos presentaron remociones de calcio menores al 30%.

Figura 18. Remoción de calcio variando el porcentaje de agua usando ácido acético



Emplear más del 50% de agua en un plan de tratamiento químico a nivel industrial es ineficiente industrialmente y ambientalmente por el volumen de agua necesario para cumplir con el objetivo. También, cantidades grandes de agua infieren un mayor flujo de corriente en los desaladores electrostáticos produciéndose con el tiempo corto circuitos entre los electrodos ⁵⁶. Además de esto, los costos de los químicos para tratar el agua separada se incrementarán considerablemente, disminuyendo la relación costo/beneficio del tratamiento empleado.

⁵⁶ E. CASTAÑO, Análisis y mejoramiento operacional del desalador D-53 de la topping U-250 ubicado en la gerencia de refinación de Barrancabermeja,» Bucaramanga, 2008.

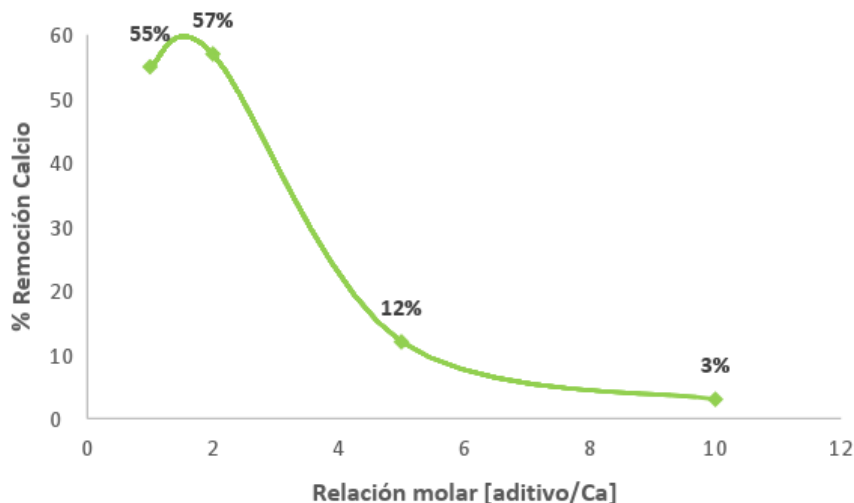
8.3.3 Porcentaje de remoción variando la relación molar [aditivo/ca]. Luego de optimizar los valores para el pH y el porcentaje de agua en los dos barridos experimentales anteriores, el siguiente paso fue evaluar la eficiencia de remoción de calcio obtenida al variar la relación molar [aditivo/Ca]. Fue mantenido constante en las pruebas de la 13 a la 16 un porcentaje de agua del 50% a un pH de 5 tal como se concluyó anteriormente. La relación estequiométrica entre la cantidad del aditivo usado y el calcio presente en la muestra, fue variada hasta diez veces la cantidad usada según la estequiometría de la reacción como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Experimentos variando la relación molar aditivo/calcio empleando como aditivo ácido acético

# Exp	Crudo [mL]	pH	% de Agua	Relación molar [aditivo/Ca]	Desmulsificado r comercial	% Remoción
13	200	5	50	1:1	SI	55
14	200	5	50	2:1	SI	57
15	200	5	50	5:1	SI	12
16	200	5	50	10:1	SI	3

Esta relación óptima resultó ser dos veces la cantidad de aditivo con respecto a la cantidad de calcio presente en el crudo, con una remoción del 57% como se muestra en la Figura 21. Aquí, se puede concluir que al incrementar a más del doble la cantidad de ácido acético usado, el porcentaje de remoción disminuye notablemente; esto debido a una influencia en la constante de equilibrio de formación de la sal, consecuencia de una concentración alta de aditivo que favorece la reacción química hacia los reactivos químicos. Es decir, debido a que el ácido acético es un agente quelante bidentado (enlaza el calcio con dos átomos), por esta razón, no es tan estable termodinámicamente como algunos agentes quelantes polidentados, permitiendo que el equilibrio se desplace hacia la formación de los reactivos y no del complejo soluble en agua que contiene el calcio.

Figura 19. Remoción de calcio variando la relación molar aditivo/calcio usando ácido acético



Analizando la Figura 19, se observa que el rango óptimo para la relación molar se encuentra entre 1 y 4 veces en exceso el ácido acético. A partir de este resultado se acota el rango de manipulación de esta variable en vista de plantearlo para un diseño de experimentos posterior.

8.4 REMOCIÓN DE CALCIO EN EL CRUDO UTILIZANDO EDTA

El segundo aditivo para el cual se realizará una evaluación de los porcentajes de remoción de calcio es el *EDTA*. Como se ha mencionado a lo largo del documento, este es un agente quelante hexadentado, lo cual quiere decir que enlaza al calcio con seis de sus átomos, creando de esta forma moléculas termodinámicamente estables. Otra de las ventajas para este aditivo es que, en caso de ser dosificado a nivel industrial, este es comercializado en forma sólida, lo cual facilita su transporte

disminuyendo considerablemente los costos. Además, como se mencionó en la sección 8.1, según la NFPA no representa mayor riesgo de manipulación y almacenamiento. De igual manera que para los barridos experimentales con ácido acético, las pruebas permitieron conocer una tendencia para el pH, el porcentaje de agua y la relación molar aditivo/calcio, variando a la vez cada uno de estos factores y manteniendo constante los otros dos.

8.4.1 Porcentaje de remoción variando el pH de la solución extractora. Los niveles de pH para la solución extractora fueron tomados según trabajos anteriores reportados en la literatura ⁵⁷. Estos valores de pH se encuentran entre 3,5 y 8 para el EDTA según estos estudios. Por esta razón, fueron escogidos estos niveles de pH para los experimentos del 17 al 22. Fue mantenido constante en 10% la cantidad de agua empleada y la relación molar estequiométrica [aditivo/Ca] de 1:1 (Ver Tabla 13).

Tabla 13. Experimentos variando el pH de la solución extractora empleando como aditivo EDTA

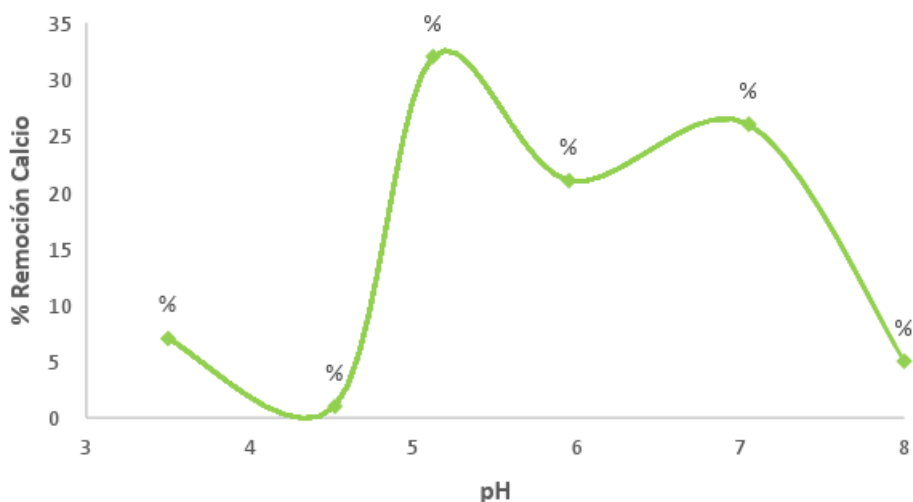
# Exp	Crudo [mL]	pH	% de Agua	Relación molar [aditivo/Ca]	Desmulsificado r comercial	% Remoción
17	200	3,5	10%	1:1	SI	7
18	200	4,52	10%	1:1	SI	1
19	200	5,12	10%	1:1	SI	32
20	200	5,95	10%	1:1	SI	21
21	200	7,05	10%	1:1	SI	26
22	200	8	10%	1:1	SI	5

Se observa en la Figura 20 que el rango óptimo de pH para la remoción de calcio en este crudo usando como aditivo químico EDTA, se encuentra entre 5 y 7, con porcentajes de remoción entre 32 y 26% respectivamente. Esto confirma lo

⁵⁷ J. REYNOLDS, Decalcification of hydrocarbonaceous feedstocks using amino-carboxylic acids and salts thereof. USA Patente 4778590, 18 10 1988.

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.

Figura 20. Remoción de calcio variando el pH usando EDTA



A pesar de ser 5 el pH para el cual se obtuvo el mejor resultado de remoción, para pH mayores a 5,5 se presentaron problemas en la separación de las dos fases crudo-agua, siendo necesario dosificar más rompedor de emulsión directo y aumentar el tiempo de decantación de las fases. Lo anterior, debido a que el pH básico de la solución favorece la formación y estabilización de emulsiones directas como se observa en estudios anteriores. Es importante lo anterior, puesto que debe controlarse adecuadamente el pH de la solución extractora, considerando que pHs muy bajos favorecen los procesos de corrosión en los equipos, y el uso de pHs muy altos favorece la formación y estabilización de emulsiones, siendo necesario incrementar las dosis de los rompedores químicos implementados en campo.

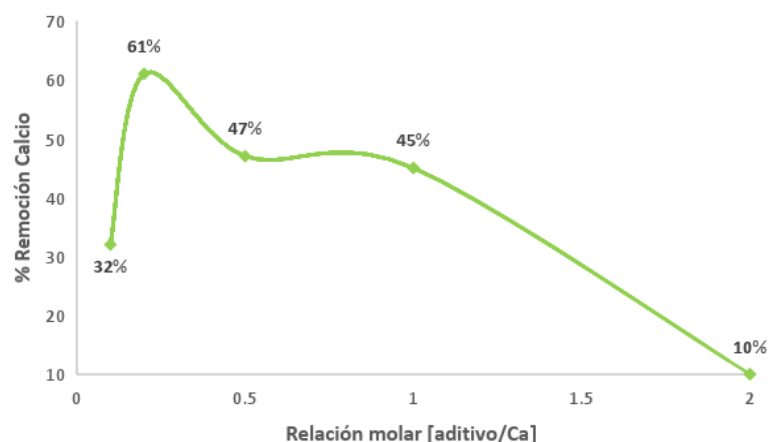
8.4.2 Porcentaje de remoción variando el porcentaje de agua. Las pruebas de la 23 a la 27 se realizaron utilizando la misma metodología de los barridos con ácido acético, es decir, optimizando una variable y fijándola para los posteriores experimentos. En el barrido para el pH usando EDTA se concluyó que debe ser ajustado éste en un valor constante de 5. La Tabla 14 presenta los experimentos en los cuales se varió el porcentaje de agua respecto a la cantidad de crudo usado desde un 10% hasta un 200%.

Tabla 14 . Experimentos variando el porcentaje de agua empleando como aditivo EDTA

# Exp	Crudo [mL]	pH	% de Agua	Relación Molar [aditivo/Ca]	Desmulsificador comercial	% Remoción
23	200	5	10%	1:1	SI	32
24	200	5	20%	1:1	SI	61
25	200	5	50%	1:1	SI	47
26	200	5	100%	1:1	SI	45
27	200	5	200%	1:1	SI	10

Los resultados muestran que el mejor resultado de remoción fue obtenido usando un porcentaje de agua del 20% que alcanzó un porcentaje de remoción del 61%. La evaluación con ácido acético mostró que el porcentaje óptimo de agua a usarse es de 50%, una diferencia del 30% de agua, cantidad considerable teniendo en cuenta que ésta es una variable muy sensible en el proceso dado que cantidades de agua muy grandes acarrearán problemas de ineficiencia ambiental y en los equipos de separación. La Figura 21 muestra que el rango óptimo de esta variable se encuentra entre el 20% y el 40% de agua utilizada para la extracción del calcio. Al igual que en la evaluación con ácido acético, el empleo de un porcentaje de agua de lavado alto facilitó la formación de una emulsión inversa crudo-agua difícil de tratar.

Figura 21. Remoción de calcio variando el porcentaje de agua usando EDTA



Algunos estudios utilizan un 50% o más de agua de lavado para preparar el agente soluble que extrae el calcio del crudo. La cantidad de agua que se emplea en los campos petroleros es una variable de mucha importancia por temas ambientales, y por los costos que conlleva en una etapa posterior su tratamiento para darle una buena disposición final. Debe reducirse en lo posible la cantidad de agua a usar en un programa de tratamiento químico. Los experimentos realizados con EDTA variando el porcentaje de agua desde el 10% hasta un 200%, muestran que puede usarse óptimamente un 20% de agua respecto a la cantidad de crudo tratado.

8.4.3 Porcentaje de remoción variando la relación molar [aditivo/ca].

Realizados los ajustes de dos variables influyentes como lo son el pH y la cantidad de agua usada para remover, se realizó un barrido variando la cantidad estequiométrica del EDTA. En la Tabla 15 se muestran las condiciones usadas para cada experimento, en las cuales se usó un exceso de aditivo hasta de 10 veces más a la cantidad estequiometría dada por la reacción química a un pH constante de 5 y un porcentaje de agua de 20% tal como se concluyó anteriormente.

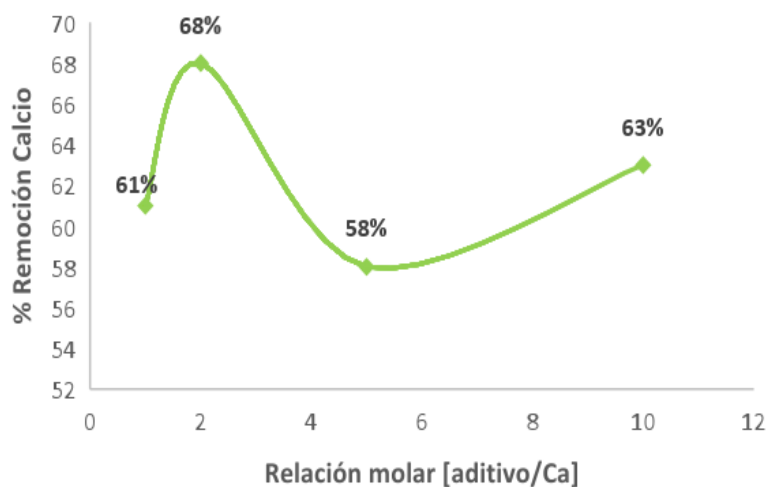
Tabla 15. Experimentos variando la relación molar [aditivo/Ca] empleando como aditivo EDTA

# Exp	Crudo [mL]	pH	% de agua	Relación molar [aditivo/Ca]	Desmulsificador comercial	% Remoción
-------	------------	----	-----------	-----------------------------	---------------------------	------------

28	200	5	20%	1:1	SI	61
29	200	5	20%	2:1	SI	68
30	200	5	20%	5:1	SI	58
31	200	5	20%	10:1	SI	63

Los resultados obtenidos muestran un porcentaje del 68% de remoción usando una relación molar (2:1). Además, se observa que al utilizar EDTA y al aumentar su relación molar, el porcentaje de remoción de calcio no se ve afectado notablemente, sino que se mantiene en un rango de aproximadamente 60%; esto se debe a que el EDTA es un agente quelante polidentado (Figura 22), característica que garantiza que la sal formada sea muy estable y no se vea afectada por la cantidad en exceso de aditivo agregado, además, esto podría generar gastos innecesarios en producción obteniendo rendimientos similares, teniendo en cuenta que la empresas gastan cifras elevadas mensualmente para los programas de tratamiento químicos implementados en los campos de producción petroleros.

Figura 22. Remoción de calcio variando la relación molar usando EDTA



En la siguiente etapa experimental fue escogido un aditivo realizando una comparación de los resultados obtenidos para el ácido acético y el EDTA, para finalmente proponer una optimización al proceso usando un diseño de experimentos.

8.5 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE CALCIO USANDO EDTA

Para esta fase experimental correspondiente a la optimización del proceso, fue escogido el EDTA ya que proporcionó mejores eficiencias de remoción, se puede trabajar a pHs de menor impacto de acidez para los equipos de producción y refinación, es un aditivo comercializado en estado sólido lo cual es ventajoso en lo que se refiere a su transporte, presenta menores riesgos en cuanto a su manipulación y almacenamiento, y teniendo en cuenta los resultados anteriores, se obtuvieron menores porcentajes de agua (20%) comparado con el obtenido para el ácido acético (50%), lo cual es una diferencia significativa puesto que esta es una variable muy sensible que debe reducirse a lo más mínimo posible. De los barridos realizados anteriormente con EDTA se lograron eficiencias en la remoción de calcio hasta del 68% tal como se observa en la Figura 23, para tal fin, se empleó dos veces la cantidad estequiométrica de EDTA y un porcentaje de agua del 20% (40mL). Es necesario optimizar esta evaluación realizada, usando un diseño de experimentos que combine los niveles de las variables propuestas.

8.5.1 Diseño de experimentos remoción de calcio usando EDTA. La evaluación realizada en las pruebas experimentales (1-31) proporcionó una tendencia para cada una de las variables estudiadas, permitiendo acotar considerablemente el rango de cada una de ellas. De ahí que, se planteó un diseño de experimentos usando los resultados de las tendencias mostradas en las Figuras 21, 22 y 23 para estos factores tal como se muestra en la Tabla 16. Se observa en esta tabla que la diferencia entre los rangos para las tres variables es pequeña, lo cual reduce considerablemente la incertidumbre del diseño experimental y proporciona confiabilidad en los análisis estadísticos a realizar.

Tabla 16. Niveles de las variables usadas en el diseño de experimentos usando EDTA

Factores	Niveles	
	Bajo	Alto
pH	5	7
% de agua	0,2	0,4
Relación molar [aditivo/Ca]	2	4

El diseño creado fue un factorial con tres variables y dos niveles para cada uno ($2^3 = 8$ Experimentos), con dos puntos centrales y dos repeticiones aleatorias para un total de 12 experimentos resumidos en la Tabla 17.

Tabla 17. Diseño de experimentos para optimizar la remoción de calcio usando EDTA

# Exp	Variables			Respuesta
	pH	% de Agua	Relación molar [aditivo/Ca]	% Remoción de Calcio
1	5	40	4:01	79
2	6	30	3:01	80
3	7	40	2:01	74
4	6	30	3:01	77
5	7	20	2:01	58
6	7	40	4:01	76
7	5	40	2:01	82
8	5	20	2:01	81
9	7	20	4:01	52
10	5	20	4:01	76
11	7	40	2:01	73
12	7	20	2:01	49

En la Tabla 17 se presentan también los resultados para los porcentajes de remoción para cada uno de los experimentos planteados. Aquí observamos que estos valores oscilan entre 49 y 82% aproximadamente. El peor resultado fue obtenido usando un pH de 7, un porcentaje de agua del 20% y un exceso de EDTA

de 2:1, y el mejor resultado a un pH de 5, un porcentaje de agua del 40% y un exceso de EDTA de 2:1. A simple vista se puede inferir que la relación molar en este rango no tiene una influencia significativa, mientras que el pH y el porcentaje de agua sí influyen en la eficiencia de remoción de calcio.

El diseño de los experimentos y los análisis para los resultados de la Tabla 17 se realizaron usando el paquete estadístico de Statgraphics Centurion. Cabe resaltar también que tanto los doce experimentos como las repeticiones fueron realizadas de forma aleatoria para disminuir el error residual.

8.5.2 Análisis modelo de primer orden para los resultados. Para los resultados obtenidos en la Tabla 17, fueron ajustados estos resultados a un modelo de primer orden, esto como primera medida para establecer si la respuesta es lineal, o si por lo contrario hay que modelar la curvatura y ajustarlo a un modelo de orden mayor a uno. El programa Statgraphics Centurion calcula los coeficientes para los efectos principales de los tres factores y muestra el siguiente modelo de primer orden:

$$\% \text{ Remoción} = 103,284 - 8,24265 * \text{pH} + 68,0 * \text{Agua/Crudo} - 0,507353 * \text{Concentración}$$

Para este modelo de primer orden, el estadístico R cuadrado ajustado fue del 65%, por lo cual se puede inferir que hay que ajustarlo a un modelo de orden mayor y conocer la interacción entre los factores. Es necesario para explicar la variabilidad de los datos, calcular un modelo con un R cuadrado ajustado superior al 75% ⁵⁸.

⁵⁸ H. PULIDO, Análisis y diseño de experimentos, vol. 02, Guanajuato: Mc Graw Hill, 2008.

8.5.3 Análisis modelo de segundo orden para los resultados. Respecto al análisis del modelo de primer orden, se observó en el cálculo del R ajustado, que es necesario ajustar los datos a un modelo de orden superior puesto que éste fue menor a 75%.

En este orden de ideas, los resultados obtenidos fueron ajustados a un modelo de segundo orden. El parámetro estadístico R-Cuadrado para este análisis indica que el modelo ajustado explica el 90,0231% de la variabilidad en los resultados para los porcentajes de remoción de calcio. Por lo cual se concluye que el modelo de segundo orden representa una buena relación matemática para calcular el porcentaje de remoción de calcio en este rango de las variables evaluadas.

$$\% \text{ Remoción de Calcio} = 191,207 - 22,6552*(pH) - 231,667*(\% \text{ Agua}) + 48,3333*(pH)*(\% \text{ Agua})$$

En la Tabla 18 se muestran los valores para los coeficientes estimados para el modelo de segundo orden mostrado anteriormente. En esta tabla se visualiza que el factor de inflación de varianza (VIF) más grande, es igual a 1,04167. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1 y factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos. En síntesis, la ortogonalidad es un indicador de la calidad del diseño de experimentos propuesto, por lo cual se concluye que tanto el diseño de experimentos como el modelo de segundo orden calculado, representan un buen ejercicio académico en función de dos variables medibles y manipulables en cualquier campo de producción como lo son pH y el porcentaje de agua.

Tabla 18. Coeficientes estimados para el modelo de segundo orden usando EDTA

Efecto	Estimado	V.I.F.
promedio	191,207	

A:pH	-22,6552	1,0
B:% de agua	-231,667	1,04167
AB	48,3333	1,04167

Fuente: Autor tomado de Statgraphics Centurion

8.5.4 Análisis de los efectos principales y las interacciones entre las variables.

Luego de calcular el modelo empírico y ratificar la significancia estadística del análisis realizado, se presentan los resultados para los efectos principales y los efectos de las interacciones entre el pH, el porcentaje de agua y la relación molar [aditivo/Ca]. La Tabla 19 muestra que tres efectos (pH, % de Agua y la interacción entre estas dos) tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente influyentes en los resultados con un nivel de confianza del 95%.

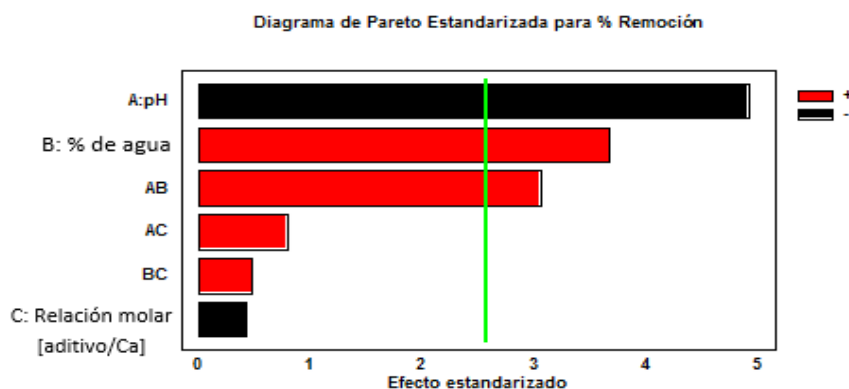
Tabla 19. Valor P para las variables influyentes en el proceso de remoción de calcio

Fuente	Valor-P
A→pH	0,0004
B→% de agua	0,0030
AB	0,0082

Fuente: Autor tomado de Statgraphics Centurion

8.5.4.1 Diagrama de Pareto. Como parte del proceso de análisis de los efectos principales y de los efectos de las interacciones entre las variables, se presenta en la Figura 23 el diagrama de Pareto para los resultados al diseño de experimentos propuesto. En este diagrama, el color negro indica que niveles inferiores aumentan el porcentaje de remoción, mientras que las variables marcadas con el color rojo indican que sus niveles superiores son los que ejercen una mayor influencia en la variable respuesta. Aquí, observamos que los resultados no son significativos para la Relación molar [aditivo/Ca] (C), las interacciones entre el pH y la Relación molar [aditivo/Ca] (AC), para el % Agua y la Relación molar [aditivo/Ca] (BC) en los rangos establecidos, puesto que no superan la línea de color verde, referencia de las variables potencialmente importantes en el proceso evaluado.

Figura 23. Diagrama de Pareto para las variables del proceso de remoción de calcio



Fuente: Autor tomado de Statgraphics Centurion

Los resultados mostrados después de realizar la optimización de las variables evidencian que la relación molar [aditivo/Ca] no tienen una influencia significativa en el rango evaluado 2:1 a 4:1, lo cual supone que se puede usar una relación molar de dos veces la concentración estequiométrica de EDTA para la remoción de calcio.

Un estudio patentado por la empresa petrolera Chevron, logra porcentajes de remoción del 90%. Sin embargo, el estudio es muy desventajoso industrialmente ya que el aditivo debe ser usado con un exceso de 5 veces o más la cantidad

estequiométrica. Muchos productos químicos son dosificados en la industria petrolera en exceso para asegurar un buen rendimiento y mitigar otros problemas secundarios asociados a los productos. En el día a día las operaciones en producción y refinación experimentan condiciones anormales, para lo cual se hace necesario dosificar en exceso los aditivos químicos del plan de tratamiento.

A manera de ejemplo y realizando los cálculos adaptados a un panorama colombiano, se realizó un ejercicio para conocer el ahorro que se puede tener al dosificar EDTA asumiendo que se implementa un programa de tratamiento químico usando relaciones molares desde 2 hasta 5 como se muestra en la Tabla 20. A continuación se muestra el dato correspondiente a la concentración de aditivo necesario para tratar 300ppm de calcio que posee el crudo en estudio:

Concentración estequiométrica de EDTA: $2,7918 \frac{mg}{l}$

Se realizó el ejercicio para una unidad de desalación ubicada en la refinería de la ciudad de Barrancabermeja, esta procesa diariamente aproximadamente 40.000 barriles de crudo. Para esta cantidad sería necesario dosificar 17,75Kg/día realizando el cálculo con la cantidad estequiométrica de EDTA. El costo promedio de un Kilogramo de EDTA es de 9.000COP; de esta forma el valor del tratamiento químico por día sería de 159.802COP.

Tabla 20. Comparación de los costos de dosificar EDTA a distintas relaciones molares

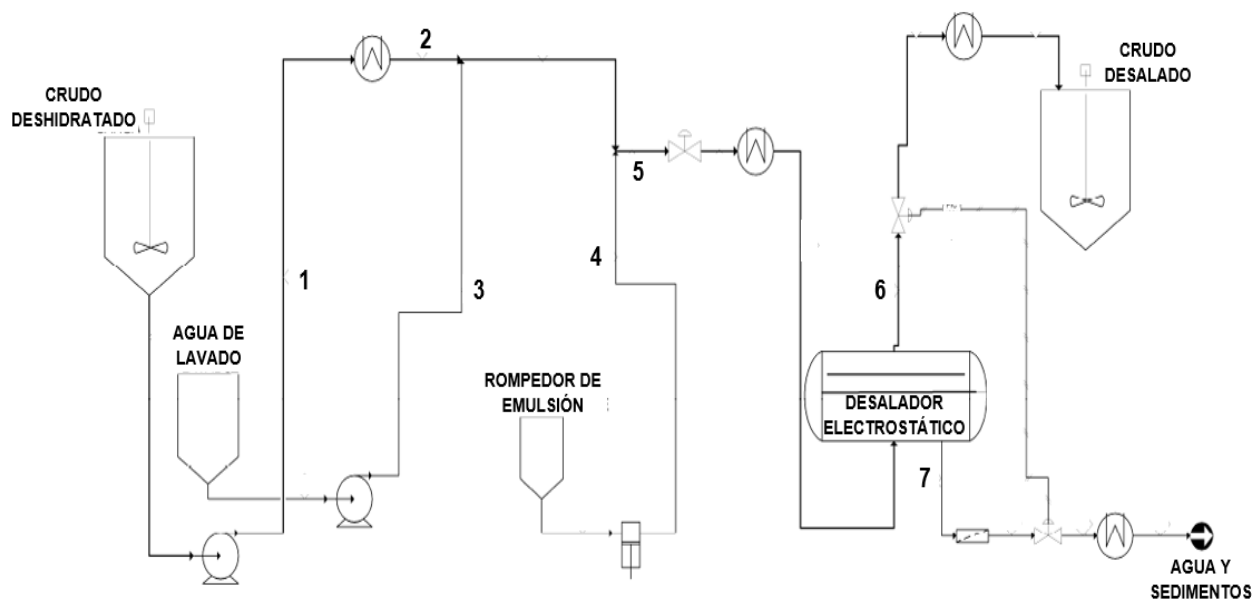
Relación molar [aditivo/Ca]	Costo día [COP]	Costo mes [COP]
2:01	319.605	9'.588.157
3:01	479.407	14'.382.236
5:01	799.013	23'.970.394

La optimización de las variables de operación permitió concluir que se puede usar el EDTA a una relación molar de 2:1. Realizando una comparación entre los costos obtenidos asumiendo que tuviese que dosificarse a relaciones molares mayores, se concluye que sin duda el ahorro obtenido es importante en vista de buscar soluciones a bajo costo con buenos rendimientos.

8.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA IMPLEMENTACIÓN A ESCALA INDUSTRIAL

Después de tener todos los análisis estadísticos y las tendencias en el proceso de remoción de calcio, es importante realizar un análisis de aplicabilidad de los resultados a escala industrial. Aquí, se expondrán los aportes y las recomendaciones dadas al proceso teniendo en cuenta las observaciones anteriormente registradas en el documento, desde el acondicionamiento del crudo hasta la dosificación de la solución extractora de calcio.

Figura 24. Diagrama de procesos tratamiento del crudo en un campo de producción petrolero [62]



Fuente: Diseño de una Planta de Desalación de Crudo, Universidad Simón Bolívar, 2009

8.6.1 Acondicionamiento del crudo. El tratamiento de un crudo siempre va acompañado de un acondicionamiento previo, para garantizar un óptimo desempeño de los aditivos químicos dosificados. En la Figura 24 se muestra una típica planta de desalación de un campo petrolero. Aquí, el crudo deshidratado es bombeado hasta el intercambiador de calor (1-2) para calentarlo a temperaturas que oscilan entre 100 y 140°C, es muy importante asegurar esta condición para la eficiencia del desalador ya que esta variable no es necesariamente de control rígido, pero debe evitarse cambios abruptos en el equipo. Temperaturas inferiores requieren más tiempo de residencia entre el agua y el crudo para su separación, temperaturas más altas volatilizan fracciones ligeras del hidrocarburo. Luego, es dosificado el rompedor de emulsión directo para impedir se establezcan emulsiones difíciles de romper en la línea 4-5 de la Figura 25. El fluido pasa por una válvula de mezcla antes de ingresar a la unidad de desalación electrostática, en la cual se separan el crudo por la línea 6 y el agua de proceso por la línea 7, esta última enviada al sistema de tratamiento de agua del campo.

8.6.2 Dosificación de la solución extractora de calcio. En la anterior sección se presentó un resumen del tratamiento químico implementado en una planta de desalación de crudo, pero no se explicó sobre la inyección de la solución extractora de calcio. Después de acondicionar el crudo en la línea 1-2, debe ser dosificado el agua de proceso con el EDTA a un pH de 6 aproximadamente en el punto 3, es decir, antes de la válvula de mezcla de entrada a la unidad de desalación tal como se muestra en la Figura 24. Lo anterior con el objetivo de garantizar un contacto óptimo entre el crudo y la solución extractora antes del proceso de desalación.

Este estudio encontró que el porcentaje de agua de proceso para asegurar eficiencias del 80%, debe ser del 20%. A manera de ejemplo y teniendo en cuenta que un crudo pesado como el usado en este estudio, no debe ser adicionado a relaciones mayores del 40% en las dietas del tratamiento. Se realizó el cálculo teniendo como referencia los datos de una unidad de desalación de la empresa

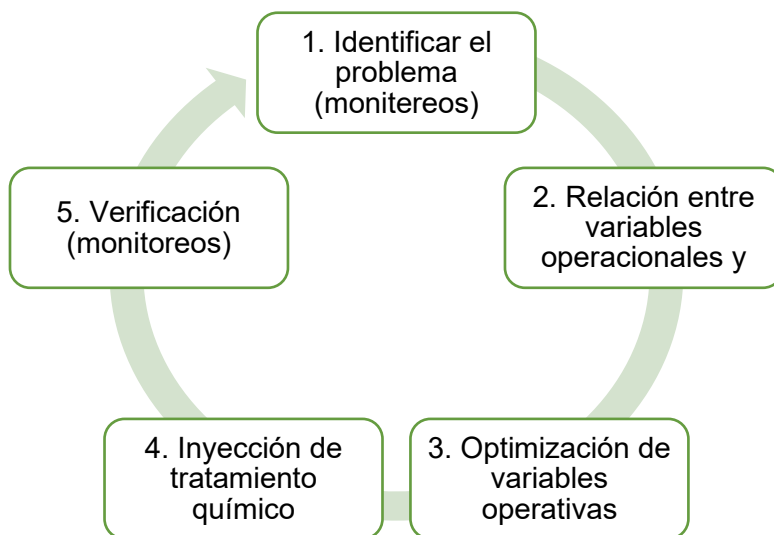
Ecopetrol, la cual tiene un volumen total de 615 barriles con una razón de flujo aproximada de 40.000 BPD (Barriles por día). De esta forma, para 615 barriles el 40% corresponden a 246 barriles de la alimentación total a la unidad. Esto quiere decir que la cantidad de agua a usar para remover el 80% del calcio presente en este crudo, debe ser el 20% de ese valor, es decir, aproximadamente 49,2 barriles para esa carga. Algunos estudios muestran remociones de calcio mayores al 90%, sin embargo, la cantidad de agua usada para tal fin ha estado por encima del 50%, por esta razón, han concluido que la implementación de un programa de tratamiento a estas condiciones es inviable industrialmente.

Así mismo, en el año 2007, en una refinería en el Este de Sudán fueron dosificados agentes descalcificadores que removieron el 100% del calcio presente en el crudo. No obstante, para cumplir con este objetivo se emplearon 3 etapas de lavado ⁵⁹, una cantidad de agua ineficiente para implementarlo en un campo de producción. Este estudio sólo comprendió una etapa de lavado del crudo obteniendo como resultado un 20% de agua a emplear para la extracción, infiriendo de esta forma que es un buen resultado debido a que el crudo empleado tiene una gravedad API de 12,5; y las mezclas cargadas a las unidades tienen aproximadamente un valor API de 25. Como la cantidad de agua es una variable dependiente de este valor, se reduciría significativamente este volumen a nivel industrial.

8.6.3 Eficiencia de un programa de tratamiento químico. Para terminar, es esencial conocer la ruta que debe seguirse en todo programa de tratamiento químico. A nivel industrial, el aseguramiento de un tratamiento químico es efectivo cuando se cumple lo mostrado en la Figura 25.

Figura 25. Pasos para implementar un programa de tratamiento químico en campo

⁵⁹ Z. WANG, Commercial trial of the decalcium technology for crude oil with high calcium content and high acidity number, Petroleum Processing and Petrochemicals, vol. 04, 2008.



Observando la Figura 25, se concluye que esta investigación abarcó los tres primeros pasos para garantizar la eficiencia de un programa de tratamiento químico. Luego del paso 3 que consiste en la optimización de las variables operativas, el siguiente paso es probar su eficiencia en un campo de producción y realizar continuos monitoreos que permitan solucionar el problema planteado.

9.CONCLUSIONES

1. Usando ácido acético se alcanzaron porcentajes de remoción de casi el 60%, sin embargo, considerar emplearlo en un campo de producción es muy desventajoso ya que para alcanzar estas remociones hay que usar un pH ácido que impacta en la seguridad de los equipos debido a problemas de corrosión y sobretratamiento químico en las plantas de aguas residuales.
2. Fueron alcanzados porcentajes de remoción de calcio superiores al 80% usando EDTA, el cuál es un aditivo químico de bajo costo, asegurando una buena relación costo-beneficio en aras de implementarlo en un programa de tratamiento a nivel industrial.
3. Se estableció que las variables más influyentes son el pH y la cantidad de agua usada para la remoción de calcio usando EDTA. Los resultados son favorecidos para pH ácidos y para una relación de agua del 20% de agua respecto a la muestra de crudo utilizada. La combinación de los niveles que maximiza el rendimiento 5 y 0,4 respectivamente.
4. A pesar que el porcentaje de agua óptimo calculado para el EDTA no es tan alto (20%), para inyectarse en campo es importante ajustar este valor ya que las dietas reales tienen un valor API aproximado de 25 y el estudio fue realizado con un crudo de 12,3 grados API, con lo cual se podría inferir una reducción de la cantidad de agua que debe alimentarse para tratar la carga total.

5. El modelo empírico de segundo orden propuesto se encuentra en función de dos variables manipulables en cualquier campo de producción, por lo cual es una herramienta práctica para una posible implementación a escala industrial.

10. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar un estudio detallado del impacto del índice de acidez total TAN, usando como aditivo químico EDTA dentro de los niveles de operación proporcionados por los resultados de este estudio, con el objetivo de conocer y de esta forma mitigar posibles problemas secundarios en vista de evaluarse a escala industrial.
2. Con el propósito de mitigar los riesgos secundarios de procesar crudo ácido, se recomienda ajustar la solución extractora de EDTA en aproximadamente 6, esto en vista de una posible implementación en un campo petrolero.
3. Es necesario para estudios posteriores realizar una prueba de botella con el objetivo de optimizar la dosis del rompedor de emulsión directo a emplearse, y de esta forma evitar la formación de emulsiones estables que impidan una correcta deshidratación de la muestra analizada.

BIBLIOGRAFÍA

ALBOUDWAREJ, J; TAYLOR S. La importancia del petróleo pesado, Oilfield Review, vol. 18, nº 3, pp. 38-59, 2006.

ASTM INTERNATIONAL, Standard test method for water and sediment in crude oil by centrifuge method, American Society for Testing and Materials, 1998.

BAKER HUGHES, Successful strategies for processing High Calcium, High TAN crude oils, Hydrocarbon Asia, vol. 16, 2006.

BIEBER, F; JIANG, H; TIAN B y LIU, T. Successful Strategies for Processing High Calcium, High TAN Crude Oils, 9th Annual Asian Refining Technology Conference, Kuala Lumpur, 2006.

BOUGHT, T; WOLF, N; MEDIAAS H y VINDSTAD H, Characterization of a calcium naphthanate deposit: The arn acid discovery, American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry, vol. 49, nº 3, pp. 274-276, 2004.

BRANDAL, O. Interfacial (o/w) properties of naphthenic acids and metal naphthenates, naphthenic acid characterization and metal naphthenate inhibition, Tesis Doctoral Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2005.

BRANDAL, O; HANNESETH, A; Hemmingsen, P; SJÖBLOM, J. Isolation and Characterization of Naphthenic Acids from a Metal Naphthenate Deposit: Molecular Properties at Oil-Water and Air-Water Interfaces, Journal of dispersion science and technology, vol. 27, nº 3, pp. 295-305, 2006.

BRITISH PETROLEUM, Prospectiva energética al 2030, BP Energy Outlook ,2011.

CANGANG, L; JIANHUA, Z y YUBAO, Z. Study on the Existence State of Calcium in Crude Oil and Its Removal, Petroleum processing and petrochemicals, vol. 33, nº 4, pp. 9-11, 2002.

CASTAÑO, E. Análisis y mejoramiento operacional del desalador D-53 de la topping U-250 ubicado en la gerencia de refinación de Barrancabermeja, Bucaramanga, 2008.

CHEVRON RESEARCH COMPANY, Decalcification of hydrocarbonaceous feedstocks using citric acid and salts thereof. USA Patente US Patent No: 4,778,589, 1988.

DUGGAN, G; RECHTIEN, R; ROBERTS, L. Multiple Corrosion Mechanisms in a Crude Distillation Overhead System, NACE-09332, Atlanta, 2009.

EATON, P; BURTON, G Y JOHANNES, P. Method of reducing hydrolysis in hydrocarbon streams». Texas, USA Patente US6902662 B2, 07 06 2005.

ECOPETROL, Corrosión: primer consumidor de acero en el mundo, Innova, vol. 07, 2011.

ESCOBAR, S; PEREIRA, M Y CERQUEIRA, S. Effect of iron and calcium over USY coke formation, Applied Catalysis A: General, vol. 339, pp. 61-67, 2008.

EXXONMOBIL, Prospectiva energética al 2040, The Outlook for energy: A view to 2040., 2013.

GOLIASZEWSKI, A; ENGEL, D Y MAY, R. Method for removing calcium from crude oil». USA Patente 8633915 B2, 5 02 2013.

GRAY, M, EATON, P Y LE, T. Kinetics of hydrolysis of chloride salts in model crude oil, Petroleum Science and Technology, vol. 26, nº 16, pp. 1924-1933, 2008.

GUTZEIT, J. Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion, Corrosion, nº 00031, 2000.

HAVRE, T. Formation of Calcium Naphthenate in Water/Oil Systems, Naphthenic Acid Chemistry and Emulsion Stability, Tesis Doctoral Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2002.

HUA, Z; HONGYAN, L; Y LIFEN, W. Study on the Comercial Application of HF-101 Decalcification Agent for Crude Oil, Petroleum Processing and Petrochemicals, vol. 1, pp. 34-41, 2010.

INTELIGENCIA PETROLERA. Claves del Negocio Energético, 19 06 2015. [En línea]. Available: <http://inteligenciapetrolera.com.co/inicio/grafico-de-la-semana-de-campetrol-la-era-de-los-crudos-pesados-en-colombia/>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, Prospectiva Energética IEA, World Energy Outlook, 2014.

JING, W. Experimental Study of Dehydration Effect of Crude Oil in Multi-Purpose, Advances in Petroleum Exploration and Development, vol. 8, nº 1, pp. 90-94, 2014.

KAUR, H; EATON, P Y GRAY, M. The kinetics and inhibition of chloride hydrolysis in Canadian bitumen, Petroleum Science and Technology, vol. 30, nº 10, pp. 993-1003., 2012.

KUEHNE, D; HAWKER, L y KRAMER, D. Method for removing calcium from crude oil». U.S. Patente 6,905,593, 2005.

LAILONG, L; SHUYAN, Y; ZHONGTING, M Y CHUNGE, N. Study and commercial application of decalcifying technology for crude oil, Petroleum Processing and Petrochemicals, vol. 36, pp. 39-43, 2005.

LLAMAZARES, F y BERUMEN, S. Los métodos de decisión multicriterio y sus aplicaciones, Madrid, 2011: ESIC, 2011.

MANNING, F; Oilfield Proccesing of Petroleum: Crude Oil, Oklahoma: Pennwell Books, 1991, p. 114.

MEDIAAS, H; WOLF, N; BAUGH, T; GRANDE, K y VINSTAD, E. The Discovery of High Molecular Weight Naphthenic Acids (ARN Acid) Responsible for Calcium Naphthenate Deposits, SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, 2005.

MONTUENGA, C. Formación de complejos en química analítica, Alhambra, 1979.
NORMA COVENIN 2044-83, Determinación de Metales por Espectofotometría de Absorción Atómica en Crudos y Productos Afines, Caracas, 1983.

PULIDO, H y DE LA VARA, R. Análisis y diseño de experimentos, vol. 02, Guanajuato: Mc Graw Hill, 2008

QUEJ AKÉ, L. Estudio y Caracterización Electroquímica del Proceso de Corrosión en Torres de Destilación Primarias, Tesis Doctoral Instituto Politécnico Nacional, México, D. F., 2009.

REYNOLDS, J y FINGER, T. Decalcification of hydrocarbonaceous feedstocks using amino-carboxylic acids and salts thereof. USA Patente 4778590, 18 10 1988.

RODRÍGUEZ, A y UBBELS, S. Understanding naphthenate salt issues in oil production, World Oil, vol. 228, pp. 143-145, 2007.

SAATY, T. Decision making with the analytic hierarchy process, Int.J.Services Sciences, vol. 01, nº 01, 2008.

SANABRIA, J. Evaluación mediante técnica gravimétrica y electroquímicas del efecto del azufre de un ambiente que simula el procesamiento de un crudo pesado, en la velocidad de corrosión del acero ASTM A335-P9, Bucaramanga, 2014.

SINOPEC. Study on the decalcification by aqueous acetic acid, Petroleum Proccesing and Petrochemicals, vol. 37, 2006.

SJÖBLOM, J; ASKE, N; AUFLEM, I; BRANDAL, O; HAVRE, T; SÆTHER, O y KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: Recent characterization techniques and high-pressure performance, Advances in Colloid and Interface Science, vol. 100, pp. 399-473, 2003.

SJÖBLOM, J; SÉBASTIEN, S y ZHENGHE, X. The chemistry of tetrameric acids in petroleum, Advances in colloid and interface science, vol. 205, pp. 319-338, 2014.

SOTO, R y CAMARGO, M. Formulación de producto desmulsificante para deshidratación de petróleo crudo en las facilidades de producción del campo enterrios, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2012.

STATOIL. The discovery of high molecular weight naphthenic acids responsable for calcium naphthenate deposits, Society of Petroleum Engineers SPE, Mayo 2005.

TINGPING, H; XU, G y CHENG, S. Experimental Study on the Performance of GYF Demetallization Agent for Crude Oil, Petroleum Processing and Petrochemicals, vol. 39, pp. 28-31, 2008.

SUBRAMANIYAM, M. Additive and method for removal of calcium from crude oils containing calcium naphthenate». India Patente EP 2640809 A1, 25 09 2013.

UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA UPME. Plan Energético Nacional Ideario, Ministerio de Minas y Energía, Bogotá, 2015.

VINDSTAD, J; BYE, A; GRANDE, K; HUSTAD, B; HUSTVEDT, N y NERGÅRD, B. Fighting naphthenate deposition at the Satoil-operated Heidrun field, Aberdeen UK, 2003.

WANG, Z; LI, B; JIANG, W y ZHAO, Y. Commercial trial of the decalcium technology for crude oil with high calcium content and high acidity number, Petroleum Processing and Petrochemicals, vol. 04, 2008

ANEXOS

Anexo 1. Matriz de comparación entre criterios

	Costo	Solubilidad	Estabilidad de la sal	Peligros	Estado físico
Costo		4	6	7	8
Solubilidad			2	4	4
Estabilidad de la sal				4	4
Peligros					2
Estado físico					

Anexo 2. Matriz de comparación por pares (costo)

	Ácido Acético	EDTA	Ácido Cítrico	Ácido Fosfórico	Ácido Propiónico	Ácido Oxálico	NTA
Ácido Acético		3	5	3	4	4	7
EDTA			0	2	0	0	0
Ácido Cítrico				3	3	3	5
Ácido Fosfórico					3	3	7
Ácido Propiónico						1	6
Ácido Oxálico							5
NTA							

Anexo 3. Matriz de comparación por pares (Estabilidad)

	Ácido Acético	EDTA	Ácido Cítrico	Ácido Fosfórico	Ácido Propiónico	Ácido Oxálico	NTA
Ácido Acético		2	3	7	2	7	2
EDTA			3	8	1	8	1
Ácido Cítrico				5	3	5	3
Ácido Fosfórico					7	1	7
Ácido Propiónico						6	2
Ácido Oxálico							7
NTA							

Anexo 4. Matriz de comparación por pares (Peligros)

	Ácido Acético	EDTA	Ácido Cítrico	Ácido Fosfórico	Ácido Propiónico	Ácido Oxálico	NTA
Ácido Acético		4	3	3	1	2	4
EDTA			3	4	4	3	1
Ácido Cítrico				2	3	2	3
Ácido Fosfórico					3	2	3
Ácido Propiónico						2	3
Ácido Oxálico							3
NTA							

Anexo 5. Matriz de comparación por pares

	Ácido Acético	EDTA	Ácido Cítrico	Ácido Fosfórico	Ácido Propiónico	Ácido Oxálico	NTA
Ácido Acético		3	3	1	3	3	3
EDTA			1	3	1	1	1
Ácido Cítrico				3	1	1	1
Ácido Fosfórico					3	3	3
Ácido Propiónico						1	1
Ácido Oxálico							1
NTA							