

Determinación del contenido de sales totales en petróleo crudo por el método electrométrico para ser procesado en Refinería Estatal Esmeraldas

Determination of the content of total salts in crude oil by the electrometric method to be processed at the Esmeraldas State Refinery

Héctor Manuel Arias Orejuela

harias4243@uta.edu.ec

<https://orcid.org/0009-0009-9953-1517>

Universidad Técnica de Ambato, Ecuador

RESUMEN

El petróleo tiene una amplia variedad de contaminantes entre los que se encuentran en mayor proporción están los compuestos orgánicos de azufre, de oxígeno y de nitrógeno, los complejos organometálicos en solución, sales inorgánicas formando salmueras y sólidos en suspensión. Este método de ensayo mide la conductividad de una solución de aceite crudo en un disolvente de alcohol mixto cuando se somete a una tensión eléctrica, mide la conductividad debido a la presencia de cloruros inorgánicos y otros materiales, en el petróleo crudo. Una muestra homogeneizada es disuelta en un disolvente de alcohol mixto y colocado en una celda de ensayo que consiste en un vaso de precipitados y un conjunto de electrodos. Un voltaje es impreso en los electrodos, y el flujo de corriente resultante es medido. El contenido de cloruro (sal) se obtiene por referencia a una curva de calibración de la corriente frente a la concentración de cloruro de las mezclas conocidas. Las curvas de calibración se basan en normas preparadas para aproximar el tipo y concentración de cloruros en los aceites crudos que se están ensayando. Este trabajo se realizó con diferentes muestras de crudo que llegan a Refinería Estatal de Esmeraldas proveniente de los pozos petroleros de todo el país, con el objetivo de poder determinar la cantidad de sales. Obteniendo valor bajo es de 17,31 PTB y con un valor máximo 24,33 PTB, específicamente las refinerías admiten una cantidad de sales a una concentración entre 10-20 PTB para el paso a la refinación. Se pudo concluir que las muestras analizadas arrojaron resultados que están relacionados con la conductividad y el voltaje continuo.

Palabras claves: Sales totales, petróleo, crudo, método electrométrico.

ABSTRACT

Petroleum has a wide variety of contaminants, among which are found in greater proportion are organic sulfur, oxygen and nitrogen compounds, organometallic complexes in solution, inorganic salts forming brine and solids in suspension. This test method measures the conductivity of a solution of crude oil in a mixed alcohol solvent when subjected to an electrical voltage, it measures conductivity due to the presence of inorganic chlorides and other materials, in the crude oil. A homogenized sample is dissolved in a mixed alcohol solvent and placed in a test cell consisting of a beaker and an electrode array. A voltage is impressed on the electrodes, and the resulting current flow is measured. Chloride (salt) content is obtained by reference to a calibration curve of the current versus chloride concentration of the known mixtures. Calibration curves are based on standards prepared to approximate the type and concentration of chlorides in the crude oils being tested. This work was carried out with different samples of crude oil that arrive at the Esmeraldas State Refinery from oil wells throughout the country, with the aim of being able to determine the amount of salts. Obtaining a low value is 17.31 PTB and with a maximum value of 24.33 PTB, specifically the refineries admit a quantity of salts at a concentration between 10-20 PTB for refining. It was possible to conclude that the analyzed samples yielded results that are related to conductivity and continuous voltage.

Keywords: Total salts, oil, crude, electrometric method.

INTRODUCCIÓN

El crudo producido en un campo petrolero viene acompañado usualmente por agua de formación, iones de sales disueltas en el agua y diversos tipos de sólidos, entre otros contaminantes, respectivamente, de múltiples problemas en las operaciones de producción, almacenamiento y transporte, debido particularmente al deterioro acelerado de la infraestructura presente (EP PETROECUADOR, 2013).

Específicamente para los lotes de petróleo se requiere un porcentaje de (BS&W o agua y sedimentos) inferior al 0.2% a 0.6% en volumen y los oleoductos y refinerías admiten cantidad de sales a una concentración entre 10-20 PTB (libras de sal por cada 1000 barriles de crudo neto), debido a la acción corrosiva y posteriores daños que generan mayores concentraciones de sal en el fluido (Smith, & Kenneth, 1987).

Las sales minerales se encuentran en el petróleo crudo en diversas formas, como cristales solubilizados en agua emulsionada (NaCl, CaCl₂ y MgCl₂), productos de corrosión o incrustaciones insolubles en agua y compuestos organometálicos (Fortuny M., Silva E. B., Filho A. C., Melo R. L. F. V., Nele M., Coutinho R. C. C. & Santos A. F., 2008).

Después de la deshidratación del rompimiento de la emulsión, el petróleo crudo todavía contiene un pequeño porcentaje de agua remanente. Los tratamientos típicos (adición de desemulsificante, calentamiento, sedimentación, etc.) pueden reducir el porcentaje de agua del crudo. La salinidad de la fase acuosa varía desde 100 ppm hasta la saturación, que es de 300.000 ppm (30% p/p) (ASTM D-3230-13).

El contenido de sales en un mismo crudo puede variar con el tiempo, dependiendo de las condiciones de extracción en el yacimiento, y por lo tanto su determinación es siempre necesaria antes de su procesamiento (ASTM D-3230-13).

Se denomina incertidumbre en química, se interpreta como error, exactitud, precisión, repetibilidad, reproducibilidad, correlación de resultados. Existen varios métodos para determinar sales en petróleo crudo, uno de los cuales es el que se mencionó anteriormente: El Método de prueba estándar para sales en petróleo crudo (método electrométrico), mide la conductividad debido a la presencia de cloruros inorgánicos y otros materiales conductores en el petróleo crudo (Hechavarría Hernández, A.; Arada Pérez, María de los Ángeles., 2017).

El contenido de sal del petróleo crudo es una característica importante que se puede utilizar para definir los procesos del petróleo crudo, ya que se ha demostrado que las altas concentraciones de cloruro son la causa de la alta tasa de corrosión de la unidad de refinación, que afecta al catalizador utilizado en la unidad de refino. De la misma forma, este método se utiliza para determinar el contenido aproximado de cloruros en crudos, sabiendo que es importante determinar si el crudo debe ser desalado o no.

También se puede evaluar la eficiencia del proceso de desalación. El exceso de sal en el petróleo crudo a menudo resulta en importantes efectos de corrosión en las operaciones de refinación, pero también tiene efectos perjudiciales sobre los catalizadores usados en este proceso. El método de prueba proporciona un medio rápido y conveniente para la determinación aproximada del contenido de cloruro en el petróleo crudo y es útil para los procesos de petróleo crudo.

Las sales minerales están presentes en el petróleo crudo en diversas formas: en forma de cristales disueltos en agua emulsionada, productos de corrosión o incrustaciones insolubles en agua y compuestos organometálicos como las porfirinas.

La presencia de sales tiene un impacto negativo en el precio del crudo. Por ello, este proyecto propone la determinación del contenido de sal en el crudo para su posterior traslado a la planta y la reducción del contenido de sal en el PTB, además de prevenir la corrosión y preservar la vida útil del equipo.

Bases teóricas

El Petróleo

El petróleo está formado por una gran cantidad de compuestos orgánicos formados principalmente por sustancias unidas por enlaces covalentes C-C y C-H, llamados hidrocarburos, siendo el metano el más simple y de menor peso molecular.

En pequeñas cantidades hay compuestos sulfurados, oxigenados, nitrógeno, solución salina, compuestos organometálicos, sedimentos y agua emulsionada que se consideran impurezas del petróleo (Ancheyta, Jorge; Speight, James G, 2007. p.125.).

Origen y formación

No existe una teoría científica de la formación del petróleo, la más aceptada es la teoría orgánica que supone que se originó por la descomposición de los restos de animales y algas microscópicas acumuladas en el fondo de las lagunas y en el curso inferior de los ríos.

Esta materia orgánica se cubrió paulatinamente con capas cada vez más gruesas de sedimentos, al abrigo de las cuales, en determinadas condiciones de presión, temperatura y tiempo, se transformó lentamente en hidrocarburos, con pequeñas cantidades de azufre, oxígeno, nitrógeno, y trazas de metales como fierro, cromo, níquel y vanadio, cuya mezcla constituye el petróleo crudo (Torsaeter O. & Abtahi M., 2003).

Composición elemental del petróleo

Los aceites obtenidos en los diversos campos son naturalmente diferentes, pero cada uno de ellos está compuesto esencialmente por carbono e hidrógeno. También contiene azufre, oxígeno, nitrógeno y trazas de metales en pequeñas cantidades. Según el corte, la composición de un aceite puede corresponder a los valores mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición elemental del petróleo

ELEMENTO	%P
C	83-87
H	10-16
S	<6
O	<1.0
N	<0.7
METALES	<0.03

Tomado de: CALLE, Luis. Química y características del petróleo y productos básicos, Quito, 2008. p.3

Composición química

El aceite está compuesto principalmente por carbono e hidrógeno en la porción 83-87% de C y 11-14% de H. Contiene abundantes impurezas de compuestos orgánicos en los que intervienen componentes como azufre, oxígeno, nitrógeno, mercaptanos, SO₂, H₂S, alcoholes. También mezclado con agua salada, libre o emulsionada, en cantidades variables. Como impurezas, también existen varios minerales, como cloruros y sulfatos de Ca, Mg y Fe, su color varía entre ámbar y negro (Rojano R., Arregoces H. & Restrepo G., 2014).

El petróleo se clasifica según el número de hidrocarburos predominantes que lo componen (EP PETROECUADOR, 2013). La serie de hidrocarburos tiene propiedades similares y está representada por las siguientes fórmulas condensadas:

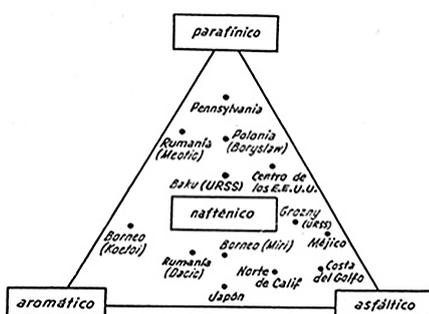
Parafinas: C_n H_{2n+2}

Nafténicos: C_n H_{2n+4}

Aromáticos: C_n H_{2n+6}

Asfálticos: C_n H_{2n+8}

Figura 1. Clases de petróleo crudo.



Tomado de: Dr. Phil. Walter E. Petrascheck y Carlos Castells "Yacimientos y Criaderos" Ediciones Omega,S.A. de C.V. Casanova, 220 Barcelona, 1965

Clasificación de los petróleos

Los petróleos de diferentes campos de producción e incluso de diferentes pozos en un mismo reservorio se diferencian entre sí por sus propiedades físicas y químicas que dependen de su composición química. Para un mejor aprovechamiento del aceite, es necesario conocer el tipo de aceite, reflejado en su naturaleza química. Para lo cual disponemos de las siguientes clasificaciones que se detallan a continuación (Chávez D, 2000).

Tabla 2. Clasificación en función de su densidad API

CLASE	API
Condensados	>40
Livianos	30 – 39,9
Medios	20- 29,9
Pesados	10- 19,9
Extrapesados	<9,9

Tomado de: CALLE, Luis. Química y características del petróleo y productos básicos, Quito, 2008. p.15.

Productos derivados del petróleo

El petróleo crudo, extraído del suelo, se separa en fracciones mediante destilación fraccionada denominada refinación. La refinación es el conjunto de procesos físicos y químicos a los que se somete el crudo para obtener, mediante destilación fraccionada, los distintos hidrocarburos con propiedades y características particulares como los alcanos. Productos de la destilación del petróleo (materia prima) (Coeymans, J. & Tomás Morel, J., 1992).

Gas, entre -165 °C y 30 °C. Está formado por metano, etano, propano y butano que se emplean sobre todo como combustibles.

- Gasolina, entre 30 y 200 °C. Tiene de 5 a 12 átomos de carbono. Se emplea como combustible para automóviles y aviones.
- Queroseno, entre 175 y 325 °C. Tiene de 12 a 18 átomos de carbono, y se emplea en la producción de diesel.
- Aceites pesados o aceite diesel, entre 175 y 400 °C. Tiene de 15 a 18 átomos de carbono. Se usan como combustible para hornos y motores diesel.
- Aceites lubricantes, a unos 350 °C. Tiene de 16 a 30 átomos de carbono; se emplea para la lubricación.
- Ceras de parafina (sólida a temperatura ordinaria). Compuestos formados por más de 20 átomos de carbono. Se emplean para

fabricar velas.

- Asfalto (sólido de color negro). Mezclado con arena se emplea para pavimentar.

Contenido de impurezas en el petróleo

Las impurezas en el aceite se clasifican en dos grupos: el primero son las impurezas oleofóbicas que son los componentes insolubles del petróleo crudo y el segundo se refiere a las impurezas oleofílicas en las que los componentes solubles están presentes o contenidos en el petróleo crudo (McCarthy K. & Rojas K, 2011).

Tabla 3. Impurezas del petróleo

Impurezas oleofóbicas	Contenido en el crudo
Sales inorgánicas, $\frac{ml\ ssssl\ l}{1000\ BBBBBB\ ccccccccc}$	10-1000
Agua, %V	0,1-2
Sedimentos, $\frac{lb\ sed.}{1000\ BBL\ crudo}$	1-1500
Impurezas oleofílicas	Contenido en el crudo
Compuestos de Azufre, %P de S Compuestos organometálicos, ppm Ácidos Nafténicos, %V	0,1-6,0
Compuestos de Nitrógeno, %V	5-400
Compuestos oxigenados no ácidos, %P	0,03-0,4
	0,05-15
	0-2

Tomado de: CALLE, Luis. Química y características del petróleo y productos básicos, Quito, 2008.p. 108

Las impurezas del petróleo que son removidas en los métodos de desalado son principalmente las oleofóbicas y parte de los compuestos organometálicos.

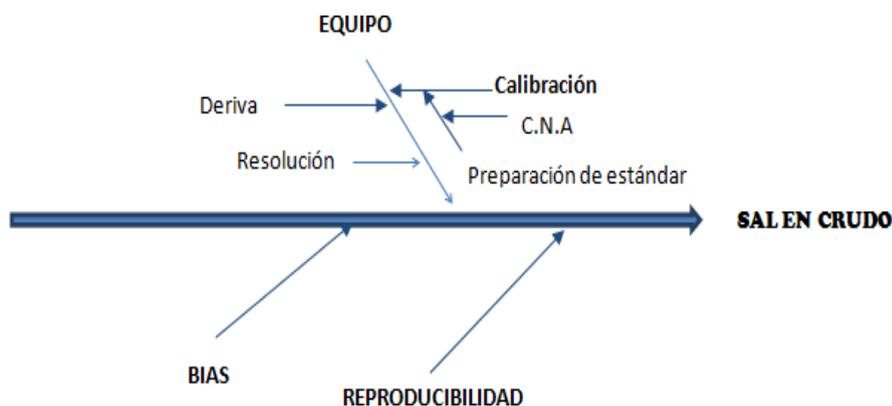
Especificaciones de los productos derivados del petróleo

Sal en crudo

El contenido de sales inorgánicas, generalmente cloruros de sodio, potasio y magnesio en el petróleo crudo, es inherente a su propio proceso de formación y se disuelve en el agua que lo acompaña en los reservorios. Su presencia es nociva, incluso en pequeñas dosis, por dos motivos principales, en primer lugar, por su acumulación en equipos de proceso, como columnas, hornos, intercambiadores, etc. Y en segundo lugar porque por descomposición dan lugar a los respectivos aniones ácidos, con su consiguiente efecto corrosivo en el lugar donde se depositan las sales (Diky Pranondo, 2020).

El contenido de las sales en un mismo crudo puede variar con el tiempo, dependiendo de las condiciones de extracción en el yacimiento, por lo que siempre es necesaria su determinación antes del tratamiento. Esto se debe a la corrosión y las incrustaciones que causan durante los procesos de refinación y los altos costos de reparación y mantenimiento de los equipos de proceso (Fortuny M., Silva E. B., Filho A. C., Melo R. L. F. V., Nele M., Coutinho R. C. C. & Santos A. F.,2008). El objetivo es reducir el contenido de sales y agua en el crudo procesado y reducir la corrosión por hidrólisis de estas sales, principalmente sales en forma de cloruros como cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de magnesio, que forma ácido clorhídrico altamente corrosivo en presencia de agua (Vanessa, A., Valbuena, L., Armando, J. & Hernandez, R., 2010).

Figura 2. Diagrama de Ishikawa para el Método de Sal en Crudo



Métodos de separación de agua emulsionada en crudo

El petróleo luego de ser sometido a un tratamiento preliminar de eliminación de agua libre y sólidos, aún contiene agua emulsionada en el crudo en forma de glóbulos de tamaño variable desde 0,00001mm, hasta de varios milímetros de diámetro. El agua es altamente salina y a las unidades de tratamiento que permiten su eliminación se conocen como deshidratadores o desaladores de petróleo crudo (Velásquez, I. & Pereira, J. C., 2014).

Existen diferentes métodos de tratamiento para romper la emulsión y tienen mayor aplicación en los campos de producción antes de ser los crudos transportados o almacenados: entre ellos tenemos los siguientes:

- Separación por sedimentación
- Tratamientos térmicos
- Separación por filtración
- Tratamientos químicos
- Tratamientos eléctricos
- Tratamientos mecánicos (centrifugación)

En la mayoría de estos métodos de separación se inyecta agua de lavado al crudo emulsionado, provocando un mezclado íntimo entre estos flujos, con el propósito de disminuir la concentración del agua salina para posteriormente romper la emulsión y producir su separación (Rodríguez S., 2017).

Separación por sedimentación

Este método se basa en la diferencia de densidad entre el agua y el aceite. Consiste en dejar reposar el crudo emulsionado en un recipiente grande con fondo de hormigón y cónico para que el agua emulsionada decante al fondo del tanque; La tasa de sedimentación es función de la densidad y viscosidad del petróleo crudo. La degradación de la emulsión suele ir acompañada de la separación de sedimentos e hidrocarburos sólidos. Para obtener una mejor separación del agua se combina con otros procesos de tratamiento, pues, este método tarda mucho tiempo, además de requerir recipientes demasiado grandes (Fetter Pruneda E., Rivero E., Escobedo B., & Garfias Vázquez F,2005).

Tratamientos térmicos

El crudo al ser calentado favorece la separación del agua emulsionada debido a la disminución de la densidad y viscosidad del crudo, a la modificación de la tensión interfacial (tensión existente entre los glóbulos de agua y el crudo y a la vaporización de sus componentes ligeros que rompen la película de aceite que rodean los glóbulos de agua (Wauquier, J.P.,2004).

Separación por filtración

La emulsión de agua cruda se rompe al pasar por un medio filtrante, ya que los glóbulos de agua salina quedan atrapados en los bordes rugosos del medio y al mismo tiempo coinciden y forman gotas más grandes que se deslizan hacia el fondo del recipiente. La materia prima emulsionada generalmente se alimenta desde el fondo del contenedor y se descarga desde la parte superior sin contaminantes (Wauquier, J.P.,2004).

Tratamientos químicos

La eliminación de la emulsión se produce con la adición de productos químicos denominados desemulsionantes o tensioactivos, cuya finalidad es facilitar la descomposición de la emulsión, generando un desequilibrio en la estabilidad de la película de aceite que envuelve al glóbulo de agua. Existe la teoría de que las partículas emulsionadas tienen cierta carga eléctrica y la estabilidad de una emulsión se debe a la repulsión mutua debida a los signos iguales de cargas. Si de alguna manera se introducen cargas de signo opuesto por la acción del electrolito, la carga de la emulsión se neutraliza y la película se rompe (Wauquier, J.P.,2004).

Tratamientos eléctricos

Este método se usa más comúnmente en refinerías antes de que el petróleo crudo ingrese a la unidad de destilación atmosférica, conocida como unidad de desalado (DESALADOR ELECTRICO); además, este tratamiento se aplica en los campos de producción con fantásticos resultados. El método consiste en emulsionar el aceite con agua de lavado a una determinada presión y temperatura. Las sales se disuelven en el agua y las fases agua-cruda se separan mediante un campo eléctrico con corriente continua de alto potencial, para combinar las gotas de agua aumentando su tamaño con la consiguiente separación de la gravedad (Fetter Pruneda E., Rivero E., Escobedo B., & Garfias Vázquez F,2005).

Separación por centrifugación

La separación del agua emulsionada del crudo se produce por centrifugación, para lo cual la mezcla se somete a una

centrifugadora la cual desarrolla velocidades de rotación de aproximadamente 15.000 rpm, lo que permite generar una fuerza centrífuga correspondiente a 13.000 veces la gravedad, por lo que la separación de impurezas es mucho más rápida que un tratamiento de sedimentación y depende de la densidad del crudo (Wauquier, J.P.,2004).

Método para determinación de sal en crudo

Método electrométrico

El método a utilizar para la determinación de la sal en el crudo es el correspondiente a la norma ASTM D-3230-13, en el que se utiliza el método conductimétrico para determinar las sales disueltas, y en el que la conductividad de una solución de petróleo disuelta en una mezcla de alcoholes debido a la presencia de cloruros inorgánicos y otros materiales conductores, y el mismo que se somete a un voltaje eléctrico, esta determinación se realiza colocando la muestra homogeneizada en una celda de prueba que consta de un recipiente y un juego de electrodos, se presiona un voltaje a través de los electrodos. La concentración de las sales se obtiene tomando como referencia una curva de calibración basada en estándares elaborados para aproximar el tipo y concentración de cloruro en el crudo.

Concepto del método electrométrico

En la práctica, generalmente es posible diseñar el trabajo experimental de tal manera que se puedan considerar al mismo tiempo las propiedades apropiadas para proporcionar una comprensión sólida y general de la capacidad del procedimiento de análisis; tales como: linealidad, precisión, entre otros.

Inicialmente se planificó un diseño experimental para que la metodología se desarrollara en función de la disponibilidad de recursos y condiciones; además de lo establecido por la norma ASTM D3230-13. Las medidas se realizaron con un potenciómetro, equipado con un estabilizador de corriente de 110V; Siempre verifique en la pantalla que el equipo esté calibrado con una corriente de voltaje de $1\text{mmmmmm}5$ a 125VV cuando el vaso de precipitados contenga xileno. Además, el método es de tipo electrométrico cuantitativo ya que su propósito es determinar el contenido de sales en el petróleo crudo y sus derivados pasando una corriente a través de un par de electrodos hasta el analito (ASTM D3230-13).

METODOLOGIA

Tipo de estudio

El diseño de investigación utilizado es el estándar ASTM D3230-13 para determinar la concentración aproximada de cloruros (sales) en el petróleo crudo para su posterior desalación en la Refinería Estatal Esmeraldas. Las condiciones para el análisis bajo la supervisión del personal del laboratorio de control de calidad. El desarrollo de esta investigación se divide en tres etapas la primera etapa consiste en analizar el método de la sal (método eléctrico) en petróleo crudo, para luego obtener muestras de prueba, y las muestras cumplen con la norma ASTM D-4928 para asegurar que las muestras estén completamente homogeneizadas con un mezclador adecuado, la segunda etapa consiste en calibrar, verificar y operar el equipo de acuerdo con las instrucciones del fabricante para preparar el equipo para su operación y como tercera etapa consiste en preparar los materiales y reactivos para la realización del análisis, para comprobar la eficiencia del método, comparando los resultados con los valores obtenidos tras la desalación. Todas las operaciones correspondientes al método de la sal de crudo (método eléctrico) se realizan en el laboratorio de Control de Calidad de Refinería Estatal de Esmeraldas. Este análisis se realizaba 5 veces en un turno de trabajo de 6 horas durante 3 meses en el año 2019 (Octubre - Diciembre). El espacio para el experimento se encuentra en el Laboratorio de Analítica de Refinería Estatal de Esmeraldas, que cuenta con el equipo adecuado para el análisis.

Población y muestreo

El llenado y muestreo consistió en un cargamento de crudo que ingresó a la refinería de Esmeraldas, de donde se tomó la muestra a un recipiente de muestreo de crudo de 750 ml, del cual se utilizaron para el análisis sólo 10 ml de crudo. Este método de prueba mide la conductividad en el petróleo crudo debido a la presencia de cloruros comunes como sodio, calcio y magnesio.

Aparato electrométrico de cloruro (fabricación comercial)

El aparato estará compuesto por una unidad de control capaz de producir y presentar varios niveles de voltaje, para aplicar tensión a un conjunto de electrodos suspendidos en un vaso de precipitados de ensayo que contiene una solución de ensayo. El aparato debe ser capaz de medir y mostrar la corriente conducida a través de la muestra de solución entre los electrodos en cada nivel de voltaje.

Parámetros de la herramienta electrométrica

Una vez obtenida la muestra de crudo pasamos al equipo en este caso el Salinómetro para la calibración del mismo. Preparación de aparato:

- Apoyar el aparato sobre una superficie plana y estable, como una mesa.
- Preparar el aparato para la operación de acuerdo con las instrucciones del fabricante para la calibración, verificación y operación de los equipos.
- Limpiar y secar todas las partes del vaso de precipitados de ensayo, los electrodos, y sus accesorios antes de comenzar la prueba, asegurándose de eliminar cualquier disolvente que se había usado para limpiar el aparato.

Verificación del equipo

La verificación del funcionamiento del equipo se realiza según lo descrito en programa de calibración, verificación y mantenimiento de equipos, mediante el uso de MRS, en 4 niveles dentro del rango que se utiliza. Registrar y reportar los datos obtenidos en el formato V03.06.01.03-F-01, Informe técnico y archivar en la ficha del equipo. Si los resultados obtenidos no cumplen con el criterio de aceptación, comunicar al Supervisor de Instrumental como un TNC "trabajo no conforme", para verificar el estado y funcionamiento del aparato y garantizar la conformidad.

Descripción

Este método de prueba cubre la determinación aproximada de concentración de cloruros (sal) en el crudo. El rango de concentración cubierto es de 0 a 500 mg/Kg o de 0 a 150 lbs/1000 bbl como concentración de cloruros por volumen de crudo. Este método mide la conductividad de cloruros en el crudo debido a la presencia de cloruros comunes, tales como sodio, calcio y magnesio. Otros materiales conductores también pueden estar presentes en el crudo. Los valores establecidos en unidades SI son considerados como estándar. Las unidades de concentración aceptables son g/m^3 o PTB (lbs/1000 bbl). Esta norma no busca discutir todo lo concerniente a seguridad, asociada con su uso en algún momento. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer las prácticas de seguridad y salud apropiada y determinar la aplicabilidad de limitaciones reguladoras antes de su uso.

Equipos, materiales, reactivos, solución del método electrométrico

Equipos:

- Equipo automático K23050 analizador de sal en crudo (Salinómetro).
- Material de Referencia Certificado, patrón de referencia secundario o muestra de interlaboratorio ASTM.

Materiales:

- Probeta de vidrio con tapón
- Pipeta
- Mezcla Solvente para Sales
- Aceite neutro (mineral)
- Alcohol antiséptico
- Papel absorbente

Reactivos puros (de grado Analítico):

- Disolvente de alcohol mixto
- Hexanos, grado reactivo,
- El cloruro de calcio (CaCl_2) Solución (10 g / L)
- Cloruro de magnesio (MgCl_2) Solución (10 g / L)
- Cloruro de sodio (NaCl) Solución (10 g / L)
- Xileno, grado reactivo, pureza mínima.

Soluciones:

- Sales, solución mixta (solución concentrada).
- Sales, solución mixta (solución diluida).

RESULTADOS

Procedimiento y obtención de la muestra de crudo

Se obtiene una muestra para el ensayo de acuerdo con la norma ASTM D4928. Asegúrese de que la muestra esté completamente homogenizada con un mezclador adecuado.

Muestras de materiales muy viscosos pueden ser calentadas hasta que son razonablemente fluido antes de que se muestrean; sin embargo, ninguna muestra se calienta más de lo necesario para reducir la viscosidad a un nivel manejable.

Muestras de aceite crudo contienen agua y sedimentos y son no homogenizables por naturaleza. La presencia de agua y sedimentos influirá en la conductividad de la muestra. El mayor cuidado se tendrá en la obtención de muestras representativas homogeneizadas.

Procedimiento

Normalización del equipo

La conductividad de las soluciones está influenciada por la temperatura de la muestra cuando se realiza una medición. La temperatura de la muestra en el momento de la medición debe estar dentro de los 3 ° C a los que se creó la curva de calibración.

El menú de Calibración de Sal es el punto donde el instrumento establece su relación entre la conductividad y la concentración de sal. Antes de entrar en este menú, la lectura de la temperatura del instrumento debería haber sido verificada y la conductividad "cero" y "span" establecidos. Cuando se selecciona este menú, el K23050 solicita al usuario:

Calibración de sal

¿Borrar Viejas Calibraciones?

Si_____x

No_____

El operador utiliza las teclas de flecha para seleccionar si los datos de calibración antiguos se borrarán o no de la memoria no volátil. Si, las calibraciones viejas no se borran, los estándares hechos con diversas soluciones en blanco se pueden mezclar.

Si se determina que se pasó por alto un punto de calibración o se realizó incorrectamente, el usuario puede optar por NO borrar datos de calibración antiguos y volver a entrar en el punto de calibración en cuestión. Una vez iniciado el "Menú de calibración de sal", se presenta al usuario una lista de valores de sal estándar. Son:

En blanco, 1 PTB, 3 PTB, 5 PTB, 10 PTB, 16 PTB, 21 PTB, 26 PTB, 31 PTB, 40 PTB, 51 PTB, 66 PTB, 75 PTB, 86 PTB, 101 PTB, 151 PTB, y Ext.

Tabla 4. Tabla de muestra Estándar

Sal, g/m ³ del petróleo crudo	Sal, lb/1000 bbl de petróleo crudo	Solución mixta sales (diluida), ml
3	1.0	0.3
9	3.0	1.0
15	5.0	1.5
30	10.0	3.0
45	16.0	4.5
60	21.0	6.0
75	26.0	8.0
90	31.0	9.5
115	40.0	12.0
145	51.0	15.0
190	66.0	20.0
215	75.0	22.5
245	86.00	25.5
290	101.0	30.5
430	151.0	45.0

Tomado de: ASTM D-3230-13 Método de prueba estándar para Sales en petróleo crudo (Método Electrométrico).

Preparación del blanco para calibración

1. En una probeta graduada con tapón de 100 ml, limpia y seca, adicione 15 ml de xileno.
2. Adicione 10 ml de aceite neutro (mineral) con una pipeta, asegurándose de lavarla completamente en su parte interna con Xileno y vertiendo el enjuague en la probeta.

3. Adicione xileno a la probeta hasta que su volumen sea de 50 ml, tapar y agitar vigorosamente durante 30 segundos y dejar reposar durante 1 minuto.
4. Adicione 50 ml de mezcla alcohólica y agitar vigorosamente por unos 30 segundos. Deje reposar la mezcla por 5 minutos.
5. Verter el contenido de la mezcla a analizar en el beaker de pruebas del Salinómetro.
6. Introducir los electrodos de medición en el beaker con la muestra asegurando que los mismos queden totalmente sumergidos.
7. Realice la lectura en forma directa del Salinómetro en PTB y repórtela como blanco. Cuando la lectura es mayor de 0.25 mA a 125 V, indicará la presencia de algún contaminante presente en la mezcla.
8. Limpie y seque los electrodos y el vaso de análisis. Recuerde lavar los electrodos con alcohol y límpielos con papel absorbente.

El procedimiento de calibración debe ser sistemático:

- 1) Enjuagar los electrodos del sensor en alcohol y secar.
- 2) Colocar los electrodos en una solución estándar de sal seleccionada y medida con precisión. Seleccione ese estándar de la lista a través de las teclas de flecha y pulse "ENTER". El instrumento visualizará la lectura de la conductancia para la vista del operador.
- 3) Cuando la lectura de conductancia se haya estabilizado, presione la tecla "ENTER".

El operador debe ahora repetir los pasos de calibración de sal 1 a 4 para todos los valores estándar de sal. Una vez finalizada la calibración seleccione "Ext." Presione "ENTER" La unidad volverá al menú de selección principal.

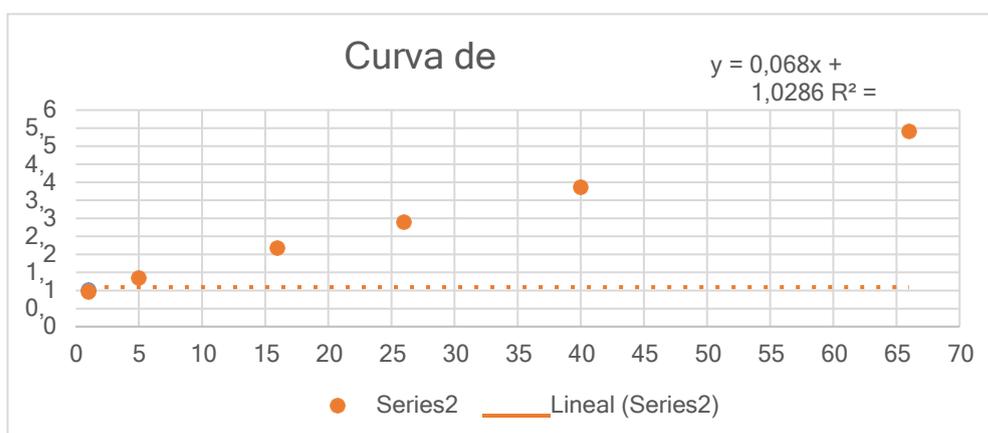
- Hay que señalar varias cosas acerca de la calibración de "sal".
- Siempre se debe utilizar el estándar "Blanco".
- No es necesario introducir todos los valores estándar restantes. Sin embargo, el instrumento establece una pendiente lineal entre cada valor estándar utilizado.

El instrumento no calculará un valor de sal si encuentra una medida de conductividad mayor o menor que la obtenida durante la calibración de la sal. En estos casos, mostrará 999999 PTB como el valor de sal medido.

Tabla 5. Concentración y Conductancia

Concentración	Conductancia
Blanco	0,66
1	0,96
5	1,35
16	2,18
26	2,90
40	3,85
66	5,40

Figura 5. Curva de Calibración



Preparación de la muestra para analizar

En el desarrollo de esta fase se define la cantidad de muestra y el tiempo utilizados en el procedimiento mencionado a continuación de acuerdo con la Norma ASTM D-3230, la cual se homogenización de la muestra de crudo que va a analizar durante 2 minutos.

Preparación de los reactivos y soluciones

Con el fin de optimizar la herramienta se plantea la selección de otros aditivos diferentes a los mencionados en la norma debido a la dificultad para adquirirlos. Para esto se realiza el procedimiento planteado en la norma ASTM D-3230-13.

Reactivos puros (de grado Analítico).

- Disolvente de alcohol mixto: mezcle 63 volúmenes de 1-butanol y 37 volúmenes de alcohol metílico absoluto (anhidro). A cada litro de esta mezcla, agregue 3 ml de agua. (Advertencia: inflamable. El líquido provoca quemaduras en los ojos. Vapor nocivo. Puede ser mortal o causar ceguera si se ingiere o inhala).
- Hexanos, grado reactivo, (Advertencia-Extremadamente inflamable, nocivo si se inhala.)
- El cloruro de calcio (CaCl_2) Solución (10 g / L) -Traslado $1,00 \pm 0,01$ g de CaCl_2 , o el peso equivalente de una sal hidratada, en un matraz aforado de 100 y se disuelven en 25 ml de agua. Diluir hasta la marca con disolvente de alcohol mixto.
- Cloruro de magnesio (MgCl_2) Solución (10 g / L) - Transferir $1,00 \pm 0,01$ g de MgCl_2 , o el peso equivalente de una sal hidratada, en 100 ml de matraz volumétrico y se disuelven en 25 ml de agua. Diluir hasta la marca con disolvente de alcohol mixto.
- Cloruro de sodio (NaCl) Solución (10 g / L) -Transferir $1,00 \pm 0,01$ g de NaCl en un matraz volumétrico de 100 y se disuelven en 25 ml de agua. Diluir hasta la marca con disolvente de alcohol mixto.

Soluciones:

- Sales, solución mixta (solución concentrada) -Combinar 10,0 ml de la CaCl_2 solución, 20,0 ml de la MgCl_2 solución y 70,0 ml de la solución de NaCl , y se mezcla a fondo.
- Sales, solución mixta (solución diluida) -Transferir 10 ml de la solución de cloruros mezclados concentrado en un matraz volumétrico de ml, y diluida 1000 hasta la marca con disolvente de alcohol mixto.

Determinación en muestra

- 1) En una probeta graduada con tapón de 100 ml, limpia y seca, adicione 15 ml de xileno.
- 2) Adicione 10 ml de la muestra de crudo a analizar con una pipeta, asegurándose de lavar la pipeta con un poco de xileno hasta quedar libre de crudo, y vertiendo su contenido en la probeta.
- 3) Agregue xileno hasta 50 ml. Tápela y agite vigorosamente por 30 segundos y dejar al reposo durante 1 minuto.
- 4) Adicione 50 ml de mezcla alcohólica y agitar vigorosamente por 30 segundos.
- 5) Reposar la muestra por 5 minutos.
- 6) Vierta el contenido en el beaker de pruebas del Salinómetro, asegúrese que los electrodos queden totalmente sumergidos en la solución.
- 7) Realizar la lectura en forma directa del Salinómetro en PTB de la muestra de crudo.
- 8) Corregir la lectura restando la lectura del contenido de sal del blanco a la lectura del contenido de sal de la muestra de crudo.
- 9) Reporte este dato como el contenido de sal de la muestra de crudo analizada en PTB.

Tabla 6. Contenido de la muestra

Sustancia	Volumen (ml)
Crudo	10
Mezcla de Alcohol	50
Xileno	40
Total	100

Tabla 7. Lectura de Sal del Instrumento en PTB

Fecha	No. Det.	Análisis 1 (PTB)	Análisis 2 (PTB)	Análisis 3 (PTB)	Análisis 4 (PTB)	Promedio PTB
1/10/2019	1	19,77	19,7	17,38	20,15	19,08
	2	20	18,41	21,1	18,9	
	3	18,89	20,93	18,85	19,72	
	4	21,96	17,14	16,31	18,38	
	5	20,37	19,14	16,28	18,16	
2/10/2019	1	18,86	21,13	19,89	19,09	19,32
	2	21,54	20,14	19,36	19,13	
	3	17,34	17,15	17,45	20,05	
	4	21,42	18,32	18,65	17,21	
	5	21,68	21,18	18,81	17,9	
3/10/2019	1	19,57	21,91	21,81	18,71	19,86
	2	18,21	19,85	19,54	17,17	
	3	21,33	17,76	19,72	19,81	
	4	20,33	21,95	20,76	18,64	
	5	20,25	20,09	21,67	18,15	
4/10/2019	1	20,26	19,17	20,36	21,72	19,56
	2	17,37	18,33	17,81	20,53	
	3	19,53	19,94	21,86	20,94	
	4	21,12	19,95	21,05	18,23	
	5	19,12	17,2	19,42	17,31	
7/10/2019	1	19,88	20,04	20,6	18,68	19,89
	2	18,37	17,19	20,42	19,95	
	3	19,38	21,45	17,64	21,99	
	4	19,53	21,32	19,68	21,81	
	5	17,74	21,61	21,42	19,12	

Tabla 8. Lectura de Valor de Conductividad en μS

Fecha	No. Det.	Análisis 1 (μS)	Análisis 2 (μS)	Análisis 3 (μS)	Análisis 4 (μS)	Promedio (μS)
1/10/2019	1	2,55	2,41	2,74	2,6	2,60
	2	2,77	2,55	2,73	2,59	
	3	2,73	2,65	2,63	2,41	
	4	2,63	2,58	2,49	2,63	
	5	2,7	2,45	2,56	2,6	
2/10/2019	1	2,33	2,28	2,45	2,29	2,47
	2	2,27	2,69	2,33	2,36	
	3	2,32	2,72	2,25	2,44	
	4	2,36	2,56	2,48	2,51	
	5	2,77	2,74	2,73	2,49	
3/10/2019	1	2,41	2,55	2,28	2,44	2,55
	2	2,74	2,44	2,5	2,33	
	3	2,46	2,65	2,79	2,64	
	4	2,63	2,74	2,6	2,32	
	5	2,63	2,74	2,33	2,77	
4/10/2019	1	2,79	2,74	2,77	2,33	2,56
	2	2,3	2,25	2,7	2,76	
	3	2,28	2,53	2,33	2,76	
	4	2,69	2,76	2,72	2,39	
	5	2,37	2,58	2,51	2,63	
7/10/2019	1	2,77	2,57	2,76	2,33	2,48
	2	2,38	2,26	2,52	2,56	
	3	2,28	2,61	2,35	2,45	
	4	2,41	2,32	2,73	2,31	
	5	2,41	2,41	2,77	2,47	

Análisis de variables

Los análisis estadísticos que se realizan posteriormente de haber sacado los resultados de las muestras de crudo y conllevan a evitar futuros daño en planta. Este estudio minucioso de las principales variables de operación del proceso que se lleva a cabo en el sistema nacional de refinación tiene la finalidad de hacerle una aportación al sector, así como una recomendación del camino que debe tomar dicho proceso, para enfrentar los retos requeridos un tratamiento más sofisticado para proteger las instalaciones y obtener derivados del petróleo con mayor calidad y valor agregado.

Medidas de tendencia central

Desviación estándar

En estadística se conocen tres diferentes medidas de tendencia central, cuya utilización varía de acuerdo con lo que se desee realizar con el conjunto de datos recolectados. Esas tres medidas de tendencia central son la media, la mediana y la moda.

La Media

La media, llamada también media aritmética, es la medida de tendencia central conocida comúnmente como "promedio".

$$\bar{X} = \frac{\sum f_i}{n}$$

Donde:

\bar{X} = media o promedio.

$\sum f$ = sumatoria de datos nominales.

n = número de datos.

Medida de dispersión

Desviación estándar, es la medida de dispersión y define que tanto se dispersan los valores, alejándose poco o mucho de la media.

$$S = \sqrt{\frac{\sum f_i (y_i - \bar{x})^2}{N}}$$

Donde:

S = desviación estándar

f = frecuencia de los datos

y_i = datos unitarios

\bar{x} = la media

N = número de datos

Varianza

Medida de dispersión que representa la variabilidad de una serie de datos respecto a su media.

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N}$$

X = variable

x_i = observación número i de la variable X

N = número de observaciones

\bar{x} = media

Eficiencia

También conocida como rendimiento es la relación que existe entre la cantidad de sal que entra y la cantidad de sal que sale del proceso, dada en porcentaje:

$$\%EE = \frac{CC_{ee} - CC_{ss}}{CC_{ee}} * 100$$

CC_{ee}

Donde:

$\%E$ = Eficiencia expresada en porcentaje

C_e = Concentración de sal a la entrada (PTB)

C_s = Concentración de sal a la salida (PTB)

Repetibilidad

La diferencia entre resultados sucesivos, obtenidos por el mismo operador con el mismo aparato en condiciones de funcionamiento constantes en material de ensayo, que, en el largo plazo, en el funcionamiento normal y correcta del método de ensayo, exceder los siguientes valores en un caso de veinte.

$$vv(mmmm/kkmm) = 0.3401XX^{0.75}$$

$$vv(lvv/1000 vvvll) = 0.2531YY^{0.75}$$

Dónde:

X = La media de dos resultados de ensayo en mg/kg, y

Y = El promedio de dos resultados de la prueba en lb/1000 bbl (PTB).

Reproducibilidad

La diferencia entre dos resultados individuales e independientes, obtenidos por diferentes operadores de trabajo en diferentes laboratorios con material idéntico, que, en el largo plazo, superar los siguientes valores en sólo un caso en veinte.

$$RR(mmmm/kkmm) = 2.7803XX^{0.75}$$

$$RR(lvv/1000 vvvll) = 2.069YY^{0.75}$$

donde:

X = La media de dos resultados de ensayo en mg/kg, y

Y = El promedio de dos resultados de la prueba en lb/1000 bbl (PTB).

Resultados del análisis

La determinación de la cantidad de sal presente en una muestra de crudo es de especial importancia en la industria petrolera, ya que la presencia en una cantidad considerable, puede traer problemas de corrosión, taponamiento de tuberías entre otros; que afectan el precio de producción y refinamiento del petróleo. De acuerdo a la cantidad de sal presente en el crudo de P.T.B. (Libras por Mil Barriles), este resulta apto para transporte y procesos de refinación, donde usualmente desalan el crudo de entrada entre 10 y 16 P.T.B. Debido al bajo contenido de sales presentes, se puede inferir que el crudo corresponde a un valor bajo de BSW. Lo anterior debido a que la formación del HCl (agente altamente corrosivo), se hace posible gracias a la presencia de NaCl y agua, es por ello que se puede hacer la apreciación anterior y relacionar la presencia de sales al contenido de agua presente en el crudo. Según los datos obtenido es de esperar que en los campos petroleros donde se extraen el petróleo crudo no se encuentran un mayor grado de afectación por problemas de corrosión o incrustación de la tubería, debido al bajo contenido de agua y con ello de sales disueltas en el crudo. Con este resultado se puede decir que no es necesario hacer ningún tipo de tratamiento de desalinización adicional, reduciéndose en gran manera los costos de operación, por parte de la compañía y a la vez se garantiza mayor vida útil de los equipos, ya que este crudo no origina un alto riesgo para la empresa al referirse al manejo y transporte del crudo, ya que al disminuir las sales contenidas en este, disminuye la posibilidad de presentarse corrosión por picadura en oleoductos y demás equipos operacionales

CONCLUSIONES

La precisión de este método depende de factores como la correcta manipulación del aparato y las lecturas adecuadas de la intensidad de las muestras, la conductividad eléctrica de la solución de crudo, disuelta en un solvente cuando esta solución está sujeta a la tensión de corriente alterna, el flujo de corriente resultante es proporcional al contenido.

En la ejecución normal del ensayo se debe cumplir que la diferencia entre dos valores en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad (al 95,45%) no debe exceder al valor de los parámetros de desempeño fijados.

Al determinar el contenido de sal por medio del potenciómetro nos indica que las muestras de crudo analizadas arrojan un contenido de sal donde el valor más bajo es de 17, 31 PTB y con un valor máximo 24,33 PTB, específicamente las refinerías admiten una cantidad de sales a una concentración entre 10-20 PTB para el paso a la refinación.

El uso de un solo voltaje en la medición de corriente no afecta en los resultados, para correlacionar la corriente con el voltaje obtenido la conductividad, debido a que el valor de la conductividad va a variar sin importar que el voltaje siempre será el mismo.

REFERENCIAS

- Aleisa, R. M.; Akmal, N. An In-Situ Electropolymerization Based Sensor for Measuring Salt Content in Crude Oil. *Talanta*; 2015.
- Ancheyta, Jorge; Speight, James G. *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. CRC Press. Madrid, 2007. p. 125.
- ASTM D-3230-13 Método de prueba estándar para Sales en petróleo crudo (Método Electrométrico).
- Barberii, E. E.; *El Pozo Ilustrado*; Caracas: Ediciones Fonciend; 1998.
- Chávez D.; *Valoración tecnológica del Petróleo Crudo y sus Productos*, ESIQIE-IPN; México; 2000.
- Coeymans, J.; Tomás Morel, J. *Sistemas de Demanda Por Derivados de Petróleo Del Sector Transporte Camionero y Del Sector Comercial Público y Residencial*. Chile 1962-1988 No 146; 1992.
- Diky Pranondo. A ANALISIS SALT CONTENT DAN PERHITUNGAN KOMPENSASI PENYIMPANGAN SALT CONTENT (PSC) MINYAK SERAH STASIUN PENGUMPUL UTAMA (SPU) LIMAU BARAT KE PPP PRABUMULIH DI PT PERTAMINA EP ASSET 2 FIELD LIMAU. *Jurnal Teknik Patra Akademika*; 2020.
- Dr. Phil. Walter E. Petrascheck; Carlos Castells; "Yacimientos y Criaderos" Ediciones Omega, S.A. de C.V. Casanova, 220 Barcelona; 1965.
- Duval, S.; Less, S.; Szczebiot, R.; Prada, I. C.; White, R.; Al-Khabaz, S.; Vilagines, R.; *The Development and Field Testing of Novel Online Salt-in-Crude Oil Measurement Method and Analyzer - A Systematic Approach to Technology Qualification*. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference; 2017.
- EP PETROECUADOR.; *El petróleo en el Ecuador la nueva era petrolera*; Quito; 2013.
- Fetter Pruneda, E.; Rivero E.; Escobedo B.; Garfias Vázquez F.; *Optimum Temperature in the Electrostatic Desalting of Maya Crude Oil*. *Chem. Soc*; 2005.
- Fortuny, M.; Silva, E. B.; Filho, A. C.; Melo, R. L. F. V.; Nele, M.; Coutinho, R. C. C.; Santos, A. F.; *Measuring Salinity in Crude Oils: Evaluation of Methods and an Improved Procedure*. *Fuel* 2008.
- GIBILISCO, Stan, G; *Teach yourself electricity and electronics*; McGraw Hill; 2019.
- Hechavarría-Hernández, A.; Arada-Pérez, María de los Ángeles. *Estimación de La Incertidumbre de La Medición En Análisis Químico, Un Caso de Estudio*. *Revista Cubana de Química* 2017, 29 (1), 54-72.
- Larrea, C. *Hacia Una Historia Ecológica Del Ecuador: Propuestas Para El Debate*; 2005.
- McCarthy K., Rojas K.; *La geoquímica básica del petróleo para la evolución de las rocas generadoras*; *Oilfield Review Schlumberger*; 2011
- Rodríguez, S.; *Evaluación de la compatibilidad entre mezclas de petróleo crudo bajo condiciones*; Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria; México; 2017.
- Rojano, R.; Arregoces, H.; Restrepo, G. *Composición Elemental y Fuentes de Origen de Partículas Respirables (PM10) y Partículas Suspendidas Totales (PST) En El Área Urbana de La Ciudad de Riohacha, Colombia*. *Información tecnológica*; 2014.
- Soledad Vogliano; *CONFLICTOS SOCIOECOLÓGICOS ECUADOR-Extracción petrolera en la Amazonia*. Amazonia; 2009.
- Torsaeter O., Abtahi M.; *Libro de trabajo del laboratorio de ingeniería de yacimientos experimentales*; Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología; 2003.
- Vanessa, A.; Valbuena, L.; Armando, J.; Hernandez, R. *DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA ELECTROMÉTRICA PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DE SAL EN CRUDOS*; 2010.
- Velásquez, I.; Pereira, J. C.; *Emulsiones de Agua En Crudo. Aspectos Generales*. *Revista INGENIERÍA UC*; 2014.
- Vernon Smith, H., & Kenneth E., A.; *Crude Oil Emulsions*. En B. Howard B., *Petroleum Engineering Handbook*; Texas: Richardson; 1987 p. 19-10.
- Wauquier, J.P.; *El Refino del Petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*; Ediciones Díaz de Santos; 2004.
- Ximena, D.; Haydée Quiroga Becerra; Dionisio Laverde Cataño. *Evaluación de La Formación de Ácido Clorhídrico a Partir de La Hidrólisis de Las Sales Inorgánicas En Crudos Con Presencia de Ácidos Nafténicos.*; Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga, Colombia; 2015