



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA**

**EFFECTO DEL pH EN LA
ELECTRODESHIDRATACIÓN DEL CRUDO
MAYA EN VÍAS DE REDUCIR LA EMISIÓN DE
GASES CONTAMINANTES AL AMBIENTE EN
LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA
DEL PROCESO**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRA EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

PRESENTA:

ILIANA ARTEAGA REYES

UNAM
POSGRADO
Ingeniería

MÉXICO, D. F.

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO

<i>Presidente:</i>	Dr. Pedro Martínez Pereda
<i>Vocal:</i>	Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez
<i>Secretario:</i>	Dr. Germán Buitrón Méndez
<i>Suplente:</i>	Dr. Juan Genescá Llongueras
<i>Suplente:</i>	Dra. Petia Mijaylova Nacheva

ASESOR: Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez** por los consejos recibidos durante la realización de la tesis de maestría y por la atención recibida en la revisión de la tesis.

A los integrantes del jurado: **Dr. Pedro Martínez Pereda, Dr. Germán Buitrón Méndez, Dr. Juan Genescá Llongueras** y a la **Dra. Petia Mijaylova Nacheva**. Por la revisión de la tesis y sus valiosas sugerencias que sirvieron para enriquecer la tesis.

Al **Dr. Miguel Saloma Terrazas**, por el préstamo de la fuente de poder para la realización de esta investigación.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, **IMP**, por proporcionar las muestras del crudo Maya.

A todos los profesores de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, principalmente al **Dr. Simón González Martínez**.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, **CONACYT**, por otorgarme la beca para la realización de mis estudios de posgrado.

ÍNDICE

RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	1
Justificación	2
Objetivos	5
Objetivo general	5
Objetivos particulares	5
CAPÍTULO 1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DEBIDA A LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA	6
1.1 Composición química del combustible	7
1.1.1 Composición del crudo	7
1.1.2 Composición del gas	7
1.1.3 Composición del carbón	8
1.2 Emisiones atmosféricas por la quema de combustibles fósiles en una estación de energía eléctrica	8
1.3 Impacto ambiental debido a la producción de energía eléctrica	11
1.3.1 Calentamiento global	12
1.3.1.1 Gases de invernadero	12
1.3.1.2 Efecto invernadero	13
1.3.1.3 Fuentes y sumideros del dióxido de carbono producido antropogénicamente	15
1.3.1.4 Los modelos climáticos	17
1.3.1.5 Propuestas para disminuir las emisiones de dióxido de carbono	18
1.3.2 Precursores de la lluvia ácida	20
1.3.2.1 Papel del dióxido de azufre que proviene de la quema de combustible en el ciclo global del azufre	20
1.3.2.2 La lluvia ácida	22
1.3.2.3 Acciones para combatir los efectos ambientales de los óxidos de azufre y de nitrógeno	23
1.4 Efectos posibles a la salud por las emisiones de las estaciones de energía eléctrica	25
CAPÍTULO 2. ELECTRODESHIDRATACIÓN DEL CRUDO MAYA	27
2.1 Emulsiones	28
2.2 Tipo de emulsión de acuerdo a diversas teorías	29
2.2.1 Teorías cualitativas	29
2.2.1.1 Tensión interfacial	29
2.2.1.2 Ángulo de contacto	30
2.2.2 Teoría cinética	31
2.3 Formación de emulsiones en el campo petrolero	32

2.4 Factores que controlan la estabilidad de una emulsión W/O	32
2.4.1 Historia de producción	33
2.4.1.1 Técnicas de ascenso	34
2.4.1.2 Energía	34
2.4.1.3 Ciclos de presión	35
2.4.1.4 Ciclos térmicos	35
2.4.1.5 Desemulsionante químico	36
2.4.1.6 Agua	37
2.4.2 Características del crudo	38
2.4.2.1 Gravedad específica del crudo	38
2.4.2.2 Viscosidad	38
2.4.2.3 Conductividad	39
2.4.2.4 Asfaltenos/Parafinas	39
2.4.2.5 Sólidos	40
2.4.2.6 Tensión interfacial	40
2.4.3 Características del agua emulsionada	43
2.4.3.1 pH del agua	43
2.4.3.2 Salinidad de la salmuera	44
2.4.3.3 Sólidos suspendidos totales	44
2.5 Problemas debidos a las emulsiones estables	45
2.6 Rompimiento de emulsiones	45
2.6.1 Coalescencia electrostática	46
2.6.2 Cinética de la desemulsión usando el método electrostático	48
2.7 Diseño de desaladores electrostáticos	49
2.7.1 Desalado electrostático	49
2.7.2 Crudos ligeros	51
2.7.3 Crudos pesados	52
2.7.4 Justificación del desalado	54
2.8 El petróleo en México	55
2.9 El desalado en México	57
CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN	58
3.1 Metodología	59
3.2 Diseño experimental	63
3.3 Diseño del electrodeshidratador	64
3.4 Descripción de la celda	66
3.5 Material y Reactivos	69
3.6 Preparación de la emulsión	71
3.7 Prueba de deshidratación	73

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	75
4.1 Efecto del pH de la fase dispersa de la emulsión W/O en la deshidratación electrostática del crudo Maya	76
4.2 Modelo estadístico para la electrodeshidratación del crudo Maya	83
4.3 Efecto del tipo de electrolito empleado en la fase dispersa de la emulsión W/O en la electrodeshidratación del crudo Maya	87
4.4 Estimación de las emisiones de CO ₂ debido a la electrodeshidratación del crudo Maya	87
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	94
5.1 Conclusiones	95
5.2 Recomendaciones	96
ANEXO I	97
Análisis de varianza para el modelo lineal de superficie de respuesta al emplear la solución acuosa de CuSO ₄ 5 H ₂ O 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O	97
ANEXO II	100
Análisis de varianza para el modelo de la interacción de dos factores de superficie de respuesta al emplear la solución acuosa de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O	100
REFERENCIAS	102

RESUMEN

La realización de esta tesis consistió en observar el efecto que tiene el pH de la fase dispersa de una emulsión W/O en la deshidratación por campo eléctrico con la finalidad de encontrar el pH óptimo. El pH óptimo es aquel en donde se obtiene una mayor deshidratación al emplear un tiempo específico de proceso. En otras palabras, es el pH en donde se tiene una rapidez de deshidratación mayor.

Al obtener el pH óptimo de deshidratación para el crudo Maya se puede reducir el consumo energético. Como resultado de tener un menor consumo energético se quemarán menos hidrocarburos puesto que la electricidad se produce principalmente empleando a estos. De esta manera se liberan menores cantidades de contaminantes atmosféricos, como el CO₂ que produce un efecto global (calentamiento global) y el SO₂ y los NO_x que tienen un efecto local como la lluvia ácida.

Por lo tanto, el ajuste del pH es importante no solo para controlar los problemas debidos a la corrosión, también es una variable muy importante en el proceso de deshidratación electrostática.

Debido a que la variable a estudiar en esta investigación fue el pH de la fase dispersa, la concentración de la fase dispersa, solución acuosa de CuSO₄ 5H₂O 0.08 M en la primera parte experimental y solución acuosa de NaCl 0.1 M en la segunda parte experimental, así como las demás variables: distancia entre los electrodos, geometría y material de los electrodos, potencial aplicado, temperatura, etc., se mantuvieron constantes.

En la primera parte experimental de la tesis se notó que al emplear una solución acuosa de CuSO₄ 5H₂O 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O, el pH óptimo para el intervalo empleado (pH de 2.5 a 4.5) fue el de 4.5, puesto que es el que presenta un mayor % de deshidratación.

No se pudo obtener un pH de la fase dispersa mayor a 4.5 puesto que se observó que al adicionar una solución de NaOH se obtenía un precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, por lo cual la concentración del CuSO_4 cambiaba, además de que ya no se tenía una fase homogénea que es característica de una solución.

En la segunda parte experimental de la tesis se empleó una solución acuosa de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O mientras que la fase continua fue el crudo Maya. De esta manera se pudo trabajar con valores de pH ácido y básico, y no se presentó ningún precipitado. Se observó que es mejor trabajar a pH 6 cuando el tiempo de deshidratación electrostática es de 1 hora.

El % de deshidratación obtenido fue mayor al emplear una solución acuosa de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O que al emplear una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M para las mismas condiciones (pH y tiempo).

Se empleó la metodología de superficies de respuesta para obtener el modelo que describe el proceso de electrodeshidratación del crudo Maya. Se encontró un modelo lineal de superficie de respuesta al emplear la solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O, mientras que al emplear la solución de NaCl 0.1 M se obtuvo el modelo de la interacción de dos factores de superficie de respuesta.

Se estimaron las emisiones teóricas de CO_2 para cada pH de la fase dispersa de la emulsión W/O pudiendo observar que para un tiempo de electrodeshidratación de 1 hora y empleando una fase dispersa de NaCl 0.1 M se generan menos emisiones atmosféricas cuando la rapidez de deshidratación es mayor.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Justificación

La generación de energía eléctrica en México se realiza por medio de varias tecnologías, las cuales son: centrales hidroeléctricas, termoeléctricas, eoloeléctricas, nucleoeeléctricas, carboeléctricas y geotermoeléctricas.

Como se observa en la figura 1, en la República Mexicana el 60.37% de la generación de energía eléctrica proviene de las centrales termoeléctricas. De acuerdo con datos de la Comisión Federal de Electricidad (CFE), al cierre del año 2000 esta institución contaba con una capacidad efectiva instalada para generar energía eléctrica por 35,869 Megawatts (MW), de los cuales:

- ❖ 9,390 MW provienen de centrales hidroeléctricas,
- ❖ 21,657 MW provienen de centrales termoeléctricas (esta consume hidrocarburos),
- ❖ 2,600 MW de centrales carboeléctricas,
- ❖ 855 MW de centrales geotermoeléctricas,
- ❖ 1,365 MW de centrales nucleoeeléctricas, y
- ❖ 2.2 MW de centrales eoloeléctricas.

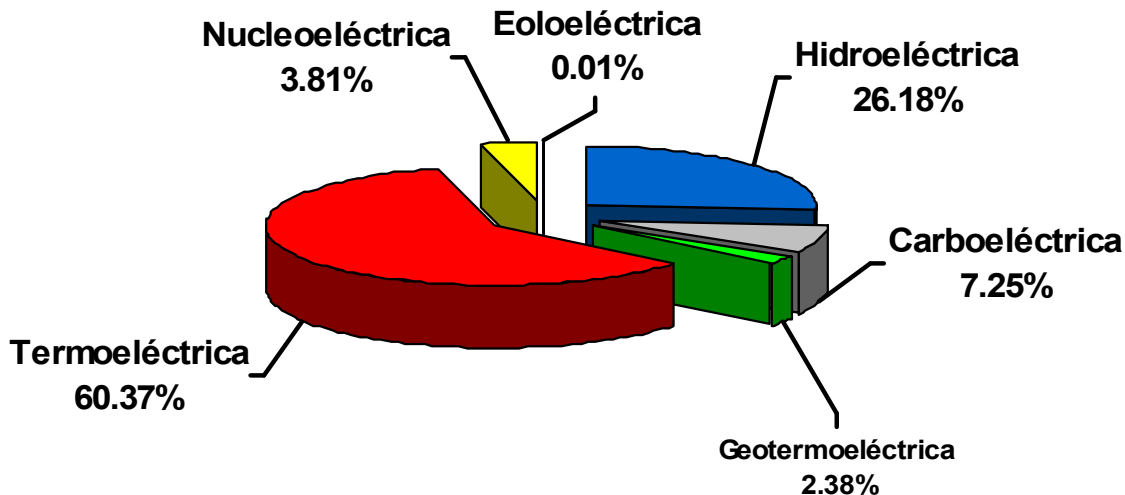


Figura 1. Capacidad instalada de generación

La figura 2 muestra la generación por fuente de energía eléctrica. Aquí observamos que la generación de energía eléctrica por quema de hidrocarburos representa el 65.777% del total (www.cfe.gob.mx).

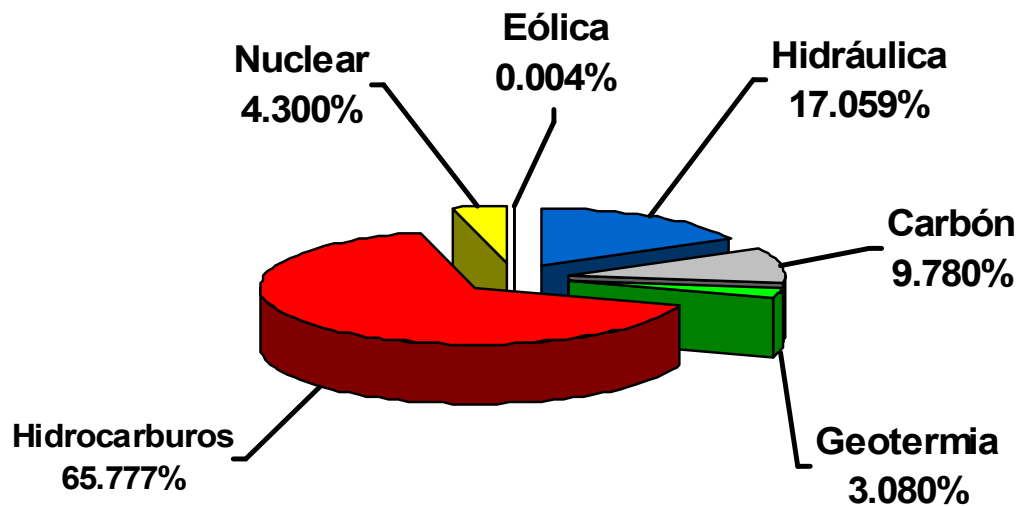


Figura 2. Generación por fuente

Como resultado de la generación de energía eléctrica a través de la quema de hidrocarburos, las centrales termoeléctricas liberan algunos gases, entre los cuales se encuentra el dióxido de carbono (CO₂) que contribuye al calentamiento del planeta.

Cuando se lleva a cabo la extracción del crudo, éste es acompañado de agua, la cual emulsiona en el crudo. De esta manera se forma una emulsión agua en aceite, W/O. Antes de realizar el proceso de refinación, el crudo se tiene que desalar y deshidratar para evitar problemas de corrosión y formación de incrustaciones, erosión de la tubería y el equipo debido al flujo a dos fases, aumento en los costos de bombeo, y envenenamiento de catalizadores (Ajiénka *et al.*, 1993).

Un proceso empleado en la deshidratación de emulsiones de petróleo crudo es la separación por campo eléctrico.

La estabilidad de una emulsión W/O se debe a la presencia de especies activas interfacialmente en el crudo. Estas especies se acumulan en la interfase W/O produciendo una barrera estructural la cual retarda la coalescencia. Para que se lleve a cabo la coalescencia, la barrera interfacial se tiene que debilitar o remover completamente. Al utilizar un campo eléctrico se debilita esta barrera interfacial (Taylor, 1988).

Estudiar el efecto del pH de la fase dispersa de la emulsión agua en aceite en el proceso de deshidratación electrostática del crudo Maya es un factor muy importante porque por lo regular el ajuste del pH se realiza para controlar problemas de corrosión y rara vez se emplea para mejorar la deshidratación (Sams y Zaouk, 2000).

En México, Petróleos Mexicanos (PEMEX) emplea la separación por campo eléctrico pero utiliza equipos para la deshidratación de crudos ligeros, por lo tanto, es necesario saber cual es el pH óptimo de la fase dispersa de la emulsión W/O que debe utilizarse para deshidratar el crudo Maya (crudo pesado), con la finalidad de reducir el consumo energético, y de esta manera disminuir las emisiones atmosféricas que se producen por la quema de combustibles fósiles en la generación de energía eléctrica.

Las principales emisiones atmosféricas que se generan debido a la quema de combustibles fósiles son el CO₂, que influye en el calentamiento global, y el dióxido de azufre (SO₂) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) que contribuyen en la formación de la lluvia ácida. El SO₂ también influye en el enfriamiento local y global.

Objetivos

Objetivo general

1. Estudiar el efecto del pH de la fase dispersa de la emulsión W/O en el proceso de deshidratación electrostática del crudo Maya

Objetivos particulares

2. Determinar el pH óptimo (aquel en donde el % de deshidratación es mayor) para la electrodeshidratación del crudo Maya, debido a que éste permitirá tener una mejor eficiencia del proceso
3. Obtener el modelo del proceso de deshidratación electrostática del crudo Maya
4. Estudiar el efecto que tiene el tipo de electrolito empleado en la fase dispersa de la emulsión W/O en la deshidratación del crudo Maya
5. Estimar las emisiones teóricas de CO₂ producidas durante la electrodeshidratación del crudo Maya para cada pH de la fase dispersa de la emulsión W/O

CAPÍTULO 1:

PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DEBIDA A LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA

CAPÍTULO 1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DEBIDA A LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA

1.1 Composición química del combustible

Antes que nada, es importante conocer la composición química del combustible, ya sea crudo, gas o carbón (Roberts *et al.*, 1990).

1.1.1 Composición del crudo

El crudo es una mezcla compleja de químicos, con una composición elemental promedio de 85-90% de carbón, 10-14% de hidrógeno, 0.2-3% (o más) de azufre, y trazas de muchos otros elementos incluyendo nitrógeno, vanadio, y níquel. Estos elementos estructuralmente se encuentran en la forma de cadenas parafínicas lineales o ramificadas (los compuestos contienen solo carbono e hidrógeno). También se encuentran estructuras de anillo de carbono, tales como las cicloparafinas y los aromáticos, y es en este tipo de compuestos donde se localizan generalmente los átomos de azufre y nitrógeno. Antes de utilizar el crudo se separa en varias fracciones (por destilación conocida como craqueo térmico), y la fracción más pesada (punto de ebullición mayor a 350°C) es empleada en las estaciones de energía eléctrica.

1.1.2 Composición del gas

Las fracciones más ligeras del crudo son gases a temperatura ambiente y consisten en las moléculas parafínicas simples como el metano (CH₄), propano (C₃H₈), y el butano (C₄H₁₀). Los últimos dos pueden ser licuados a presiones moderadas y son colectivamente conocidos como gas de petróleo licuado (LPG).

A la quema de estos gases naturales se le considera limpia y son empleados domésticamente y en procesos industriales que necesitan una flama no humeante. En la generación de la energía eléctrica son poco utilizados debido a su alto costo.

1.1.3 Composición del carbón

El carbón es una mezcla de compuestos orgánicos de elevado peso molecular y estructura compleja. Muchos de los compuestos orgánicos en el carbón no han sido estructuralmente identificados. La composición elemental se encuentra aproximadamente dentro de los siguientes intervalos: 70-90% de carbono, 4-5% de hidrógeno, 1-2% de nitrógeno, 5-15% de oxígeno, 0.5-5% de azufre, y otros elementos en cantidades de trazas incluyendo el cloro, metales pesados (tales como el hierro, cadmio, mercurio y zinc) y algunas sustancias radioactivas.

1.2 Emisiones atmosféricas por la quema de combustibles fósiles en una estación de energía eléctrica

El objetivo primario en una estación de energía eléctrica convencional es quemar el combustible fósil, ya sea crudo, carbón o gas, tan eficientemente como sea posible, para obtener la cantidad máxima de energía. Debido al moderno diseño de los hornos, la eficiencia de conversión de la energía química del combustible a energía calorífica es muy elevada (generalmente mayor al 90%). Sin embargo, debido a la ineficiencia de conversión del calor a electricidad a través de la turbina de vapor, la eficiencia de conversión global de las plantas de energía eléctrica es solo del 30 al 40% (Roberts *et al.*, 1990).

La figura 1.1 muestra los componentes esenciales del sistema de combustión en una estación de energía eléctrica que emplea combustibles fósiles. El diagrama es para un sistema que quema carbón, si se emplea como combustible al crudo, las únicas diferencias son la ausencia de la carbonera, el molino pulverizador y las tolvas para almacenar las cenizas. También, en una planta donde se emplea al crudo, el precipitador electrostático se reemplaza por el depurador de ciclón. La función de cualquiera de estos equipos es muy importante desde el punto de vista de la contaminación ambiental puesto que remueve las partículas finas de los gases de chimenea las cuales contienen materia inorgánica no volátil con una gran proporción de la mayoría de los elementos metálicos que se encuentran en el combustible original.

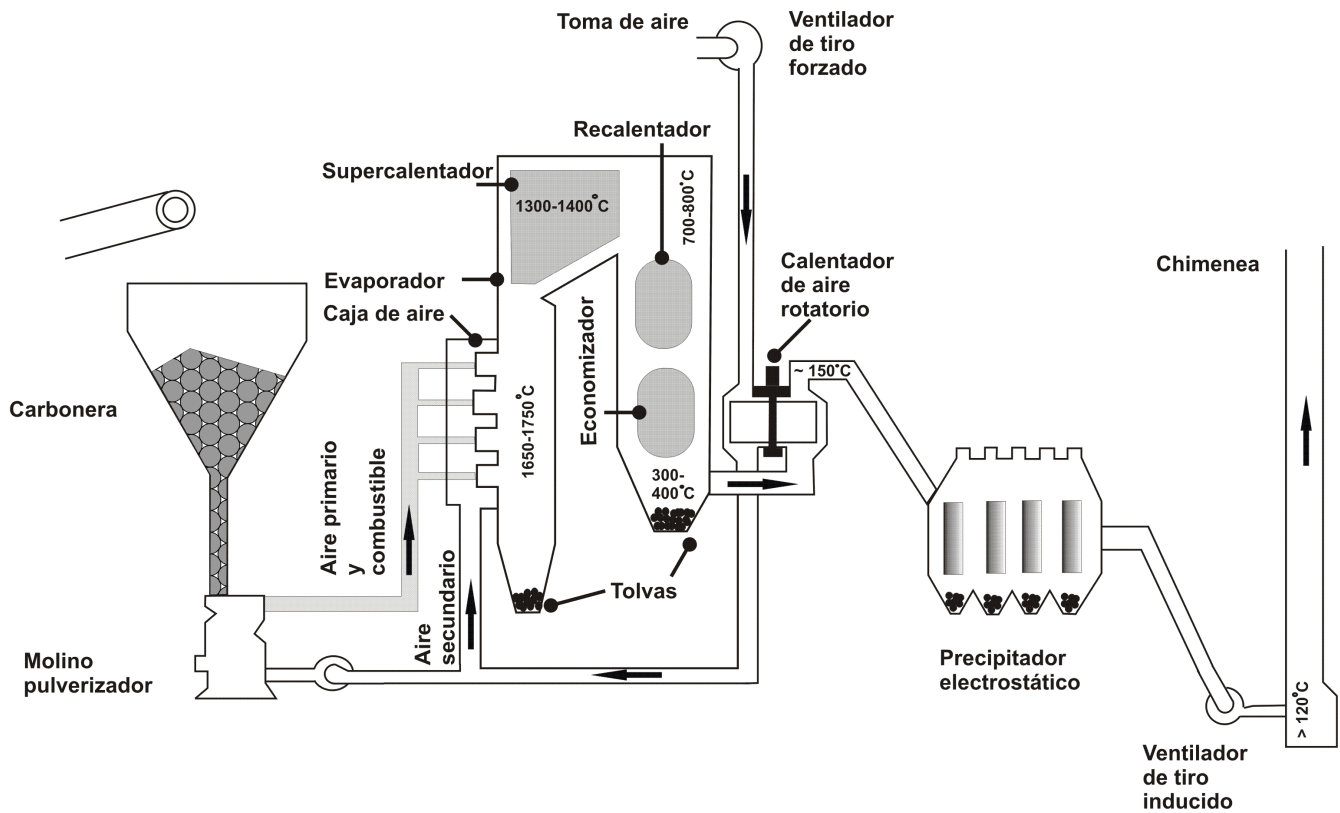


Figura 1.1. Sistema de combustión de una carboeléctrica

Los principales constituyentes de la corriente de chimenea son gases derivados de la combustión de los principales elementos que se encuentran en los combustibles fósiles, por ejemplo, el vapor de agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2), el dióxido de azufre (SO_2) y algo de óxido nítrico (NO). El resto del óxido nítrico no se produce por el nitrógeno que se encuentra en el combustible, si no por la oxidación de las moléculas de nitrógeno (N_2) en el aire empleado en los quemadores. Otros gases que se tienen a baja concentración son el cloruro de hidrógeno (HCl), dióxido de nitrógeno (NO_2), óxido nitroso (N_2O), monóxido de carbono (CO) y trióxido de azufre (SO_3). En la tabla 1.1 se puede observar las emisiones de una planta de energía eléctrica que emplea carbón.

Tabla 1.1. Composición química de las emisiones de chimenea de una carboeléctrica (2000 MW). (Concentración en por ciento (%), partes por millón (ppm), o partes por billón (ppb) en volumen)

Aire (oxígeno agotado)	~80%
H ₂ O	~4.5%
CO ₂	~12%
CO	40 (max. 1000) ppm
SO ₂	1000-1700 ppm
SO ₃	1-5 ppm
NO	400-600 ppm
NO ₂	~20 ppm
N ₂ O	~40 ppm
HCl	250 ppm
HF	<20 ppm
Material particulado	<115 mg m ⁻³
Hg (gaseoso)	3 ppb

El gas de chimenea, debido al proceso de combustión, es agotado en oxígeno y enriquecido en vapor de agua. De esta manera se tiene un efecto local: la formación de una pluma visible debido a la condensación del vapor de agua (de las chimeneas y torres de enfriamiento) y ocasionalmente se producen nubes convectivas.

Otro producto que se encuentra en gran cantidad debido a la quema de combustibles carbonaceos es el dióxido de carbono. Puesto que el CO₂ juega un papel fundamental en el control del balance de radiación y por lo tanto en el clima de la Tierra, se dará un tratamiento detallado más adelante.

El CO resulta de la combustión parcial. La concentración del CO en áreas industrializadas es de aproximadamente 5 ppb, las emisiones de una estación de energía eléctrica con un promedio de diez veces este nivel no tienen efecto significativo dentro de una muy corta distancia de la planta de energía.

En las regiones industrializadas los óxidos de azufre y de nitrógeno tienen un papel importante en la determinación de la acidez de los aerosoles atmosféricos y la lluvia. Dentro de los óxidos de azufre, el SO_2 es más importante que el SO_3 . En la atmósfera existe una baja conversión del SO_2 a SO_3 . El mayor óxido de nitrógeno emitido es el NO , el cual es rápidamente oxidado a NO_2 una vez que este se encuentra en la atmósfera. Las corrientes emitidas de NO_2 y N_2O son bastante menores.

El HCl y el HF aumentan marginalmente la acidez, la cual es ampliamente suministrada por los óxidos de azufre y de nitrógeno.

El mercurio y el material particulado no pueden ser removidos por los precipitadores. El material particulado contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos, los cuales son producto de la combustión incompleta, una variedad de metales en trazas e isótopos radioactivos.

1.3 Impacto ambiental debido a la producción de energía eléctrica

Como se vio anteriormente, la quema de los combustibles fósiles genera diversos contaminantes que pueden dañar la salud humana y al ambiente en diversos niveles. Aquellos que tienen un posible impacto a escala regional o global son (Hammond, 2000):

1. Calentamiento global: gases de invernadero

- ❖ Dióxido de carbono (CO_2)
- ❖ Óxidos de nitrógeno (NO_x)
- ❖ Vapor de agua (H_2O)

2. Enfriamiento global-regional

- ❖ Partículas de polvo
- ❖ Sulfatos en forma de aerosol

3. Precursores de la lluvia ácida regional

- ❖ Óxidos de nitrógeno (NO_x)
- ❖ Dióxido de azufre (SO_2)

1.3.1 Calentamiento global

1.3.1.1 Gases de invernadero

Algunos de los gases de invernadero se presentan de manera natural en la atmósfera, mientras otros provienen de las actividades humanas. Entre los gases que se tienen de manera natural se encuentran el vapor de agua, el dióxido de carbono, el metano, el óxido nitroso, y el ozono. Sin embargo, ciertas actividades humanas aumentan los niveles de la mayoría de estos gases que se presentan de manera natural (yosemite.epa.gov).

Dióxido de carbono: Se libera a la atmósfera cuando se queman los residuos sólidos, combustibles fósiles (petróleo, gas natural, y carbón), y madera.

Metano: Se emite durante la producción y el transporte del carbón, gas natural, y petróleo. Las emisiones de metano también resultan de la descomposición de los residuos orgánicos en los rellenos sanitarios municipales y de la cría de ganado.

Óxido nitroso: Se emite durante las actividades industriales y agrícolas, así como durante la combustión de los residuos sólidos y de los combustibles fósiles.

Entre los gases de invernadero muy potentes que no ocurren de manera natural se tiene a los hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs), y hexafluoruro de azufre (SF₆), los cuales son generados en una variedad de procesos industriales.

De estos, el CO₂ es responsable aproximadamente de la mitad del aumento en el efecto invernadero. La principal fuente de CO₂ se debe a la quema de los combustibles fósiles (tal como en la generación de energía eléctrica) y durante la producción del cemento (Ding y Alpay, 2001).

1.3.1.2 Efecto invernadero

La energía que proviene del sol determina el clima de la Tierra, y calienta la superficie terrestre. A cambio, la Tierra emite energía de regreso al espacio. Los gases de invernadero atrapan una parte de esta energía, reteniendo calor en forma parecida a los paneles de vidrio de un invernadero, figura 1.2.

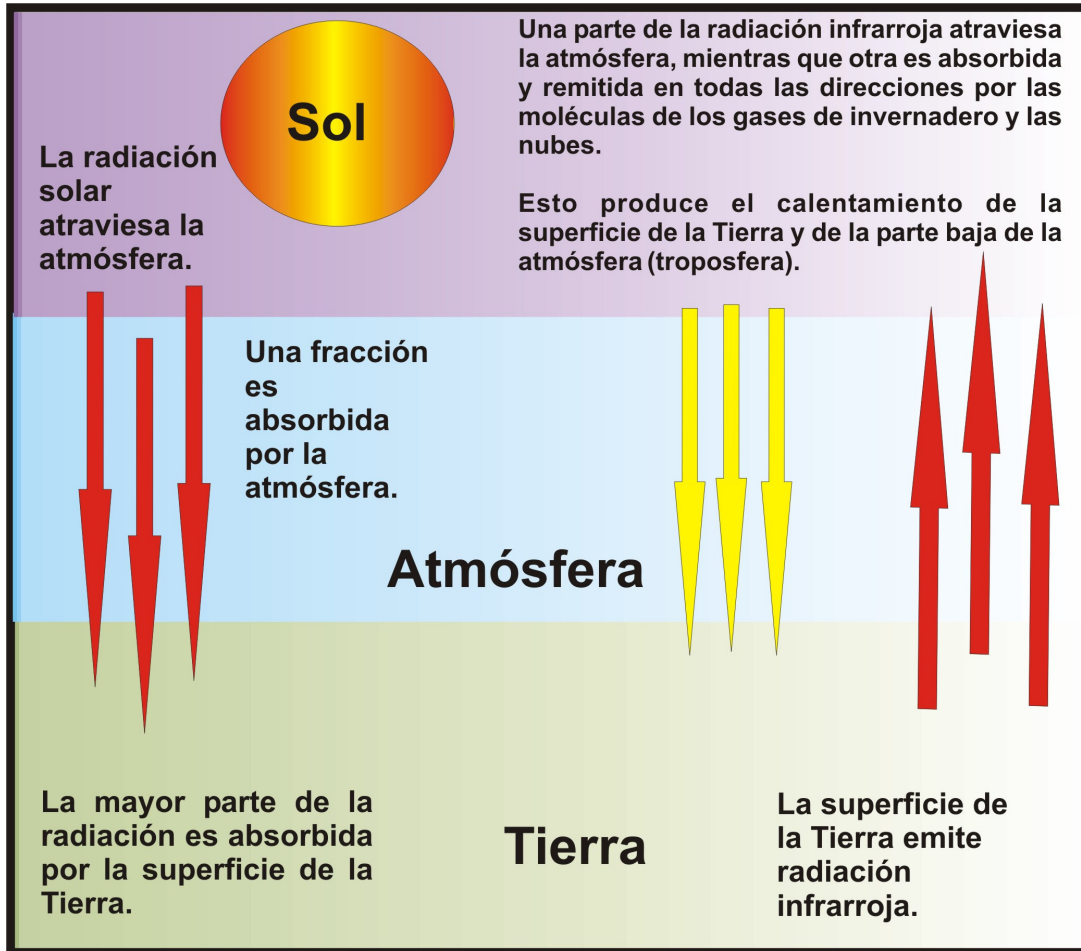


Figura 1.2. Efecto invernadero

Sin este efecto invernadero de manera natural, las temperaturas serían más bajas de lo que son actualmente, y la vida como se conoce hoy no sería posible. En cambio, gracias a los gases de invernadero, la temperatura promedio de la Tierra es más hospitalaria: 15.5°C. Sin embargo, pueden surgir ciertos problemas al aumentar la concentración atmosférica de los gases de invernadero.

Desde el comienzo de la revolución industrial, la concentración atmosférica del dióxido de carbono ha aumentado casi 30%, la de metano se ha más que duplicado, y la del óxido nítrico ha crecido aproximadamente en un 15%. Esto ha aumentado la capacidad de atrapar calor de la atmósfera de la Tierra (yosemite.epa.gov).

En la figura 1.3 se observa que la concentración del CO₂ en la atmósfera se incrementó aproximadamente en un 25% durante los últimos 200 años (de 280 a 350 ppm).

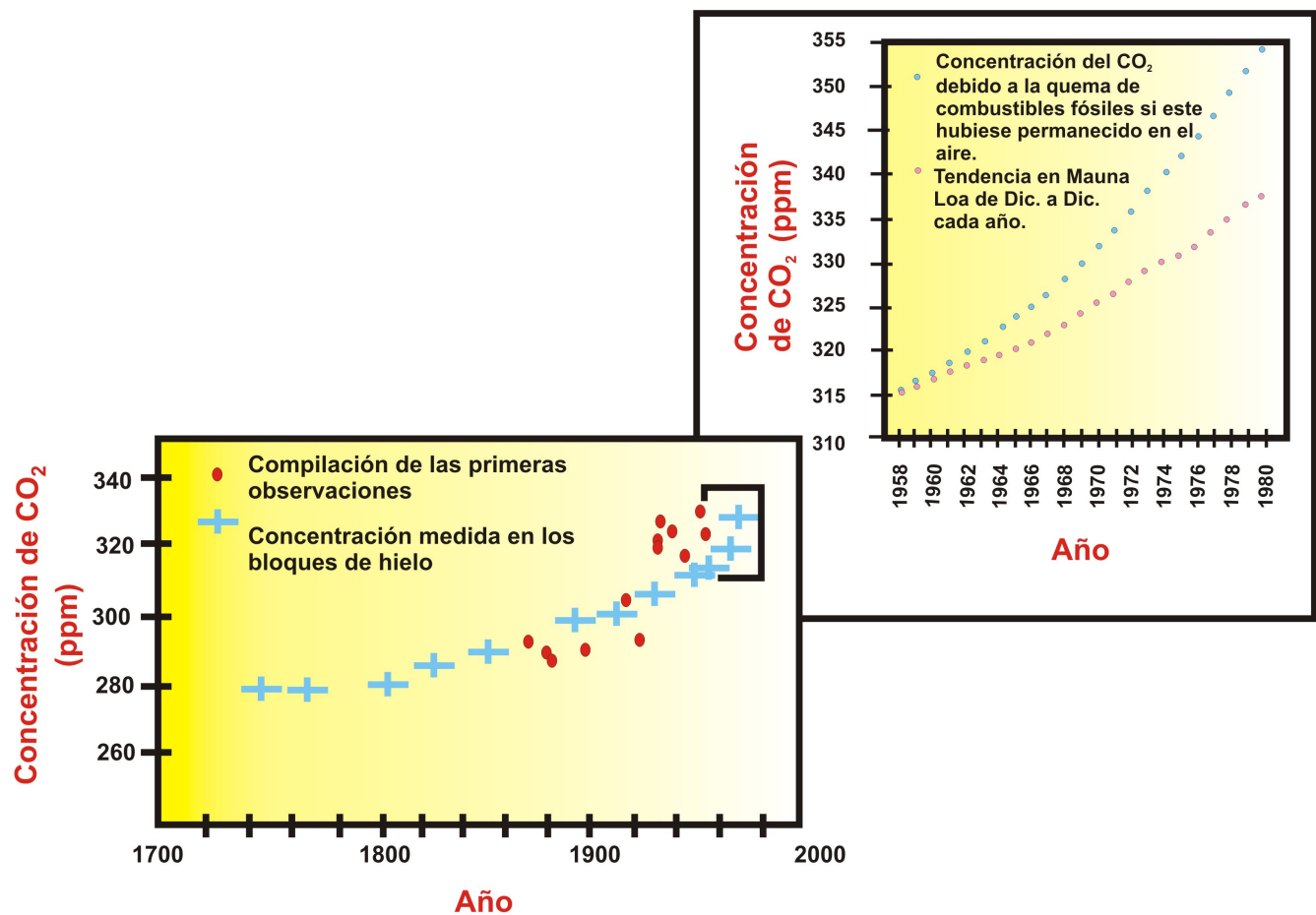


Figura 1.3. Concentración del CO₂ en la atmósfera

1.3.1.3 Fuentes y sumideros del dióxido de carbono producido antropogénicamente

Principalmente se tienen tres fuentes y sumideros para el CO₂ atmosférico en el ambiente: la biosfera terrestre, los océanos, y las emisiones realizadas por el hombre debido a la quema de los combustibles fósiles. Las dos primeras intercambian el CO₂ con la atmósfera en el estado natural de manera balanceada, pero también juegan un papel importante como fuentes y sumideros del dióxido de carbono producido antropogénicamente (Roberts *et al.*, 1990).

En la figura 1.4 se puede observar en primer lugar la diferencia en el tamaño de los distintos reservorios de carbono.

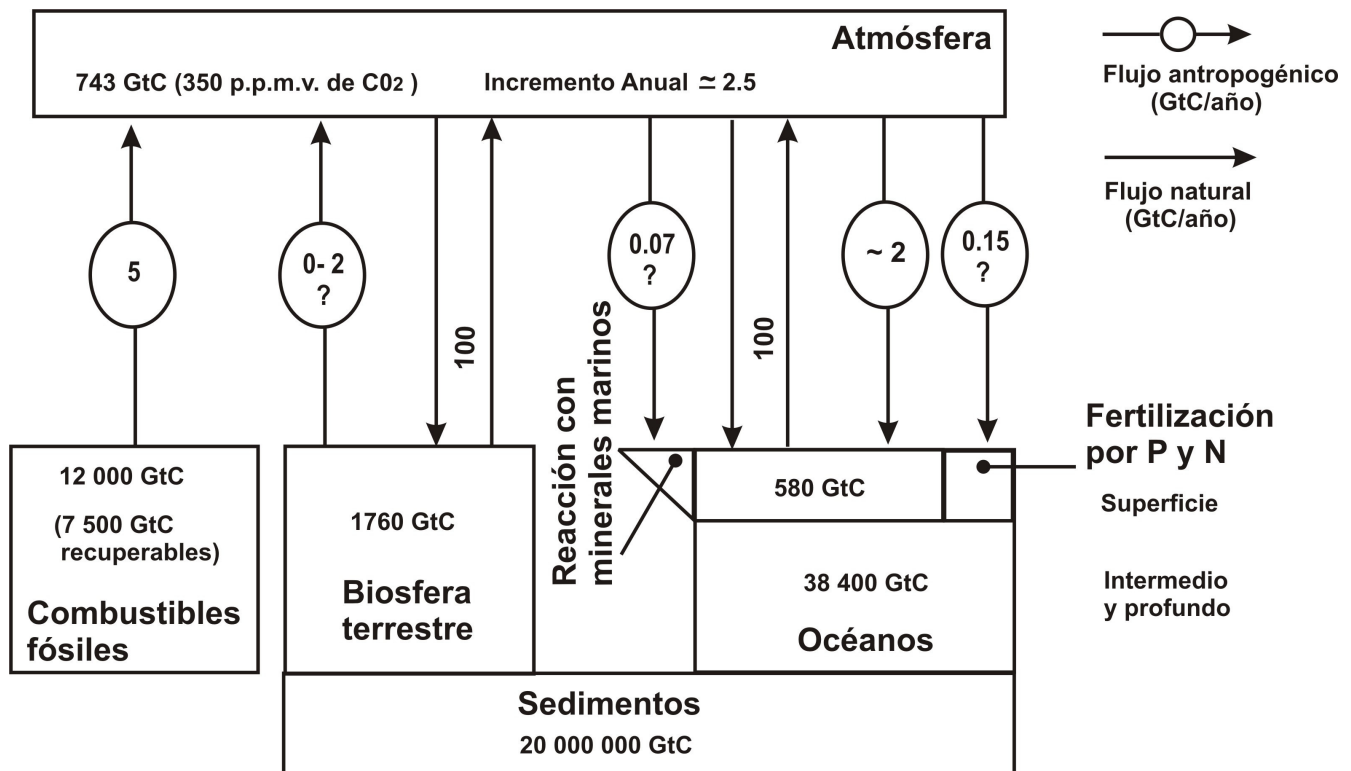


Figura 1.4. Reservorios de carbono y flujos naturales y antropogénicos entre éstos

Aunque los sedimentos son el reservorio más grande de carbono, en su forma de carbonato de calcio, la mayoría de este material no se encuentra en contacto con la atmósfera, al menos en la escala de interés a corto plazo.

En seguida se tiene al océano donde el carbono se encuentra en su mayoría como iones bicarbonato y carbonatos. Los reservorios más pequeños son la biosfera terrestre y la atmósfera. Debido al pequeño tamaño de la atmósfera, ésta es susceptible a importantes perturbaciones aunque el cambio en los flujos de entrada y de salida de los otros reservorios sea pequeño (por ejemplo, la movilización del reservorio de los combustibles fósiles por su quema).

Se observa que el flujo en estado estacionario entre la atmósfera y la biosfera terrestre es de 100 GtC (Gigatoneladas de carbono donde 1 Gt = 10^9 toneladas = 10^{15} gramos) por año, así como, entre la atmósfera y el océano.

Debido a la quema de los combustibles fósiles se tiene una entrada neta a la atmósfera de 5 GtC por año, de los cuales aproximadamente la mitad (2.5 GtC por año) permanecen en la atmósfera. La otra parte es aceptada por los océanos (2 GtC por año), por lo tanto faltan 0.5 GtC por año para completar el balance. De esta manera tiene que existir otro proceso natural para remover el CO_2 de la atmósfera, el cual no está claramente definido. Entre los posibles procesos para remover este CO_2 se tienen los siguientes:

1. Debido al desarrollo urbano y de la agricultura los ríos se han enriquecido en nutrientes para las plantas (principalmente los nitratos y otras formas de nitrógeno y fosfatos) y la entrada de estas aguas al ambiente marino puede aumentar el crecimiento del plancton, y por lo tanto la fijación del carbono y finalmente la sedimentación de éste en los océanos. Aunque éste efecto es probablemente real, se estima que la secuestación del dióxido de carbono es muy pequeña (0.15 GtC por año).

2. El exceso del CO_2 tomado por los océanos puede reaccionar con la fase mineral del ambiente marino. El mecanismo de interacción del CO_2 -minerales es muy poderoso debido a la gran masa de los sedimentos calcáreos en grandes áreas del piso del mar. Sin embargo, éstos no están en contacto con las aguas superficiales, y la escala de tiempo para llevarse a cabo alguna reacción es muy grande. Además, el agua del mar cercana a la superficie parece estar supersaturada de las fases minerales de carbonato de calcio puro, calcita y aragonito, por lo tanto la precipitación más que la disolución es el proceso favorecido. Probablemente las únicas fases sólidas a disolver son los minerales de carbonato de calcio

que contienen cantidades notables de magnesio, puesto que los hace considerablemente más solubles. El grado en el cual tales minerales se disuelven por la entrada adicional del CO₂ a los océanos es difícil de estimar, pero se considera un valor de 0.07 GtC por año.

El cambio en el uso de la Tierra también contribuye con una entrada neta hacia la atmósfera del CO₂ en el intervalo de 0–2 GtC por año.

De acuerdo con lo anterior el balance global para el dióxido de carbono atmosférico producido antropogénicamente cuantitativamente no está bien entendido. Esto indica que se está ignorando algún mecanismo adicional para remover el dióxido de carbono desde la atmósfera o la apreciación cuantitativa de los procesos identificados no es satisfactoria.

1.3.1.4 Los modelos climáticos

Las características de los modelos climáticos son diferentes a las características de los modelos del tiempo. La escala de tiempo es completamente diferente, por ejemplo, para un modelo climático la escala de tiempo es de siglos mientras que para un modelo del tiempo es de días o semanas. El objetivo de estos modelos también es diferente, los climáticos diagnostican en tanto que los modelos del tiempo pronostican.

Los modelos climáticos se introdujeron para entender tanto el clima pasado como el futuro y su susceptibilidad a ciertos factores relevantes.

Dos de los ingredientes más importantes de los modelos involucran la radiación Solar (energía de onda corta proveniente del Sol) y la radiación de la Tierra (radiación de onda larga que escapa hacia el espacio). De acuerdo al tiempo los modelos se clasifican en modelos en equilibrio y modelos dinámicos. Con respecto al espacio se tienen los de dimensión cero 0–D (solo la temperatura media de la Tierra se analiza), los modelos latitudinales o verticales 1–D, los modelos del plano horizontal o meridional 2–D, y los más sofisticados modelos de circulación general (GCM) 3–D (Ildefonso, 1997).

Algunos científicos esperan que la temperatura promedio de la superficie terrestre crecerá 0.6–2.5°C en los próximos 50 años, y de 1.4–5.8°C en el próximo siglo (yosemite.epa.gov).

Los primeros modelos climáticos asumían que no había un cambio en la nubosidad. Algunos investigadores creen que un aumento en la temperatura del aire conlleva a una mayor evaporación y por lo tanto a una mayor nubosidad. Sin embargo, otros piensan que un aumento en la evaporación cambia el tipo de nube (más convectiva, menos estratiforme) disminuyendo la nubosidad.

El océano suministra vapor de agua a la atmósfera. Algunos modelos asumen que la capacidad térmica de la superficie del agua puede ser infinita (un cambio en la temperatura del aire no produce alteración en la temperatura del agua de mar) o que no tenga capacidad calorífica (el agua adopta la temperatura del aire).

Los aerosoles de sulfato atmosférico pueden funcionar como un sistema de regulación climática que actúa en el sentido contrario al del CO₂.

El efecto de aumentar el dióxido de carbono atmosférico no sólo incrementará la temperatura de la troposfera y la superficie de la Tierra. También serán afectados otros parámetros meteorológicos, hidrológicos, y oceanográficos.

Otro efecto debido al calentamiento de la Tierra será un aumento en el nivel del mar. Una parte del incremento se debe a la expansión térmica del agua del mar y otra a la fusión de los glaciares y pequeños bloques de hielo. Para un calentamiento global de 3°C se estima un crecimiento en el nivel del mar del orden de 1 metro.

1.3.1.5 Propuestas para disminuir las emisiones de dióxido de carbono

1. Reforestación

La tala de los bosques conduce a una disminución en la cantidad de carbono almacenado en la biosfera terrestre y a un aumento en la cantidad almacenada en otros reservorios ambientales, incluyendo la atmósfera. Por lo tanto, el plantar más árboles puede ser un remedio para contrarrestar el CO₂ atmosférico debido a la quema de los combustibles fósiles. Sin embargo, esto es solamente una respuesta parcial al problema puesto que se necesita una gran extensión de tierra.

2. Captura y almacenamiento del CO₂

Una solución técnica para combatir las emisiones de CO₂ es remover el gas desde la chimenea de una estación de energía eléctrica, de manera análoga, pero técnicamente diferente, a la empleada para remover el dióxido de azufre. Pero el problema no solo es removerlo, también involucra la creación de los diferentes esquemas para la disposición del dióxido de carbono removido con la finalidad de que no regrese a la atmósfera.

Entre los posibles procesos para la captura del CO₂ se tiene la absorción física y química, adsorción gas-sólido, separación criogénica y separación por membrana (Ding y Alpay, 2001).

3. Fuentes de energía renovables

Una propuesta más práctica para reducir las emisiones de CO₂ es cambiar las fuentes de energía en base a carbón a aquellas que producen una menor cantidad de CO₂ o no lo emiten. Todas las fuentes de energía renovables (eólica, solar, hidráulica) están esencialmente libres de CO₂.

4. Cambio de combustible

Algunos combustibles fósiles producen menos CO₂ por unidad de energía de salida, como se muestra en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Dióxido de carbono producido por unidad de energía generada por diferentes tipos de combustible

Combustible	Carbono (como CO ₂) producido por 100 Quads* de energía térmica (GtC)
Petróleo	2.0
Gas	1.45
Carbón	2.5
Synfuel (Derivado del carbón)	3.4

*1 Quad = 10¹⁵ BTU (= 1.055 x 10¹⁵ kJ)

5. Uso eficiente de la energía

La última y probablemente la opción más práctica de todas para disminuir la entrada de CO₂ a la atmósfera es tener una mejor conversión de la energía durante la producción de la electricidad, así como dar un uso adecuado a ésta. Si menos desperdicio ocurre en la producción y en el uso de la energía, entonces el hombre puede disfrutar de ésta sin tener una consecuencia perjudicial como el cambio climático debido al crecimiento acelerado del dióxido de carbono atmosférico (Roberts *et al.*, 1990).

1.3.2 Precursores de la lluvia ácida

1.3.2.1 Papel del dióxido de azufre que proviene de la quema de combustible en el ciclo global del azufre

En la figura 1.5 se muestra un estimado del flujo del azufre preindustrial y actual en el ambiente. Se asume que el sistema en cualquier tiempo se encuentra en estado estacionario, y la suma de los flujos que entran a cualquier sumidero (por ejemplo, la atmósfera) es igual a la suma de los flujos de salida.

La principal forma gaseosa del azufre que proviene del océano es el dimetil sulfuro (DMS). Este gas es producido por cierto tipo de fitoplancton que habita en las aguas superficiales del océano. Además de ser un componente principal del ciclo del azufre, el flujo del DMS que sale del océano, desempeña otras funciones.

El DMS una vez en la atmósfera sufre transformaciones químicas conduciendo a la formación del SO₂ entre otros compuestos. En algunas partes del mundo distantes de la influencia antropogénica, el SO₂ y su producto de oxidación el sulfato, formados desde la oxidación del DMS, son la fuente principal de acidez en la lluvia y en los aerosoles.

El DMS también juega un papel importante en la regulación del clima. El sulfato formado debido a la oxidación de éste se encuentra en forma de aerosol y sirve como la principal fuente del núcleo de condensación de la nube (CCN), que es la semilla en la cual el vapor de agua se condensa. La fracción de energía reflejada por las nubes, llamada albedo, está relacionada con el número del núcleo de condensación por unidad de volumen de la nube.

De esta manera a mayor CCN, más radiación solar es reflejada, causando el enfriamiento. Si la superficie de la Tierra se calienta debido al incremento del CO₂ (antropogénico o de otra fuente), entonces el plancton oceánico producirá más DMS el cuál conducirá a una mayor cantidad de sulfato que sirve como CCN, y por lo tanto a un enfriamiento. El resultado global es que el calentamiento inducido por el CO₂ es contrarrestado por el aumento del albedo de las nubes. Sin embargo, solo es una teoría que describe un sistema de control climático.

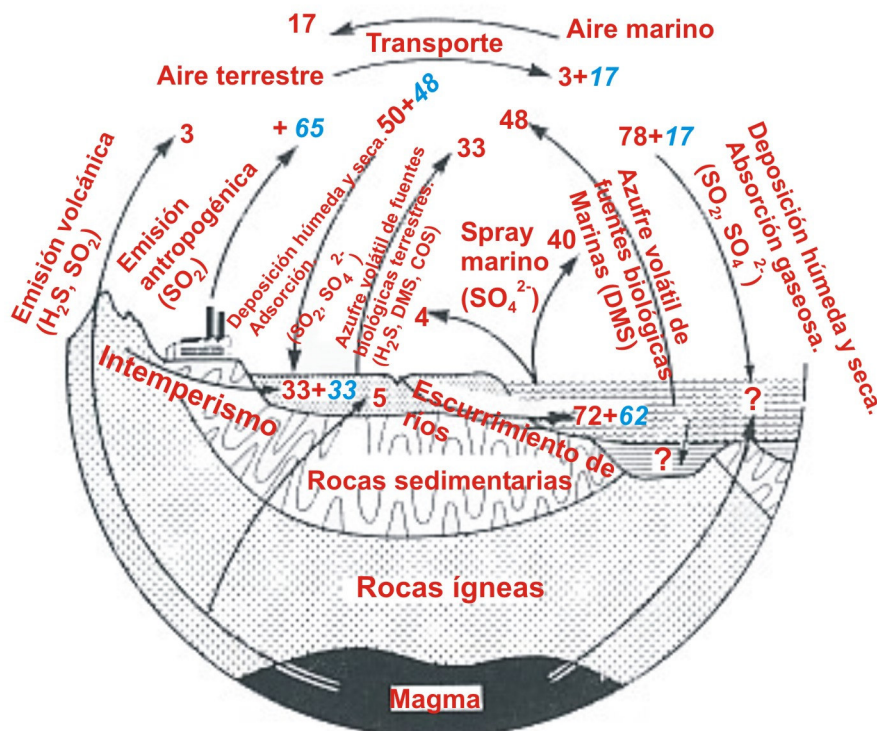


Figura 1.5. Ciclo del azufre

Como se observa en la misma figura, el flujo natural del DMS que emerge de los océanos es de 48 MtS (Megatoneladas, expresadas como azufre; 1Mt = 10⁶ t = 10¹² g) por año. El cuál es tan grande como el del azufre antropogénico que entra a la atmósfera debido a la quema de combustibles fósiles (65 MtS por año). Antes de la industrialización había un flujo neto de azufre del mar hacia la Tierra vía la atmósfera (17–3=14 MtS por año), y ahora este flujo ha sido invertido y la Tierra contribuye al ambiente marino con 3 MtS por año (Roberts *et al.*, 1990).

1.3.2.2 La lluvia ácida

En las regiones industrializadas y urbanizadas la acidez de la lluvia se puede incrementar como resultado de la quema de los combustibles fósiles. El aumento de la acidez de la lluvia tiene varios efectos en el ambiente natural (suelo, ríos, lagos, cultivos, bosques) y artificial (edificios) (Roberts *et al.*, 1990). A continuación se citan algunos de ellos.

1. Suelo

La fertilidad del suelo puede ser afectada de diversas maneras por el aumento de la acidez de la lluvia. El pH del suelo tenderá a disminuir, excepto en los horizontes que actúen como buffers (por ejemplo, aquellos que contengan minerales capaces de neutralizar al ácido suministrado), perjudicando ciertas especies de plantas, pero favoreciendo a otras. Además, la liberación de algunas formas solubles de aluminio y metales trazas pueden ser dañinas para algunos cultivos. El aumento de la acidez también afectará al suelo, la fauna y la flora. Algunos estudios indican que en suelos acidificados la rapidez de descomposición de la materia orgánica llevada a cabo por las bacterias y otros microorganismos disminuye y se encuentran muy pocos gusanos de tierra y más hongos. Sin embargo, los efectos de la lluvia ácida en el suelo no son siempre perjudiciales. En los suelos pobres en nitrógeno y azufre, la entrada de estos nutrientes importantes para las plantas a través de la deposición de los óxidos de nitrógeno y azufre producidos de manera antropogénica tiene un efecto positivo.

2. Ríos y lagos

El impacto más claro de la lluvia ácida en el ambiente se puede encontrar, probablemente, en los ríos y lagos. Si el pH de un lago disminuye, afecta a diversos organismos que viven en éste. Los peces son especialmente susceptibles al aumento en la acidez. Debajo de un pH de 5.5 la mayoría de la población de peces muestra signos de declinación y pocos sobreviven debajo de 5.

3. Construcciones

Los productos ácidos provenientes de la quema de los combustibles fósiles también pueden tener efectos perjudiciales en las construcciones. Muchos edificios que se encuentran en las regiones industrializadas tienen una apariencia negra debido al hollín y al dióxido de azufre

que provienen de la quema de combustible. El SO_2 y la lluvia ácida aumentan la corrosión en los edificios.

4. Deterioro del patrimonio artístico

Reviste importancia particular el efecto que ejerce la acidez sobre los monumentos. El mecanismo es muy sencillo: el mármol, que está constituido por carbonato de calcio, se transforma en sulfato de calcio por la acción del ácido sulfúrico. El sulfato es mucho más soluble en agua que el carbonato y, en consecuencia, las sucesivas lluvias disuelven literalmente el monumento, capa por capa (Caselli, 2000).

1.3.2.3 Acciones para combatir los efectos ambientales de los óxidos de azufre y de nitrógeno

1. Quemar menos combustible fósil

La posibilidad más obvia es quemar menos combustible fósil. Esto se puede realizar ya sea a través de una conversión más eficiente y un mejor uso del carbón y petróleo y/o cambiando la fuente de energía la cual no involucre la emisión del SO_2 y de los NO_x .

2. Emplear un combustible que contenga una menor cantidad de azufre

El carbón extraído de diferentes regiones tiene un amplio intervalo en el contenido de azufre. El emplear el carbón solamente de ciertas regiones (donde se encuentre el carbón con menor contenido de azufre) reduciría en principio las emisiones del SO_2 . Sin embargo, esto podría incrementar los costos de transporte entre la mina y la estación de energía. Además, a largo plazo las minas que producen el carbón bajo en azufre se extinguirían rápidamente creando mayores problemas en el futuro. Otra solución es lavar más el carbón antes de que este sea quemado. El azufre se remueve en la forma de piritita (FeS_2), sin embargo el lavado no es muy eficiente y solamente se reduce aproximadamente el 10% de las emisiones de SO_2 . Sin embargo, el quemar un combustible que contenga una menor cantidad de azufre o lavar el carbón no reducirá las emisiones de los óxidos de nitrógeno.

3. Empleo del lecho de combustión fluidizado

Una opción para reducir tanto las emisiones de SO_2 como las de NO_x es emplear un lecho de combustión fluidizado. Una mezcla de carbón en polvo y caliza se quema en el quemador de la estación de energía. Una corriente de aire pasa ascendentemente al lecho mezclado de carbón y cal, en el flujo óptimo de aire el lecho parece un líquido burbujeante. Las ventajas de este sistema son las siguientes:

- ❖ El proceso de combustión es eficiente
- ❖ La caliza reacciona con una parte del dióxido de azufre formado, de esta manera solo una pequeña cantidad sale de la chimenea
- ❖ La temperatura de combustión es menor a la de un quemador convencional, por lo tanto se generarán menores cantidades de óxidos de nitrógeno

4. Desulfurización del gas de chimenea

Remover el SO_2 de la corriente del gas exhausto antes de que salga de la chimenea. La técnica más empleada para realizar esto se llama desulfurización del gas de chimenea (FGD).

La forma más común para llevar a cabo la desulfurización es empleando el sistema caliza-yeso. Los gases de chimenea pasan a través de una lechada de caliza en agua y el SO_2 reacciona con la caliza para formar yeso (CaSO_4). El proceso tiene una eficiencia de remoción del SO_2 de 70 a 90%. Sin embargo, este sistema presenta ciertos problemas, remueve muy poco o nada los óxidos de nitrógeno, y requiere cantidades considerables de caliza y produce grandes cantidades de lechada de CaSO_4 . Esta última es deshidratada y secada para posteriormente venderse a la industria de la construcción o ser dispuesta (Roberts *et al.*, 1990).

En la figura 1.6 se muestra el diagrama de flujo de una carboeléctrica que emplea la técnica de FGD.

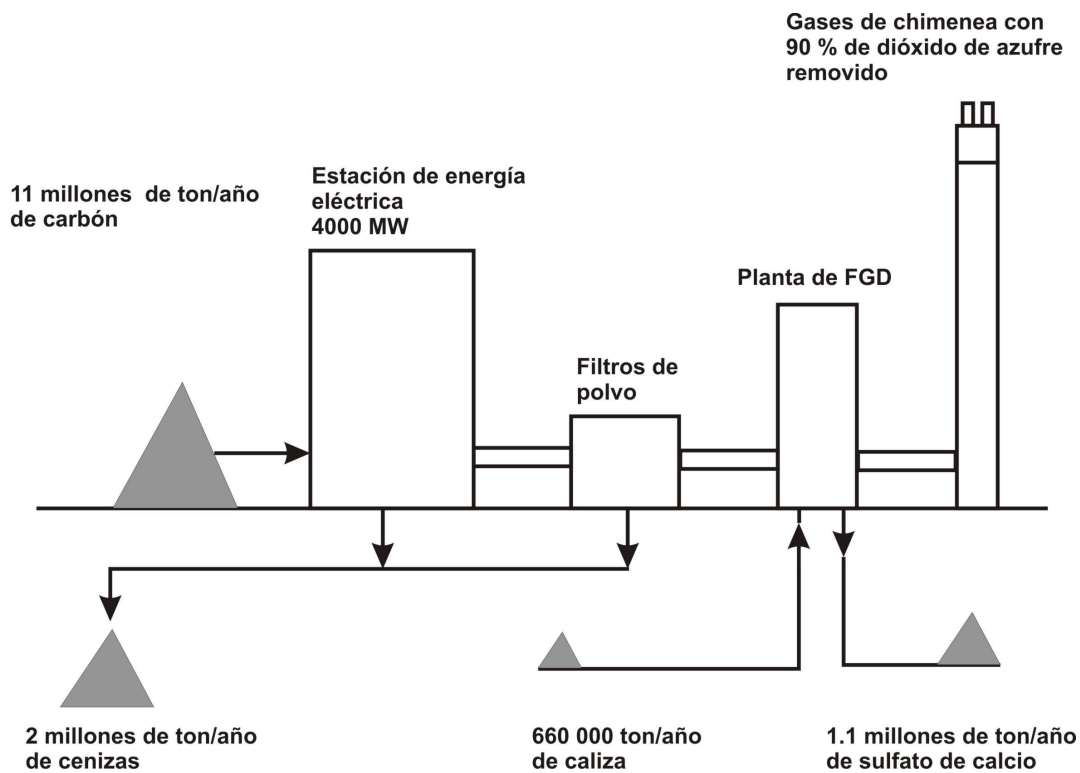


Figura 1.6. Diagrama de flujo de materia para la carboeléctrica Drax

1.4 Efectos posibles a la salud por las emisiones de las estaciones de energía eléctrica

El efecto a corto plazo se da en el sistema respiratorio y es producido por el humo y especialmente por el dióxido de azufre y el ácido sulfúrico derivado de la oxidación de éste.

A pesar de realizar un esfuerzo para remover las partículas que se encuentran en los gases de chimenea de las estaciones de energía eléctrica, se emiten grandes cantidades de óxidos de azufre y nitrógeno. El empleo de grandes chimeneas ayuda a que se diluyan los contaminantes, y por lo tanto en el nivel del suelo la concentración de éstos es mínima. En estas condiciones (bajas concentraciones) es difícil estimar el riesgo a la salud que es provocado por los contaminantes. Fremlin estima entre 0.1 y 77 muertes por año para una estación de energía eléctrica con una capacidad de 1000 Megawatts. La amplitud del intervalo enfatiza la incertidumbre en los cálculos.

Otro daño potencial a la salud debido a la generación de energía eléctrica es el cáncer inducido por algunas sustancias como los hidrocarburos policíclicos aromáticos, producidos por la quema incompleta de los combustibles fósiles y además carcinógenos, particularmente provocan cáncer de pulmón. En el Reino Unido se ha estimado 1000 muertes por año debido a esta causa. Es muy difícil atribuir estas muertes a un emisor en particular, ya sean carros, fuentes locales, y plantas de energía eléctrica. La mejor estimación realizada por Fremlin para las estaciones de energía eléctrica es de una muerte por año por cada 1000 MW de una planta que emplee carbón o crudo (Roberts *et al.*, 1990).

CAPÍTULO 2:

*ELECTRODESHIDRATACIÓN
DEL CRUDO MAYA*

CAPÍTULO 2. ELECTRODESHIDRATACIÓN DEL CRUDO MAYA

2.1 Emulsiones

Una emulsión es una mezcla de **dos líquidos inmiscibles**, en la cual un líquido está disperso como gotas en el otro, y es estabilizada por un agente estabilizante (**emulsionante**).

Las gotas dispersas son conocidas como la fase interna o fase dispersa, mientras que el líquido que rodea estas gotas se le conoce como la fase externa o fase continua. Estos componentes nunca formarán una emulsión a menos que exista suficiente **agitación** para dispersar un líquido en el otro (Bansbach, 1970).

Las emulsiones pueden ser de dos tipos, agua en aceite (W/O) ó aceite en agua (O/W), como se muestra en la figura 2.1.

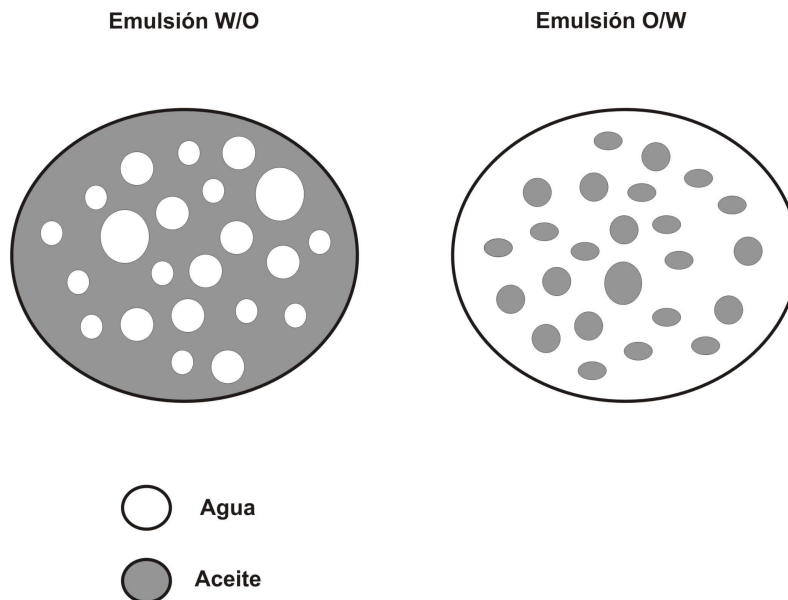


Figura 2.1. Tipos de emulsiones

2.2 Tipo de emulsión de acuerdo a diversas teorías

2.2.1 Teorías cualitativas

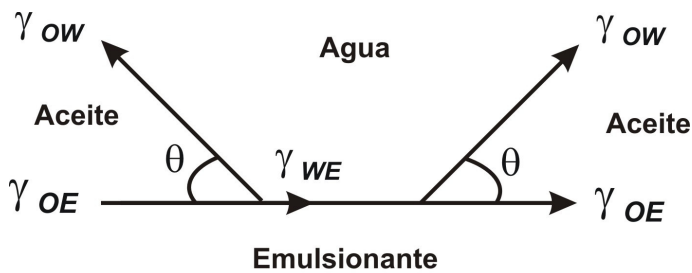
Todas las teorías cualitativas explican la formación de las emulsiones O/W y W/O basándose en la regla de Bancroft.

2.2.1.1 Tensión interfacial

La región interfacial producida por la adsorción y la orientación de las moléculas que activan la superficie en la interfase líquido-líquido puede tener tensiones interfaciales diferentes (o presiones interfaciales) en cada uno de sus dos lados. Es decir, la tensión interfacial de la parte hidrofílica de las moléculas del surfactante y las moléculas de la fase acuosa (o la presión interfacial entre las cabezas hidrofílicas) puede ser diferente de la tensión interfacial entre la parte hidrofóbica del surfactante y las moléculas de la fase aceite (o la presión interfacial entre las partes hidrofóbicas). En la formación de emulsiones, la región interfacial tenderá a curvarse disminuyendo el área del lado donde se encuentre la tensión interfacial más grande (o la presión interfacial más baja) y de esta manera se minimiza la energía libre interfacial. Si la tensión aceite-parte hidrofóbica del surfactante es mayor entonces la tensión agua-parte hidrofílica del surfactante disminuye, de esta manera la película es cóncava hacia el aceite formando una emulsión O/W. Por otro lado, si la tensión agua-parte hidrofílica es mayor entonces la tensión aceite-parte hidrofóbica disminuye provocando que la película sea cóncava hacia el agua, formando una emulsión W/O. Un agente emulsionante soluble en el aceite producirá una tensión interfacial más baja en la interfase aceite, produciendo una emulsión W/O. Por otro lado si se tiene un agente emulsionante soluble en el agua producirá una tensión interfacial más baja en la interfase agua, teniendo una emulsión O/W (Rosen, 1989).

2.2.1.2 Ángulo de contacto

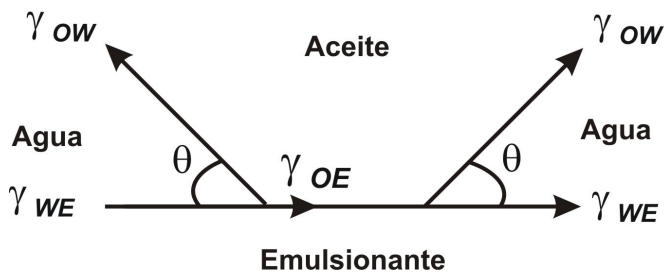
La formación de estos dos tipos de emulsiones se puede explicar con base en la diferencia de los ángulos de contacto en la frontera aceite-agua-emulsionante (figura 2.2). Si en el contacto entre el aceite, el agua, y el emulsionante, el ángulo de contacto del aceite (ángulo de contacto medido en la fase aceite) es menor a 90° , entonces la superficie del aceite es cóncava hacia el agua, produciendo una emulsión W/O. Por otro lado, si el ángulo de contacto del agua es menor a 90° , entonces la superficie del agua es cóncava hacia el aceite, produciendo una emulsión O/W.



Emulsión W/O

$$\gamma_{WE} > \gamma_{OE}$$

$$\gamma_{WE} = \gamma_{OE} + \gamma_{OW} \cos \theta$$



Emulsión O/W

$$\gamma_{OE} > \gamma_{WE}$$

$$\gamma_{OE} = \gamma_{WE} + \gamma_{OW} \cos \theta$$

Figura 2.2. Efecto del ángulo de contacto en el tipo de emulsión

Si el ángulo de contacto del aceite es $< 90^\circ$, entonces $\gamma_{OE} < \gamma_{WE}$ (el emulsionante es más hidrofóbico que hidrofílico) y si el ángulo de contacto del agua es $< 90^\circ$, $\gamma_{WE} < \gamma_{OE}$ y el agente emulsionante es más hidrofílico que hidrofóbico. De esta manera, los agentes emulsionantes con carácter principalmente hidrofílico producen emulsiones O/W, mientras aquellos con carácter hidrofóbico producen emulsiones W/O (Rosen, 1989).

2.2.2 Teoría cinética

El tipo de emulsión que se forma cuando el aceite y el agua se ponen en contacto a través de la agitación y en presencia de un agente emulsionante, se debe a la rapidez relativa de los dos procesos competitivos: la coalescencia de las gotas de aceite y, la coalescencia de las gotas de agua.

Cuando se lleva a cabo la agitación, la fase aceite y la fase acuosa se rompen de manera simultánea formando gotas y el agente emulsionante es adsorbido en la interfase alrededor de estas. La fase continua será la que posea la mayor rapidez de coalescencia. Si la rapidez de coalescencia de las gotas de agua es mayor que la de las gotas de aceite, entonces se tendrá una emulsión O/W. En el caso opuesto se obtendrá una emulsión W/O. Cuando la rapidez de coalescencia de las dos fases es parecida, entonces la fase que se encuentre en mayor proporción será la fase continua (Ford y Furnidge, 1966).

En general, los grupos hidrofílicos en la película interfacial constituyen una barrera para la coalescencia de las gotas de aceite, mientras los grupos hidrofóbicos impiden la coalescencia de las gotas de agua. Por esta razón, una película interfacial que es predominantemente hidrofílica formará una emulsión O/W, mientras la que es hidrofóbica producirá una emulsión W/O.

2.3 Formación de emulsiones en el campo petrolero

Durante la producción y el procesamiento de la mayor parte del crudo en el mundo, se forman emulsiones estables de agua en petróleo crudo (W/O) (Jones *et al.*, 1978).

Debido a la agitación prolongada y al flujo turbulento a través de reducciones y válvulas, un líquido llega a ser disperso en el otro (Ajiienka *et al.*, 1993).

Básicamente, hay tres componentes en una emulsión W/O (Bansbach, 1970):

1. Agua, la fase dispersa o interna
2. Crudo, la fase continua o externa
3. Emulsionante, el cual estabiliza la dispersión

Los emulsionantes se encuentran en el crudo e incluyen a las asfaltinas (término general aplicado a una gran variedad de compuestos de elevado peso molecular que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, etc.), resinas, cresoles, fenoles, ácidos orgánicos, sales metálicas, arcillas, entre otros (Bansbach, 1970).

2.4 Factores que controlan la estabilidad de una emulsión W/O

La estabilidad de la emulsión depende de una variedad de factores que incluyen su historia de producción, como por ejemplo, los ciclos térmicos y de presión, y la energía entrante. También determinan su naturaleza, la gravedad específica del crudo, los contaminantes, el contenido de agua, la salinidad del agua, y el pH (Sams y Zaouk, 2000). A continuación se exponen estos factores de manera detallada, los cuales se pueden observar en la figura 2.3.

<i>Historia de producción</i>	<i>Características del crudo</i>	<i>Características del agua</i>
❖ Técnicas de ascenso	❖ Gravedad específica	❖ pH
❖ Energía	❖ Viscosidad	❖ Salinidad de la salmuera
❖ Ciclos de presión	❖ Conductividad	❖ Sólidos suspendidos totales
❖ Ciclos térmicos	❖ Asfaltenos/Parafinas	
❖ Desemulsionante químico	❖ Sólidos	
❖ Agua	❖ Tensión Interfacial <ul style="list-style-type: none"> ❖ Dosis del desemulsionante químico ❖ Temperatura ❖ Salinidad ❖ pH 	
	❖ Cantidad de agua emulsionada	
	❖ Envejecimiento del crudo	

Figura 2.3. Factores que controlan la estabilidad de una emulsión W/O

2.4.1 Historia de producción

El proceso para la recuperación del crudo desde la profundidad de la Tierra empieza forzando una mezcla de crudo y agua a través de una tubería vertical hacia la superficie. La energía resultante y la caída de presión producen una emulsión W/O estable una vez en la superficie. En el camino para el equipo de producción, donde la separación primaria y la deshidratación se llevan a cabo, muchas emulsiones son calentadas, presurizadas, y bombeadas conforme son impulsadas a través de las tuberías. Una vez en el equipo de producción, la emulsión es normalmente una mezcla homogeneizada de crudo, agua, gas y contaminantes.

La comprensión de la historia de producción puede ayudar al diseñador del separador, deshidratador, y desalador a juzgar la emulsión W/O.

2.4.1.1 Técnicas de ascenso

Estas técnicas incluyen la producción primaria, ascenso por gas, bombas, inundación por vapor, CO₂, polímeros, y bombas sumergibles. Cada una de estas técnicas produce una emulsión W/O diferente desde el equipo de producción hasta el proceso.

Al emplear la técnica de ascenso por gas, se puede deshidratar el crudo dejando sales cristalinas suspendidas en éste. Los procesos de desalado actualmente empleados no pueden remover estas sales cristalinas. Además, la inundación con vapor empleada con crudos viscosos y pesados produce una fracción elevada de agua en su mayoría de agua dulce. La pequeña diferencia de densidad entre el crudo y el agua produce una rapidez de separación lenta. Finalmente, las bombas centrífugas con varias etapas, ya sean sumergibles o no, suministran una energía extrema formando emulsiones estables.

Conforme las técnicas de ascenso cambian para obtener una rapidez de producción mayor, el grado de emulsión W/O también cambia. De esta manera, una técnica agresiva de ascenso requiere un método de resolución de emulsiones agresivo. Usualmente, varios métodos de resolución se combinan para suministrar al operador el mejor método de tratamiento costo-efectivo.

2.4.1.2 Energía

Quizás la variable más perjudicial es la energía que entra a la emulsión para desplazarla dentro del equipo de producción. La mayoría de la energía que mueve la mezcla crudo/agua/gas a través de la tubería sufre cambios de elevación y pérdidas por fricción. Sin embargo, una parte de la energía produce un corte entre las fases crudo y agua. Si la energía (por ejemplo, la caída de presión a través de los orificios y válvulas) aumenta, también aumenta el área interfacial. Para una dispersión W/O, si el área interfacial aumenta se forman gotas de agua más pequeñas. Conforme estas gotas disminuyen su diámetro, la rapidez de coalescencia y de separación se reduce notablemente.

Aún en las instalaciones para los crudos ligeros, una fuerza elevada puede producir una dispersión fina del agua que es difícil de resolver. Las microfotografías de un crudo tan ligero

como 38°API, sujeto a una caída de presión en exceso de 100 psig, mostraron diámetros de las gotas de agua menores a 5 μm . El daño a la emulsión creado por la energía es acumulativo, es decir, una caída de presión de 100 psi realiza el daño equivalente de dos etapas con una caída de presión de 50 psi cada una.

2.4.1.3 Ciclos de presión

En conjunto con la energía, los ciclos de presión producen un cambio en la distribución de las gotas, creando diámetros más pequeños, dando como resultado una emulsión más estable con mayor dificultad para romper. Como con la energía, la respuesta de la gota es acumulativa, así las bombas centrífugas multietapas producen una emulsión más difícil que una bomba centrífuga de una sola etapa de la misma capacidad. La energía perjudicial producida por las bombas centrífugas de alta velocidad se puede evitar empleando bombas de desplazamiento positivo o de cavitación progresiva. También se puede reducir la energía de la gota empleando bombas centrífugas más grandes de baja velocidad, cuando esto sea posible.

2.4.1.4 Ciclos térmicos

La aplicación de calor tiene varios beneficios:

1. Disminuye la viscosidad del crudo
2. Aumenta la diferencia de densidad entre el crudo y el agua, a temperaturas de 80.5°C
3. Aumenta la rapidez de movilidad y la dispersión final del desemulsionante químico
4. Reduce la precipitación de las ceras
5. Reduce la caída de presión en las tuberías
6. Ahorra potencia en el bombeo

Sin embargo, también los ciclos de calentamiento y enfriamiento pueden promover una variedad de efectos indeseables:

1. La deshidratación del crudo pero con la cristalización de la sal
2. La precipitación de las ceras y asfaltenos y por lo tanto una estabilización de la emulsión
3. Formación de bacterias las cuales provocan la corrosión
4. Pérdida de ligeros acompañada por el aumento en la gravedad específica del crudo y su viscosidad

Mientras que los ciclos térmicos sean inevitables, estos efectos indeseables pueden ser mitigados con diversas precauciones. Por ejemplo:

1. La presión del proceso debe ser suficientemente alta para prevenir la ebullición del agua dispersa y la formación de cristales de sal
2. Las temperaturas debajo de 60°C se deben evitar para reducir el crecimiento de bacterias
3. La temperatura debe permanecer arriba del punto de oscuridad para prevenir la precipitación de las parafinas, las cuales pueden aumentar la viscosidad del crudo y estabilizar la emulsión
4. El enfriamiento puede condensar tanto como al 0.3% del agua disuelta, formando una dispersión fina de las gotas de agua

2.4.1.5 Desemulsionante químico

La inyección del desemulsionante químico óptimo, así como la dosis, puede mejorar en gran medida la desestabilización y resolución final de la emulsión.

Cada tipo de crudo necesita un desemulsionante especial, el cuál es seleccionado a menudo en el laboratorio para que éste sea más efectivo.

Las mezclas de químicos diseñadas correctamente interactúan con la película interfacial de una manera precisa para promover la coalescencia completa.

La coalescencia de una emulsión W/O rara vez es impedida por la adición de un desemulsionante químico.

La selección química final y la evaluación basada en los métodos de prueba de botella ampliamente aceptados pueden fracasar en la selección del desemulsionante químico apropiado para la coalescencia electrostática y la separación. Tal como el desemulsionante químico actúa en la interfase de la gota de agua, también lo hace la coalescencia electrostática. Si los desemulsionantes no son seleccionados adecuadamente pueden interferir con la coalescencia y separación inducida por el campo electrostático aplicado. Sin embargo, los desemulsionantes seleccionados adecuadamente aumentan la actividad electrostática en la interfase de la gota de agua y aumentan notablemente la rapidez de coalescencia y separación.

2.4.1.6 Agua

Comúnmente, la producción de agua aumenta con la vida de un campo petrolero. Históricamente, al principio del ciclo de producción la fracción de agua es baja y aumenta conforme pasa la vida del campo. Finalmente en muchos campos el agua llega a ser la fase continua y el crudo la fase dispersa.

Las emulsiones con un elevado contenido de agua son más fáciles de procesar que las que poseen una menor cantidad de ésta. Es decir, a menor cantidad de agua en el crudo, las gotas de agua son más pequeñas, y la rapidez de coalescencia y separación disminuye. Conforme el contenido de agua se aproxima al punto de inversión (el agua se vuelve la fase continua), las gotas de agua son más grandes, y la rapidez de coalescencia y separación es mayor. Una vez que el punto de inversión se ha alcanzado en el ciclo de producción, es conveniente revisar el método de procesamiento para mejorar la rapidez de separación, disminuir el contenido de agua en el crudo, y mejorar la calidad del agua.

2.4.2 Características del crudo

Usualmente, las propiedades físicas fundamentales empleadas para evaluar la estabilidad y la resolución de las emulsiones son la gravedad específica y la viscosidad del crudo. Mientras estas propiedades son principalmente responsables de la rapidez de separación de las emulsiones W/O, en algunos casos otras variables como la tensión interfacial y la conductividad son de igual importancia.

El crudo, además de una mezcla de fracciones de hidrocarburos, también contiene una mezcla no homogénea de una variedad de compuestos, como los surfactantes, aniones, cationes, arcilla, arena, cieno y bacterias. Estos compuestos, los cuales se encuentran desde cantidades en trazas hasta un cierto porcentaje, contribuyen en diferente grado con la estabilidad de la emulsión, la coalescencia, y la rapidez de separación.

2.4.2.1 Gravedad específica del crudo

Comúnmente, si se tiene una gran diferencia entre la gravedad específica del crudo y la del agua, se tendrá una rápida separación de la fase acuosa dispersa en una emulsión W/O. Desafortunadamente, los crudos pesados están asociados con el agua dulce, teniendo como resultado un diferencial de gravedad bajo. Por otro lado, los crudos ligeros están asociados con aguas de salinidad elevada, produciendo un alto valor en el diferencial de gravedad.

2.4.2.2 Viscosidad

En combinación con la diferencia de gravedad aparente, la viscosidad de la fase continua es inversamente proporcional a la rapidez de separación. Se sabe que al aumentar el contenido de agua de una emulsión agua-crudo, se tiene un notable aumento en la viscosidad de la mezcla cercano al punto de inversión. Un estándar aceptado por la industria para la determinación empírica de la viscosidad del crudo es el modelo doble-log ASTM D-2669. Mientras que este modelo es viable para un intervalo de viscosidad de 60 a 800 000 mPas e incluye la dependencia con la temperatura, es aplicable sólo para crudos secos.

2.4.2.3 Conductividad

Mientras es dudoso que la conductividad del crudo esta relacionada con la estabilidad de la emulsión, esta es crítica para el tratamiento electrostático de las emulsiones agua en crudo cuando se aplica un campo de corriente directa (CD). Los crudos refinados con una conductividad extremadamente baja (4,000 ps/m) no responden bien a los métodos de tratamiento electrostático por CD. La ausencia de portadores de carga disueltos limita la capacidad del crudo para establecer cargas superficiales adecuadas en la interfase de la gota de agua. Los crudos con conductividad moderada a alta (48,000 – 80,000 ps/m) responden bien a los métodos electrostáticos por CD. Sin embargo, los crudos con conductividad extremadamente alta (200,000 ps/m), requieren un mayor suministro de energía para promover la coalescencia.

En los experimentos llevados a cabo por Taylor (1991) se encontró que la conductividad de la emulsión crecía rápidamente cuando ésta estaba sujeta a un campo de corriente alterna (CA). Taylor (1991) atribuyó este incremento a la formación de cadenas de agua entre los electrodos. La conductividad de la emulsión depende del contenido de agua, la viscosidad del crudo, la temperatura, y el porcentaje de agua emulsionada.

Por otro lado, la capacidad para promover que se cargue la gota de agua cuando se emplea un campo de CD depende de la conductividad de la fase continua (crudo). La conductividad del crudo seco depende de la naturaleza y concentración de las especies iónicas disueltas en el crudo y de los sólidos suspendidos.

2.4.2.4 Asfaltenos/Parafinas

La presencia de asfaltenos polares y fracciones de resinas sirve para estabilizar las emulsiones de petróleo crudo. El asfalteno precipitado y las parafinas pueden aumentar notablemente la estabilidad de una emulsión W/O. Puesto que el asfalteno es soluble en un disolvente aromático, su presencia tiende a ser más notable en los crudos mediana y altamente aromáticos.

Una vez que el crudo es mojado, las partículas sólidas incluyendo los asfaltenos y las parafinas se acumulan en la interfase de la gota de agua. Para un campo electrostático es difícil polarizar o cargar las gotas a través de esta barrera.

2.4.2.5 Sólidos

Los sólidos incluyen minerales como la arcilla, arena, óxidos, sulfatos, y sulfitos. Aunque algunos investigadores no observan efectos perjudiciales debido a la presencia de los sólidos, se tiene evidencia que un elevado contenido de sólidos puede contribuir con la estabilidad de la emulsión. Otros investigadores han reportado una película delgada estabilizante que se forma en la interfase alrededor de las gotas de agua dispersas. Mientras la floculación puede continuar ocurriendo, la coalescencia y la separación fracasan debido a la fuerte capa externa que rodea y protege las gotas de agua. Alston (1968) reportó que la presencia de sólidos puede limitar la capacidad de sostener un campo electrostático de potencial elevado debido al cortocircuito entre los electrodos.

Cuando la concentración de los sólidos es mayor a 100 ppm, las compañías químicas del campo petrolero han tenido dificultad para determinar el desemulsionante óptimo. El sólido y el químico compiten por la interfase de la gota.

2.4.2.6 Tensión interfacial

La tensión interfacial entre la fase crudo y la acuosa determina la estabilidad de la gota. Sin embargo, cuantificar la tensión interfacial es difícil debido a las diversas dependencias como la temperatura, los compuestos orgánicos solubles en agua, los sólidos finos, los aditivos químicos solubles en agua. Además, la salinidad y el pH del agua, así como los aditivos químicos alterarán la tensión interfacial. Normalmente, la tensión interfacial, reportada en dinas/cm, varía de 50 a 0.5 para un amplio rango de crudos y aguas.

La presencia de contaminantes como el cieno, la arcilla, o los finos se pueden acumular en la interfase de la gota y aumentar la estabilidad de la emulsión. Una tensión interfacial alta promueve una rápida floculación, pero impide la coalescencia debido a la naturaleza rígida de la interfase. Sin embargo, conforme la tensión interfacial disminuye, la capacidad para que

la emulsión sea resuelta aumenta. Debajo de una tensión interfacial de una dina/cm, la mezcla de crudo y agua puede emulsionar espontáneamente.

Además, una carga electrostática (por ejemplo, 23,000 V) empleada por los tratadores de crudo puede suministrar una carga neta a la gota (campo de CD) o polarizarla (campo de CA) para acelerar la coalescencia de la gota. Sin embargo, una irregularidad de la carga eléctrica creada en la superficie de la gota de agua puede crear una inestabilidad adicional a la gota dando como resultado la dispersión.

Efecto de aumentar la dosis del desemulsionante químico en la tensión interfacial

Los datos obtenidos de la tensión interfacial debido a la adición del desemulsionante muestran que la tensión interfacial disminuye conforme la concentración del desemulsionante aumenta. Este fenómeno fue observado e ilustrado por Gramme (1999). De acuerdo con Gramme (1999) la rapidez de sedimentación aumenta y más agua se separa conforme la tensión interfacial disminuye, y la emulsión se desestabiliza debido a la inyección del desemulsionante. El hecho teórico de que el desemulsionante es adsorbido en la interfase W/O, disminuye la tensión interfacial y promueve la coalescencia de la fase acuosa, ayudando a explicar y justificar este principio. Gramme (1999) también está de acuerdo en que los desemulsionantes diseñados para una emulsión W/O específica y su comportamiento es muy difícil de predecir.

Lindermuth (1999) (Químicos de energía de NALCO/EXXON) señaló que los desemulsionantes desestabilizan la emulsión debido a que estructuralmente afectan las propiedades interfaciales. También discutió la influencia directa de los desemulsionantes en la tensión interfacial debido a su capacidad de disolver a los asfaltenos que se encuentran en el petróleo crudo y de esta manera se desestabiliza la emulsión. Las pruebas realizadas en este laboratorio claramente indican que el aumento en la inyección del desemulsionante en la emulsión W/O disminuye la fuerza de la tensión interfacial y desestabiliza la emulsión.

Efecto de aumentar la temperatura en la tensión interfacial

Los estudios llevados a cabo en el laboratorio NATCO mostraron que un aumento en la temperatura reduce la tensión interfacial de las emulsiones agua en crudo.

Sjoblom (1999) (Universidad de Bergen) notó que, entre otras cosas, el aumento de la temperatura ayudó a reducir el campo eléctrico crítico requerido para romper la emulsión. También indicó que un aumento en la temperatura aumenta la solubilidad de las resinas y los asfaltenos presentes en el petróleo crudo y notablemente disminuye la tensión interfacial entre las dos fases (crudo y agua).

Efecto de aumentar la salinidad en la tensión interfacial

Los estudios de NATCO mostraron que el aumento en la salinidad del agua disminuye la fuerza interfacial, ayuda a reducir la tensión interfacial, y desestabiliza la emulsión agua en crudo.

De acuerdo con Sjoblom (1999) el aumento en la salinidad disminuye el campo electrostático requerido y rompe la emulsión más rápido. Wasan (1999) (ITT) también señaló que a mayor concentración de sal disminuye la tensión interfacial y se mejora la coalescencia de la fase acuosa.

Efecto de la cantidad de agua emulsionada en la estabilidad de la emulsión

Gramme (1999) señaló que el voltaje aplicado disminuye conforme la cantidad de agua aumenta. Él continúa discutiendo que existe una fracción de agua crítica para cada crudo debajo de la cuál poca o nada de agua se separa. Esta fracción, la cual varía dependiendo del tipo de crudo, parece ser un factor importante en el proceso de separación.

Efecto del pH en la tensión interfacial

La tensión interfacial de algunos crudos pesados depende del pH del agua emulsionada.

Strassner (1968) concluyó que las emulsiones con $\text{pH} < 6$ son altamente estables, mientras aquellas con $\text{pH} > 10$ muestran baja estabilidad o fueron altamente inestables. Sin embargo, a $\text{pH} 13$ la emulsión fue otra vez altamente estable.

Efecto del envejecimiento del crudo

La longitud de tiempo entre la producción y el tratamiento puede promover la estabilidad de la emulsión. Esta estabilización o envejecimiento es el resultado de la acumulación de sólidos en la interfase de la gota, la pérdida de los ligeros, y la actividad del desemulsionante, la oxidación, etc.

2.4.3 Características del agua emulsionada

No solo las propiedades del crudo contribuyen con la estabilidad de la emulsión, también varias propiedades de la salmuera emulsionada contribuyen con la estabilidad de cualquier emulsión. Las propiedades importantes del agua incluyen al pH, la salinidad y el contenido de sólidos suspendidos totales.

2.4.3.1 pH del agua

Generalmente las salmueras de pH bajo producen una mejor calidad del agua debido a que neutralizan a los surfactantes básicos que se encuentran de manera natural. Sin embargo, éstas pueden interferir en el funcionamiento global de un deshidratador o desalador puesto que el pH contribuye con la estabilidad de la emulsión, alterando químicamente la interfase de la gota de agua. Por ejemplo, una película interfacial rígida formada por la presencia de

los asfaltenos es más fuerte a pH ácido (< 4), de fuerza intermedia a pH neutro (6.9 – 7.7), y débil a pH básico (> 8).

La inyección de un ácido o de una base para optimizar el pH del agua emulsionada puede ayudar en la mayoría de los procesos de deshidratación. Sin embargo, el pH óptimo para una máxima inestabilidad de la emulsión depende del tipo de crudo y la composición de la salmuera, los sólidos finos, y el envejecimiento del crudo. La evaluación en el laboratorio del comportamiento de la emulsión W/O puede suministrar una guía útil para un control del pH para lograr la optimización de un sistema de tratamiento de emulsiones.

Desafortunadamente, el ajuste del pH usualmente es empleado para el control de la corrosión, rara vez se realiza para mejorar el funcionamiento de la deshidratación.

2.4.3.2 Salinidad de la salmuera

Generalmente, la salinidad del agua emulsionada varía directamente con la gravedad específica del crudo e inversamente con la viscosidad del crudo. Es decir, las salmueras de baja salinidad acompañan a los crudos pesados de elevada viscosidad, y las salmueras de elevada salinidad acompañan a los crudos ligeros de viscosidad baja. Esto produce una muy baja diferencia de densidad entre los crudos pesados y sus salmueras. El aumento en la temperatura de la emulsión cercana a los 80.5°C generalmente aumenta la diferencia en la densidad.

Las sales minerales más comunes encontradas en la salmuera emulsionada son los cloruros, bicarbonatos, y los sulfatos de sodio, calcio y magnesio. El intervalo de salinidad varía de unas partes por millón a 240 000 ppm (o 24% en peso).

2.4.3.3 Sólidos suspendidos totales

Los sólidos se encuentran en el crudo o en el agua, o se llegan a formar en la tubería y/o en el equipo de producción. Los sólidos pueden ser arena arrastrada junto con el crudo, productos de incrustación formados en la tubería o equipo de producción, bacterias que

crecen en el equipo de producción y productos de corrosión formados a través del sistema de producción.

Generalmente, los sólidos mojados por el agua no deben interferir con los procesos de coalescencia y separación. Sin embargo, los sólidos mojados por el crudo tienden a impedir la separación puesto que se acumulan en la interfase de la gota.

Generalmente, la selección del desemulsionante es más difícil cuando la concentración de sólidos suspendidos es mayor a 100 ppm (0.01%).

2.5 Problemas debidos a las emulsiones estables

Los problemas causados por las emulsiones estables incluyen (Ajienka *et al.*, 1993):

1. Aumento en los costos de bombeo
2. Erosión de la tubería y el equipo, debido al flujo a dos fases
3. Aumento en la rapidez de corrosión y en la formación de incrustaciones debido al contenido de sal en el agua formada
4. Disminución de la gravedad API del crudo

2.6 Rompimiento de emulsiones

La teoría de coagulación de emulsiones considera que el proceso para romper una emulsión involucra tres etapas. La primera etapa se conoce como **floculación**, en la cual las gotas dispersas de la fase interna flocculan dentro de otras más grandes pero sin coalescer. En la segunda, llamada **coalescencia**, las gotas coalescen formando gotas más grandes y de esta manera disminuye el número de gotas. Finalmente, la **sedimentación**, en la cual las grandes gotas internas sedimentan por gravedad hacia la interfase crudo-agua y coagulan dentro de la fase acuosa dando como resultado el rompimiento de la emulsión (Gang *et al.*, 1997).

El tratamiento de las emulsiones es caro. Además del **control químico**, otros métodos de tratamiento de emulsiones incluyen el **calentamiento** (en la práctica el calentamiento cercano a 70°C romperá rápidamente la mayoría de las emulsiones), **deshidratación eléctrica** (empleada con mayor frecuencia a gran escala, y ha probado ser de gran valor en el rompimiento de emulsiones de petróleo) y **sedimentación por gravedad**. Todos estos están enfocados a reducir la viscosidad de la fase continua, aumentando la diferencia de gravedad de los líquidos y partículas, rompiendo la película interfacial al disminuir la tensión interfacial y neutralizar las cargas electrostáticas de las partículas (Ajiienka *et al.*, 1993).

El **ajuste del pH** de la fase acuosa es menos caro que muchos otros métodos de desemulsificación, tal como el uso de surfactantes, y reduce considerablemente los requerimientos de procesos más caros y complejos necesarios para alcanzar la resolución deseada de las emulsiones de petróleo en las refinerías (McLean y Kilpatrick, 1997).

Entre los **métodos físicos** se tiene a la centrifugación, filtración a través de medios cuyos poros son preferentemente mojados por la fase continua, agitación suave, vibración ultrasónica de baja intensidad (Davies y Rideal, 1963).

2.6.1 Coalescencia electrostática

La coalescencia electrostática es una técnica ampliamente utilizada para romper emulsiones W/O. Se han llevado a cabo varios estudios fundamentales y experimentales para investigar que efectos tienen las condiciones de operación en el grado de desemulsificación, aplicando un campo eléctrico por CD o CA.

Para poder romper la membrana superficial que tienen las gotas de agua, la intensidad del campo eléctrico a aplicar (E) tiene que ser mayor que la intensidad del campo eléctrico crítico (E_c), llevándose a cabo el proceso de desemulsificación, en el cual la rapidez de desemulsificación estará gobernada por la rapidez de floculación. Si E es menor que E_c , la membrana superficial no puede ser destruida y por lo tanto no se puede romper la emulsión. Se supone que el diámetro de las gotas internas de la emulsión es uniforme puesto que en sistemas reales se tiene una distribución del diámetro de las gotas internas. Siempre existe una porción de pequeñas gotas que no van a coalescer por campo eléctrico debido a que la

intensidad del campo eléctrico crítico requerida para estas es más grande. Por lo tanto la fase aceite contendrá algo de agua después de la emulsificación. El contenido de agua en la fase aceite estará determinado por la distribución del diámetro de las gotas y la intensidad del campo eléctrico aplicada (Gang *et al.*, 1997).

Cuando dos líquidos inmiscibles, uno eléctricamente conductor y el otro no conductor, pasan a través de un intenso campo eléctrico, el líquido conductor coalescerá formando gotas más grandes. En este caso, los dos líquidos son el crudo y el agua. El agua (eléctricamente conductora) coalesce formando gotas más grandes y cae al fondo porque es más pesada que el crudo. La velocidad de sedimentación de las gotas de agua sigue la Ley de Stokes (Bartley, 1982):

$$V = K \frac{D^2(\rho_w - \rho_o)}{\mu}$$

donde:

V = Velocidad relativa de la gota de agua que cae a través del crudo

D = Diámetro de la gota de agua

ρ_w = Densidad del agua (salmuera)

ρ_o = Densidad del crudo

μ = Viscosidad del crudo

K = Constante

La Ley de Stokes indica que para cualquier diferencia de densidad entre el agua y el crudo, la velocidad de sedimentación se puede incrementar reduciendo la viscosidad y/o incrementando el tamaño de gota. El adicionar calor, disminuye la viscosidad, incrementa la velocidad de sedimentación y la eficiencia de deshidratación. Al reducir la viscosidad se incrementa la eficiencia de deshidratación linealmente, pero incrementando el tamaño de gota aumenta la velocidad de sedimentación exponencialmente. Puesto que la coalescencia electrostática incrementa el tamaño de gota, el empleo de este fenómeno mejora la eficiencia de deshidratación (Bartley, 1982).

2.6.2 Cinética de la desemulsión usando el método electrostático

Se considera al método electrostático, en el cual se aplica un voltaje elevado en CA o CD a la emulsión, el más simple y efectivo dentro de las técnicas de desemulsión propuestas hasta este momento.

De acuerdo a observaciones realizadas a través del microscopio, es claro que las fuerzas electrostáticas causan la coalescencia de las finas gotas de agua y su crecimiento en gotas más grandes las cuales precipitan debido a estas fuerzas o a las fuerzas de gravedad.

Debido al movimiento complejo de las gotas de agua dentro del campo eléctrico, es difícil derivar una expresión generalizada para la rapidez de desemulsión.

En relación a los mecanismos de coalescencia propuestos hasta el momento los siguientes parámetros afectan la cinética de desemulsión (Hano *et al.*, 1988):

1. Condiciones de operación

- ❖ Voltaje
- ❖ Frecuencia (en el caso de aplicar CA)
- ❖ Temperatura
- ❖ Grado de mezclado
- ❖ Forma y distancia de separación entre los dos o más electrodos

2. Propiedades de la emulsión

- ❖ Densidad
- ❖ Viscosidad
- ❖ Tensión interfacial
- ❖ Tamaño de la gota de agua
- ❖ Porcentaje de agua emulsionada
- ❖ Concentración del surfactante en la fase aceite
- ❖ Concentración del electrolito en la fase acuosa

3. Propiedades eléctricas

- ❖ Conductividad
- ❖ Constante dieléctrica

Cabe mencionar, que los procesos de coalescencia y precipitación de las gotas de agua son fuertemente afectados por la viscosidad de sus alrededores.

Debido a tal cantidad de parámetros a examinar no se ha presentado una ecuación de rapidez de desemulsión completa que tome en cuenta todos estos factores. Pocos artículos han informado la contribución de algunos de estos factores, manteniendo otras condiciones constantes. Sin embargo, sus resultados no coinciden, probablemente, debido a la diferencia de la configuración empleada en el equipo para la desemulsión.

2.7 Diseño de desaladores electrostáticos

El diseño de desaladores electrostáticos para crudos más ligeros de 30°API (valores mayores) esta bien establecido y no es considerado un problema (Bartley, 1982).

A partir de 1970, el número de aplicaciones para el desalado de crudo pesado (menor a 20° API) se incrementó fuertemente. Este tipo de crudo presenta diferentes problemas y requiere otras consideraciones de diseño.

2.7.1 Desalado electrostático

Todos los crudos contienen impurezas que afectan adversamente los procesos de producción y refinación, el equipo involucrado en estos procesos, y los productos finales. Las impurezas más comunes son agua, sales, sólidos, metales y azufre.

El proceso de desalado electrostático remueve una porción substancial de estos contaminantes. Es llamado desalado porque la sal generalmente es la impureza más agresiva que puede ser removida por extracción de agua.

Una mejor deshidratación se obtiene en los desaladores eléctricos cuando son operados en el intervalo de pH de 6 a 8 con una mejor deshidratación obtenida en un pH cercano a 6. Algunas veces es necesario ajustar el pH de la salmuera para obtener valores de pH de 7 o menos en el agua. Si el pH de la salmuera excede a 7.0, se pueden formar emulsiones debido al naftenato de sodio y al sulfito de sodio presentes. Para la mayoría de los crudos se desea mantener el pH debajo de 8 (Gary y Handwerk, 1984).

La remoción típica para una unidad de desalado de una sola etapa se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Remociones típicas para el desalado electrostático

Contaminante	%
Sal	90
Ceniza seca, ppm	75
Fe	75
V	30
Zn	75
Mg	60
Ca	90
Na	90

El proceso de desalado consiste en:

1. Adicionar agua con un bajo contenido en sales a la corriente de alimentación del crudo
2. Mezclar adecuadamente el agua adicionada con la corriente de alimentación, la cuál contiene ya algunas cantidades de agua salada, sedimentos y/o sales cristalinas. Estas impurezas están asociadas con el crudo conforme éste se produce y/o son adquiridas durante el transporte
3. Extraer la mayor parte del agua de la corriente de alimentación (deshidratación)

El agua que permanece en el crudo se encuentra diluida (menos salina), y las sales cristalinas se extrajeron con el agua. La corriente del crudo de esta manera esta desalada.

La adición del desemulsionante químico dentro del recipiente de proceso, tiene como objetivo ayudar en la separación de la emulsión W/O.

El proceso de desalado electrostático emplea el fenómeno conocido como coalescencia electrostática para mejorar la eficiencia de remoción del agua. En la figura 2.4 se muestra un diagrama de flujo simplificado de este proceso.

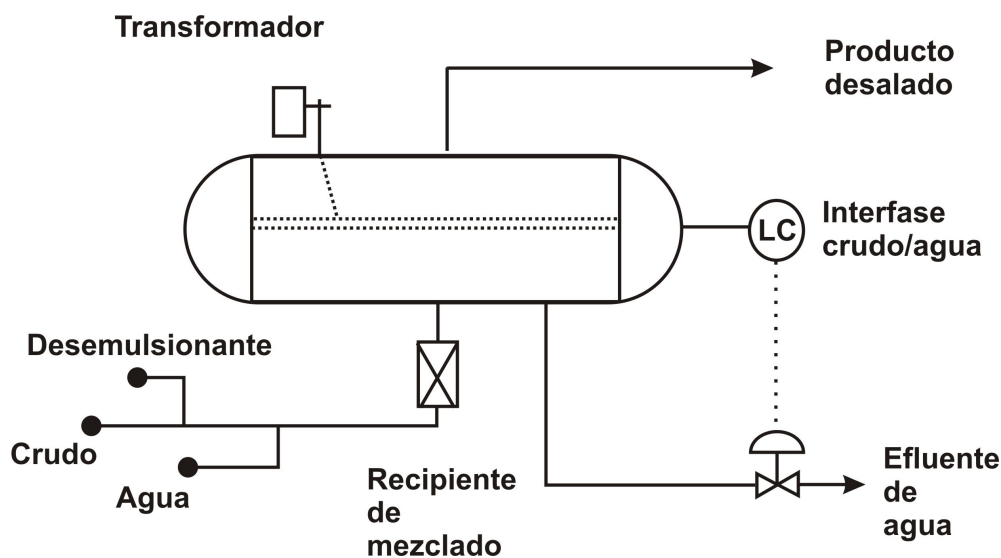


Figura 2.4. Desalador electrostático

2.7.2 Crudos ligeros

Los desaladores electrostáticos se pueden diseñar para crudos ligeros (30°API y más ligeros), en base a datos históricos, con poco o ningún trabajo requerido en planta piloto. Por supuesto, se prefieren las corridas de muestras representativas en planta piloto, pero este gasto adicional rara vez puede ser justificado. El tener datos representativos de la gravedad específica, la viscosidad y la composición del crudo (asfáltico, parafínico o nafténico), es suficiente para establecer los parámetros de diseño y el funcionamiento.

Cuando se consideran temperaturas de operación, por decir, menores a 60°C, el punto de oscuridad llega a ser un factor importante porque los cristales parafínicos causan un pobre desalado.

El tamaño de los desaladores electrostáticos horizontales para éste tipo de crudos está basado en su mayoría en la rapidez vertical de la fase continua (crudo), en la línea central. Usualmente el diámetro se especifica de acuerdo al aspecto económico.

El mezclado del crudo, agua y desemulsionante se lleva a cabo empleando una válvula de estrangulamiento ya sea manual o automática.

El crudo que se encuentra en el efluente de agua que sale del fondo del recipiente rara vez es un problema cuando se opera con un crudo ligero.

2.7.3 Crudos pesados

Los crudos pesados son mucho más difíciles de desalar que los crudos ligeros. Una buena deshidratación no siempre significa un buen desalado cuando existen sales cristalinas, gotas de agua finamente dispersas y/o sólidos finamente dispersos. Poner en contacto a los contaminantes y disolverlos en el agua de lavado llega a ser una importante tarea.

1. Tamaño del recipiente

La primera prioridad para cualquier desalador electrostático es llevar a cabo una buena y consistente deshidratación. Para crudos pesados el agua remanente puede ser tan elevada como 0.5% vol.

Asumiendo ninguna restricción en la temperatura de operación, el criterio para el diseño del tamaño del recipiente para crudos pesados incluye provisiones para:

- ❖ Área de sección transversal en el centro de la línea
- ❖ Tiempo de residencia para el crudo
- ❖ Tiempo de residencia para el agua

Para la misma área de sección transversal, el tiempo de residencia se puede incrementar especificando un diámetro de recipiente mayor.

Dada una velocidad de sedimentación de diseño, el tamaño del recipiente requerido aumenta conforme el crudo se vuelve más pesado. Si la temperatura de operación está limitada, teniendo una elevada viscosidad, se tiene que aumentar el tamaño del recipiente para contrarrestar la reducida velocidad de sedimentación de las gotas de agua.

2. Consideraciones eléctricas

El empleo de un potencial elevado produce una mejor deshidratación y por lo tanto se tiene un mejor desalado. Desafortunadamente al emplear un potencial elevado se tiene un alto consumo de energía eléctrica, así como un aumento en los costos de capital.

Generalmente los crudos pesados son mejores conductores de la electricidad que los ligeros. Cuando un crudo pesado es diluido con alguna fracción ligera para facilitar el transporte y/o el procesamiento, puede llegar a ser dos o tres veces eléctricamente más conductor.

El transformador para el desalado debe ser lo suficientemente grande y conveniente de acuerdo con la aplicación deseada. El voltaje de operación (factible para la coalescencia) debe ser ajustable, seleccionando el menor voltaje para llevar a cabo una buena deshidratación. A menudo éste es seleccionado después de que la unidad ha sido puesta en operación.

El diseño eléctrico debe ser simple y eficiente. Las operaciones rara vez son del todo monitoreadas, por lo que no se sabe si van a tener fallas eléctricas. El objetivo de todo proceso de electrodesalado es monitorear la operación para minimizar la frecuencia y severidad de estas fallas.

3. Instrumentación

La instrumentación de los desaladores eléctricos para crudos pesados es generalmente estándar, excepto en el área de la interfase W/O dentro del equipo. El loop para el controlador de nivel en la interfase W/O requiere de especial atención. Muchas fallas (debido a la sobreespecificación del producto) se pueden evitar seleccionando y calibrando el transmisor de nivel de la interfase.

La admitancia es el recíproco de la impedancia. Si este instrumento es seleccionado adecuadamente, este es inmune a casi todos los cambios en el tipo de crudo y la temperatura.

4. Mezclado

El mezclado del crudo con el agua a la entrada del electrodesalador se lleva a cabo de forma natural gracias a la válvula de globo estándar.

2.7.4 Justificación del desalado

Los crudos pesados son utilizados como corrientes de alimentación para varios procesos de cracking catalítico donde son convertidos en fracciones más ligeras que tienen un valor más elevado, como la gasolina craqueada catalíticamente y las oleofinas que se alimentan a la unidad de alquilación. Los crudos pesados contienen contaminantes que pueden ser extraídos en el agua, como el sodio, el cual envenena los catalizadores. Una justificación económica para desalar estas corrientes por lo tanto es incrementar la vida de los catalizadores.

Cuando los crudos pesados son empleados como combustible para las turbinas, el desalado es requerido para reducir la corrosión y prevenir la acumulación de los iones metálicos en las aletas de las turbinas.

Ya sea que los crudos pesados se alimenten a la unidad del cracking catalítico o se empleen como combustible para las turbinas, el nivel de sal requerido por los usuarios es siempre muy bajo; usualmente menos de 1 lb/1,000 barriles de crudo.

2.8 El petróleo en México

Existen tres tipos de crudo en México: Maya, Olmeca e Istmo. La principal diferencia entre los tres es su densidad y contenido de azufre. Por su densidad los crudos se clasifican de la siguiente manera (www.imp.mx):

Tabla 2.2. Clasificación del crudo de acuerdo a su densidad

Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad (°API)
Extrapesado	> 1.00	10.0
Pesado	1.00 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39.0
Superligero	< 0.83	> 39.0

Los tres tipos de crudo mexicano poseen diferentes características de densidad y contenido de azufre (www.imp.mx). La tabla 2.3 indica tales diferencias.

Tabla 2.3. Características de los tres tipos de crudo mexicano

Crudo	Azufre (% en peso)	Densidad (°API)
Maya (pesado)	3.3	22.0
Istmo (ligero)	1.3	33.6
Olmeca (superligero)	0.8	39.3

Como puede observarse, las características físicas del crudo Maya son las menos atractivas. En la tabla 2.4 se observan los precios promedio de los tres tipos de crudo para el año 2002 (www.pep.pemex.com).

Tabla 2.4. Precio de los tres tipos de crudo mexicano

Tipo de crudo	Precio (USD/barril)
Maya	20.92
Istmo	23.76
Olmeca	24.91

La producción de petróleo crudo alcanzó un volumen de 3.2 millones de barriles diarios en 2002. Por tipo de crudo, el pesado constituyó más de la mitad de la producción total al aportar 68.2%, mientras que el ligero lo hizo en 17.4% y el superligero representó la proporción restante (www.pep.pemex.com).

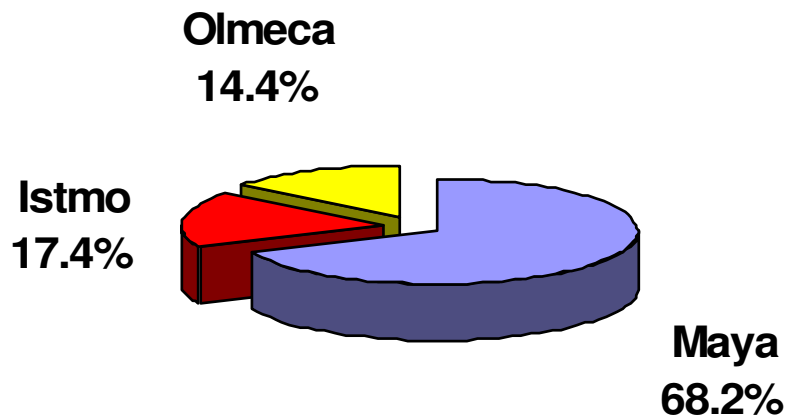


Figura 2.5. Proporción de la producción de petróleo en México (2002) de acuerdo con el tipo de crudo

El petróleo crudo disponible en el país se distribuye entre las áreas de proceso y las terminales de exportación. En 2002 se mandaron a proceso 1.4 millones de barriles diarios de petróleo crudo y al mercado internacional 1.7 millones de barriles diarios (www.pep.pemex.com).

El volumen de crudo enviado a PMI Comercio Internacional, S.A. de C.V., para su exportación se integró con 83% de pesado, 14.3% de superligero y el complemento de ligero (www.pep.pemex.com), como se observa en la figura 2.6.

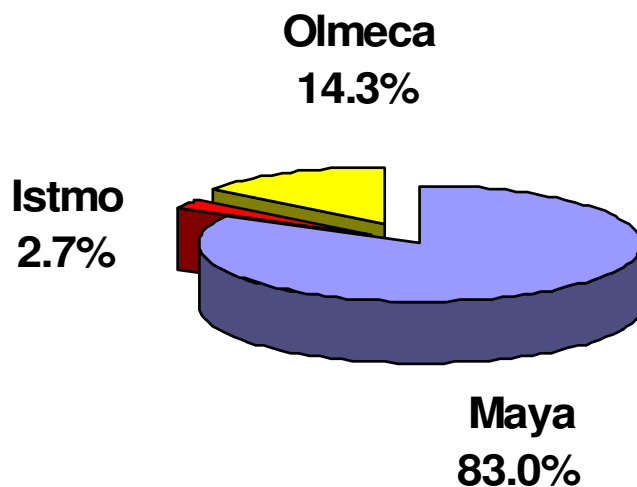


Figura 2.6. Proporción de la mezcla en el mercado externo (2002)

2.9 El desalado en México

El agua emulsionada contiene una importante cantidad de sales disueltas, principalmente cloruro de sodio (NaCl), cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y cloruro de calcio ($CaCl_2$) que pueden encontrarse en proporciones promedio de 70%, 20% y 10% respectivamente (The American Society for Testing Materials, ASTM, 1997).

En el caso del crudo Maya, la cantidad de sal que contiene es de 47 lb/1,000 barriles según determinaciones realizadas mediante el método IMP-018 (Pérez, 2000), lo cual hace imperativo el desalado de este crudo. En la práctica, Pemex Exploración y Perforación realiza un desalado primario del crudo, para llevar el contenido de sal a 35 lb/1,000 barriles, antes de ser enviado a las refinerías. Posteriormente, cada refinería debe someter el crudo a un proceso secundario de desalado, para reducir su contenido de sal desde 35 hasta 1 lb/1,000 barriles. Dicho proceso se lleva a cabo en un desalador electrostático que opera a una temperatura comprendida entre 93 y 149°C y alta presión para evitar la pérdida de compuestos volátiles y del agua emulsionada por vaporización (Fetter y Rivero, 2004).

CAPÍTULO 3:
EXPERIMENTACIÓN

CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN

3.1 Metodología

Se parte de un estudio anterior llamado “Efecto de la variación del nivel de la fase acuosa en la deshidratación de emulsiones agua en crudo Maya mediante campo eléctrico”, realizado en el laboratorio de Ingeniería Electroquímica (Pérez, 2000).

En este estudio se evaluó el efecto que tienen las siguientes variables en el proceso de deshidratación del crudo Maya:

1. Voltaje (V)
2. Concentración de electrolito en la fase acuosa externa (C_e)
3. Concentración del desemulsionante (C_s)
4. Porcentaje de agua emulsionada (W)
5. Porcentaje de dilución (D)
6. Temperatura (T)

Obteniendo la siguiente ecuación:

$$r = KV^{0.5} \exp\left(-\frac{16066}{RT}\right)(DWC_s C_e)^{0.4}$$

donde,

r = Rapidez de deshidratación, cm^3/min

R = Constante universal de los gases, $\text{J}/(\text{mol K})$

K = Constante que depende del electrolito presente en el agua emulsionada, así como el electrolito en el nivel de la fase acuosa externa

Partiendo de este estudio, se seleccionaron las condiciones de trabajo, las cuales se muestran en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Condiciones de trabajo para la electrodeshidratación del crudo Maya

Voltaje (V)	300 V
Concentración de electrolito (NaCl) en la fase acuosa externa (C_e)	0.1 M
Concentración del desemulsionante (C_s)	0.17 % en volumen
Porcentaje de agua de dilución (D)	0 %
Temperatura (T)	40 °C
Porcentaje de agua emulsionada (W)	10 % en volumen
Altura de la fase acuosa externa (H)	3.1 cm

La selección de estas condiciones de operación se debió a que fueron las que permanecieron constantes la mayor parte de las veces al estudiar el efecto de una variable en la rapidez de deshidratación del crudo Maya (tabla 3.2).

Como se puede observar en la tabla 3.2 cuando se investigó el efecto que tiene el voltaje en la deshidratación del crudo Maya se trabajó con los siguientes voltajes: 200, 250, 300, 350 y 390 V. Mientras permanecieron constantes los demás factores:

C_e	0.1 M
C_s	0.3 %
D	0 %
T	40 °C
W	10 %
H	3.1 cm

De igual manera cuando se investigó el efecto de la temperatura en la deshidratación del crudo Maya se trabajó con 30, 40, 50 y 60°C. Y los factores que permanecieron constantes fueron los siguientes:

V	390 V
C_e	0.1 M
C_s	0.3 %
D	0 %
W	10 %
H	3.1 cm

Tabla 3.2. Condiciones de operación empleadas en el estudio de la rapidez de deshidratación del crudo Maya (Pérez, 2000)

VARIABLE	CONSTANTES						
	V (V)	C _e (M)	C _S (%)	D (%)	T (°C)	W (%)	H (cm)
V (V) 200, 250, 300, 350 y 390.		0.1	0.3	0.0	40	10	3.1
V (V) 100, 200 y 300.		0.1	0.17	0.0	40	10	3.1
C _e (M) 0, 0.1, 0.4 y 0.6.	300		0.17	0.0	50	10	3.1
C _S (%) 0, 0.05, 0.17 y 0.3.	300	0.1		0.0	50	10	3.1
D (%) 0, 1, 3 y 5.	390	0.1	0.3		40	10	3.1
T (°C) 30, 40, 50 y 60.	390	0.1	0.3	0.0		10	3.1
T (°C) 40, 50 y 60.	300	0.1	0.17	0.0		10	3.1
W (%) 10, 15, 20 y 25.	300	0.1	0.17	0.0	40		3.1
H (cm) 1, 1.5 y 2.	300	0.1	0.17	0.0	40	20	

Se respetó la manera de preparar la emulsión, el electrolito empleado en la fase dispersa fue una solución de CuSO₄ 5H₂O 0.08 M ó una solución de NaCl 0.1 M y se empleó en la fase continua al crudo Maya. De esta manera se empleó un tiempo de 4 horas a una temperatura de 45°C y a una agitación de 600 rpm (Pérez, 2000). Es muy importante la agitación en la preparación de la emulsión puesto que tiene que ver con el tamaño de la gota.

Como se mencionó al inicio de este trabajo, el objetivo de esta tesis es estudiar el efecto del pH de la fase dispersa de la emulsión agua en aceite en el proceso de deshidratación electrostática del crudo Maya.

En la primera parte experimental se prepararon emulsiones W/O, en donde la fase dispersa fue una solución acuosa de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.08 M (a la cual se le varió el pH: 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 y 4.5), y el crudo Maya se empleó como la fase continua.

En la segunda parte experimental se prepararon emulsiones W/O, en las cuales la fase dispersa fue una solución acuosa de NaCl 0.1 M, a la cual también se le varió el pH (2, 4, 6, 8 y 12), y la fase continua el crudo Maya.

Una vez preparada la emulsión se esperó 48 horas para realizar la prueba de deshidratación por campo eléctrico. A la emulsión se le agregó el desemulsionante NF-900 y se llevó a cabo la prueba de deshidratación.

Se emplearon las mismas condiciones al agregar el desemulsionante NF-900: tiempo de 15 minutos, temperatura ambiente y agitación de 300 rpm (Pérez, 2000).

Las condiciones de operación del proceso de deshidratación por campo eléctrico fueron una diferencia de potencial de 300 V y una temperatura de 40°C. Se empleó un tiempo de proceso de 1, 2 y 3 h para cada emulsión.

La variable a medir fue el volumen separado de agua de la emulsión W/O al terminar el proceso de deshidratación electrostática.

3.2 Diseño experimental

❖ Solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

Cuando se utilizó una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O se trabajó con un diseño factorial de dos factores o conjuntos de tratamiento. El factor A (pH) tiene 5 niveles (pH = 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 y 4.5) y el factor B (tiempo) posee 3 niveles (tiempo = 1h, 2h y 3h), se realizaron 2 réplicas. El orden en que se hicieron las 30 observaciones se seleccionó al azar, por lo que este diseño es un diseño completamente aleatorizado. Las variables independientes son el pH y el tiempo, y el parámetro de respuesta es la deshidratación electrostática del crudo Maya (%).

❖ Solución acuosa de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

Se trabajó con un diseño factorial de dos factores cuando la fase dispersa de la emulsión W/O fue una solución acuosa de NaCl 0.1 M. El factor A (pH) tiene 5 niveles (pH = 2, 4, 6, 8 y 12) y el factor B (tiempo) posee 3 niveles (tiempo = 1h, 2h y 3h). Cuando el tiempo fue igual a 1 hora se realizaron 2 réplicas, para el tiempo igual a 2 y 3h se realizó solamente una réplica. El orden en que se hicieron las 20 observaciones se seleccionó al azar teniendo de esta manera un diseño completamente aleatorizado. Las variables independientes son el pH y el tiempo, y el parámetro de respuesta es la deshidratación electrostática del crudo Maya (%).

Al emplear la metodología de superficies de respuesta para obtener el modelo que describe el proceso de deshidratación electrostática del crudo Maya, se utilizó el promedio obtenido cuando el tiempo de deshidratación fue de 1 hora. Se consideró por lo tanto que el factor A tiene 5 niveles, el factor B posee 3 niveles y 1 réplica, teniendo de esta manera 15 observaciones.

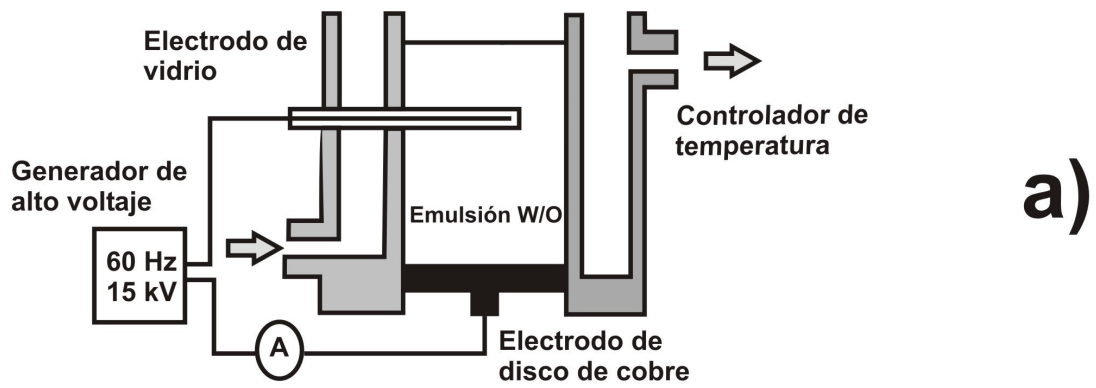
A continuación se expone como se diseñó la celda experimental para realizar la electrodeshidratación del crudo Maya.

3.3 Diseño del electrodeshidratador

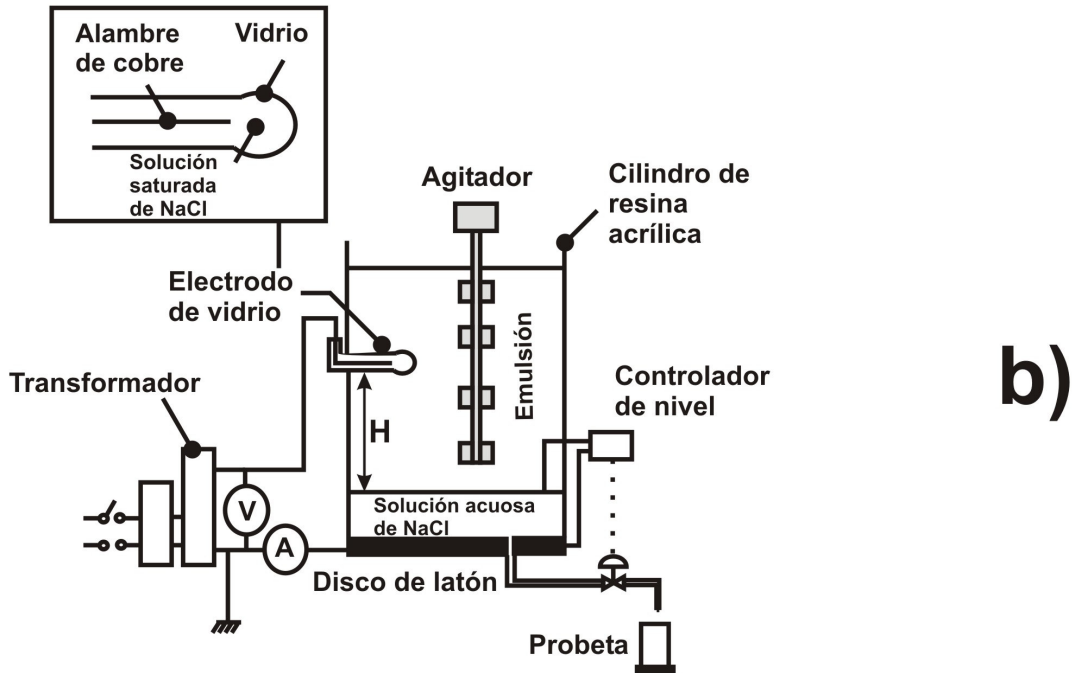
La celda experimental se diseñó en base a diversos estudios realizados por Hano *et al.* (1988), Fujinawa *et al.* (1984), y Gang *et al.* (1997) en el tratamiento de emulsiones por campo eléctrico, quienes emplearon al keroseno como la fase continua de la emulsión, mientras la fase dispersa fue una solución acuosa. En la tabla 3.3 se muestran los principales elementos utilizados en estos sistemas, así como los seleccionados para esta tesis. En la figura 3.1 se puede observar la configuración de estos desemulsificadores eléctricos.

Tabla 3.3. Elementos utilizados en el tratamiento de emulsiones por campo eléctrico y en la tesis

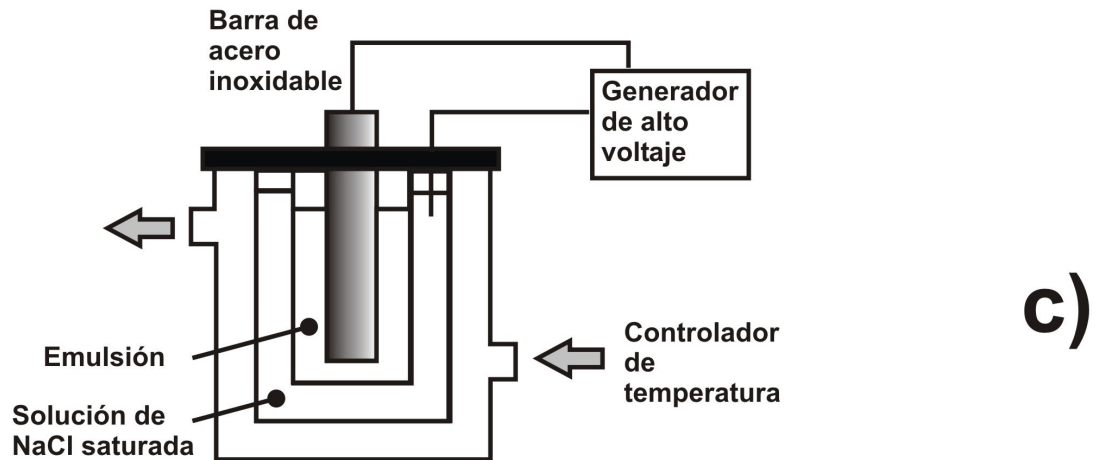
ELEMENTO	REFERENCIA			
	Hano <i>et al.</i> , 1988	Fujinawa <i>et al.</i> , 1984	Gang <i>et al.</i> , 1997	Tesis
Emulsión				
Fase continua	Keroseno	Keroseno	Keroseno	Crudo Maya
Fase dispersa	Solución de CuSO ₄	Solución de NaCl, H ₂ SO ₄ , ó CuSO ₄	Solución de H ₂ SO ₄	Solución de NaCl ó CuSO ₄
Fase acuosa externa	No tiene	NaCl	No tiene	NaCl
Desemulsionante	Span 80	Span 80	Lan 113B	NF-900
Agente de Extracción	-	LIX64N	P ₂ O ₄	-
Tipo de corriente	C.A.	C.A.	C.D. Pulso	C.D.
Potencial	15 kV	1-15 kV	8 kV	0.3 kV
Frecuencia	60 Hz	-	400 Hz	-
Intensidad del campo	1.875 kV/cm	Para una H=9cm, 0.07-1.07 kV/cm	-	0.375 kV/cm
Temperatura	30°C	25°C	25°C	40°C
Agitación	-	Sí	-	-
Electrodos	Disco de cobre Electrodo de vidrio	Disco de latón Electrodo de vidrio	Barra de acero inoxidable Solución de NaCl	Disco de cobre Disco de cobre
Material de la celda	Resina acrílica	Resina acrílica	Vidrio	Vidrio



a)



b)



c)

Figura 3.1. Desemulsificadores eléctricos

a) Hano *et al.*, 1988 b) Fujinawa *et al.*, 1984 c) Gang *et al.*, 1997

3.4 Descripción de la celda

Para llevar a cabo la deshidratación por campo eléctrico, la celda experimental fue fabricada en vidrio pyrex en el taller de vidrio de la Facultad de Química.

Los electrodos inmersos en la celda son de cobre cuyas dimensiones son de 3 cm de diámetro y 0.15 cm de espesor, los cuales fueron colocados horizontalmente y en paralelo separados, con un soporte plástico, una altura de 0.8 cm. A estos electrodos se les hizo una perforación en la cercanía de la circunferencia como se muestra en la figura 3.2. Lo anterior permite mantener una correcta distribución de la corriente a lo largo y ancho de la superficie de los electrodos para así asegurar que toda la emulsión sufra el efecto del campo eléctrico (Goodridge F. y Scott K., 1995).

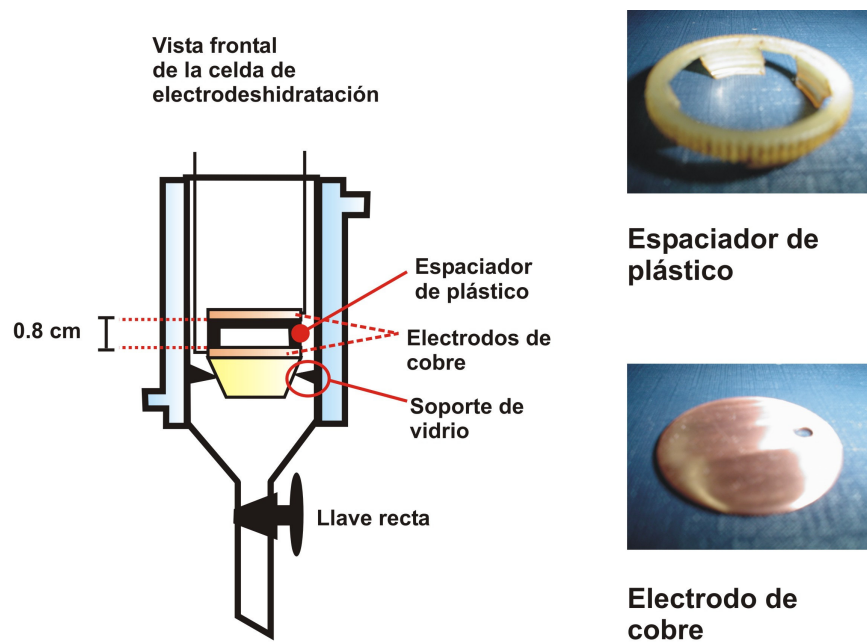
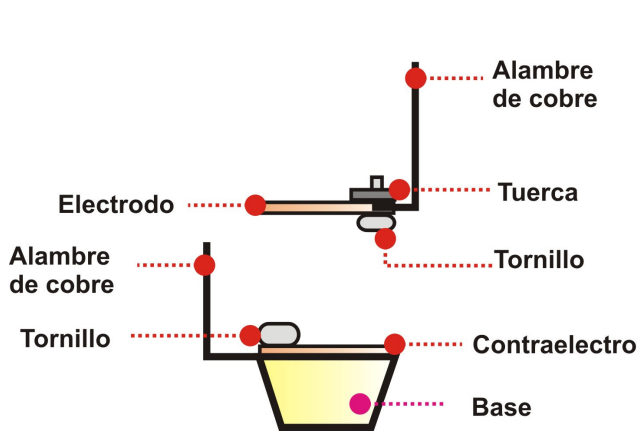


Figura 3.2. Colocación de los electrodos en la celda de electrodeshidratación

Antes de colocar los electrodos en la celda de electrodeshidratación, se introdujo al electrodo un tornillo de 2 mm de diámetro, un alambre de cobre de una capacidad para operar hasta 600 V y 90°C de temperatura y una tuerca que embona con el tornillo y el alambre para permitir el paso de la corriente eléctrica. Con el contraelectrodo se procedió de la misma

manera, y una vez realizado esto se introdujo el tornillo, el alambre y la tuerca en una base de hule de 2.4 cm base inferior, 3.4 cm base superior y 1.6 cm altura, la cual tenía también una perforación, y con la ayuda de otra tuerca quedó fijo el electrodo a la base. En la figura 3.3 se muestra las disposiciones de los electrodos y la base. El contraelectrodo se fijó a la celda con ayuda de unos soportes de vidrio.



Colocación de los electrodos en la celda de electrodeshidratación



Electrodo inferior Electrodo superior

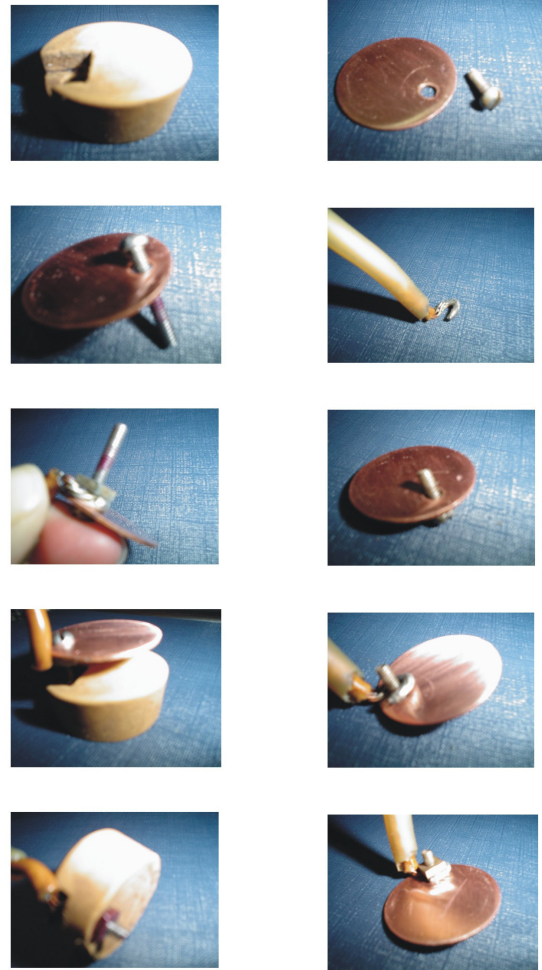


Figura 3.3. Vista frontal de los electrodos y la base

En la parte superior de la celda se colocó un tapón de plástico, al cual se le hicieron cuatro perforaciones: dos para los cables que están unidos a los electrodos, uno para el termómetro y el otro para introducir los reactivos.

Los cables se conectaron con la ayuda de unos caimanes a la fuente de poder "Regulated High Voltage Power Supply Mod. SP-17A", la cual tiene una capacidad de 0–400 V en corriente continua, y debido a esta restricción no se pudo trabajar con voltajes más elevados.

En la parte inferior de la celda se cuenta con una llave recta de vidrio para permitir la salida del líquido recuperado en la electrodeshidratación.

La celda cuenta con una chaqueta con un espacio anular de 0.7 cm, la cual sirve para controlar la temperatura del crudo según se muestra en la figura 3.4. El sistema de calentamiento consiste de una parrilla en la cual se coloca un recipiente para baño María, y encima de este un recipiente de recirculación. Este recipiente cuenta con dos mangueras, la primera se conecta a la bomba "Cole-Parmer Mod. 7518-10" y de ahí pasa a una entrada de la chaqueta, la segunda manguera sale de la chaqueta y llega al recipiente de recirculación. El líquido de calentamiento empleado es el agua con un flujo de $230 \text{ cm}^3/\text{min}$. Este flujo fue seleccionado probando guardar una temperatura constante dentro de la celda e igual a 40°C .

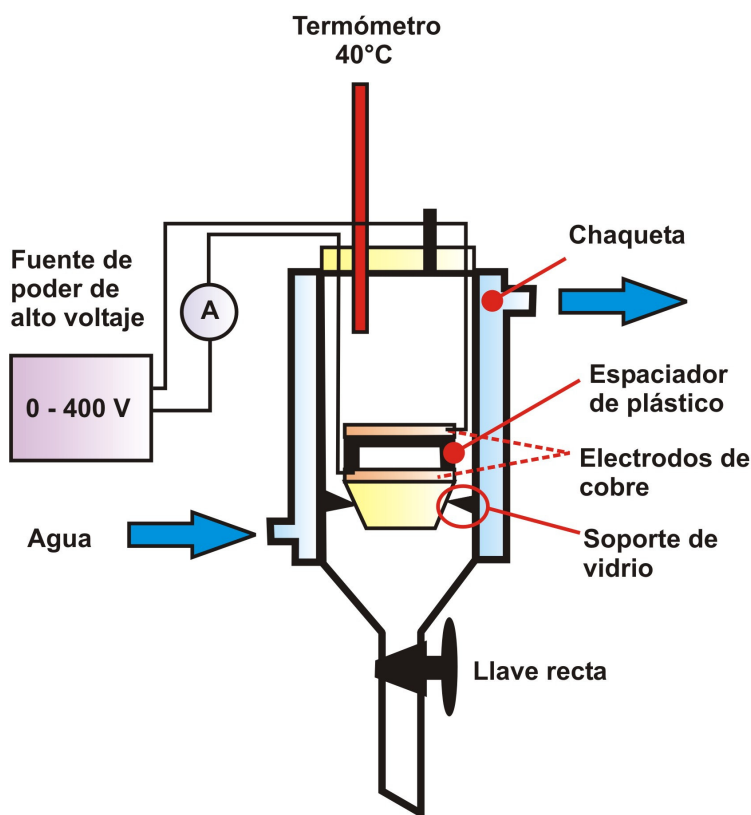


Figura 3.4. Celda de electrodeshidratación

3.5 Material y Reactivos

A continuación se presentan los materiales y reactivos utilizados en la preparación de la emulsión y en la prueba de deshidratación en las tablas 3.4, 3.5 y 3.6.

Tabla 3.4. Preparación de la emulsión

Soporte Universal
Pinzas
Agitador magnético con calentamiento
Agitador magnético
Recipiente de vidrio para baño María
Vaso de precipitado de 100 mL
Tapón de hule mono horadado
Termómetro
Jeringa de 3 mL
Pipeta graduada de 0.2 mL (graduación cada 0.001 mL)
Propipeta

Tabla 3.5. Prueba de deshidratación

Celda de deshidratación por campo eléctrico
Fuente de poder de alto voltaje
Bomba
Parilla de calentamiento
Recipiente de vidrio para baño María
Recipiente de recirculación
Jeringa de 3 mL
Jeringa de 10 mL

Tabla 3.6. Reactivos

Solución acuosa de CuSO ₄ 5H ₂ O	0.08 M
Solución acuosa de NaCl	0.1 M
Solución acuosa de NaOH	0.1 M
Solución acuosa de H ₂ SO ₄	0.1 M
Solución acuosa de HCl	0.1 M
Crudo Maya (proporcionado por el IMP, origen: la Refinería de Salina Cruz)	

En la tabla 3.7 se pueden observar las características del Crudo Maya (Pérez, 2000).

Tabla 3.7. Características del crudo Maya

Característica	Método	Cantidad
Densidad relativa 60/60 ° F	ASTM D-287	0.924
Grados API	ASTM D-1298	21.67
Viscosidad cinemática, 15°C cst	ASTM D-445	325.0
Viscosidad cinemática, 25°C cst	ASTM D-445	185.0
Agua y sedimentos por destilación, % vol.	ASTM D-4006	1.000
Fe, ppm	IMP-018	0.700
Cu, ppm	IMP-018	6.450
Ni, ppm	IMP-0180	52.50
V, ppm	IMP-018	291.0
Sales, ptb	IMP-018	47.00

ptb = libras por 1000 barriles(= 2.85 g/m³)

cst = centistokes = 10⁻² cm²/s

3.6 Preparación de la emulsión

En la emulsión W/O, se empleó para la fase dispersa una solución acuosa. A esta solución se le varió el pH empleando ya sea un ácido o una base de acuerdo al pH deseado. La fase continua consistió del crudo Maya y el desemulsionante NF-900 (0.17%). Este desemulsionante se eligió a partir de un estudio previo (Pérez, 2000) donde se demostró que tuvo mayor rendimiento de los tres desemulsionantes empleados en la evaluación de la eficiencia del desemulsionante por temperatura y por campo eléctrico. En la tabla 3.8 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 3.8. Porcentajes de deshidratación para los desemulsionantes a 40°C y aplicando un voltaje de 390 V a la emulsión

Desemulsionante	Volumen de agua eliminado, V_d (cm ³)	Porcentaje de deshidratación, P_d (%)
NF-900	1.1	31.25
NF-6	0.8	22.73
NF-12	0.4	11.36

Valores constantes: $C_e = 0.1$ M NaCl, $W = 11\%$, $t = 60$ min, $C_s = 0.3\%$

Emulsión: Fase continua: crudo Maya. Fase dispersa: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M

Al emplear una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M en la fase dispersa, se modificó el pH utilizando H_2SO_4 para obtener un pH ácido. Sin embargo, al emplear una solución acuosa de NaOH 0.1 M para modificar el pH del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para obtener un pH básico se obtuvo un precipitado, el $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Por lo tanto, no se pudo trabajar con pH básico puesto que al tener un precipitado se tenía ya un sistema heterogéneo, y una solución es un sistema homogéneo.

Posteriormente, se empleó una solución acuosa de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión, modificándole el pH empleando ya sea una solución de HCl o de NaOH. En este caso, se pudo analizar el efecto que tiene el pH del agua emulsionada en el crudo, empleando tanto pH ácido como básico, en el % de deshidratación.

Para preparar la emulsión, se agregó a un vaso de precipitado de una capacidad de 100 mL, una cantidad de 31.5 mL de crudo Maya. En seguida se introdujo un agitador magnético y con ayuda de una jeringa de 3 mL se adicionó en el centro del líquido 3.5 mL de la solución acuosa ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M ó NaCl 0.1 M) a cierto pH. De esta manera, el porcentaje de agua emulsionada fue del 10% en volumen. La emulsión permaneció 4 horas en agitación a 600 rpm y empleando un baño María a una temperatura promedio de 45°C. Se dejó reposar la emulsión alrededor de 48 horas y no se observó separación de fases. Por lo tanto, se consideró a la emulsión preparada estable a la acción de la gravedad. Posteriormente, con ayuda de una pipeta graduada, se adicionó a la emulsión 0.17% en volumen de desemulsionante a temperatura ambiente y manteniendo una agitación de 300 rpm durante 15 minutos. Lo anterior se muestra en la figura 3.5.

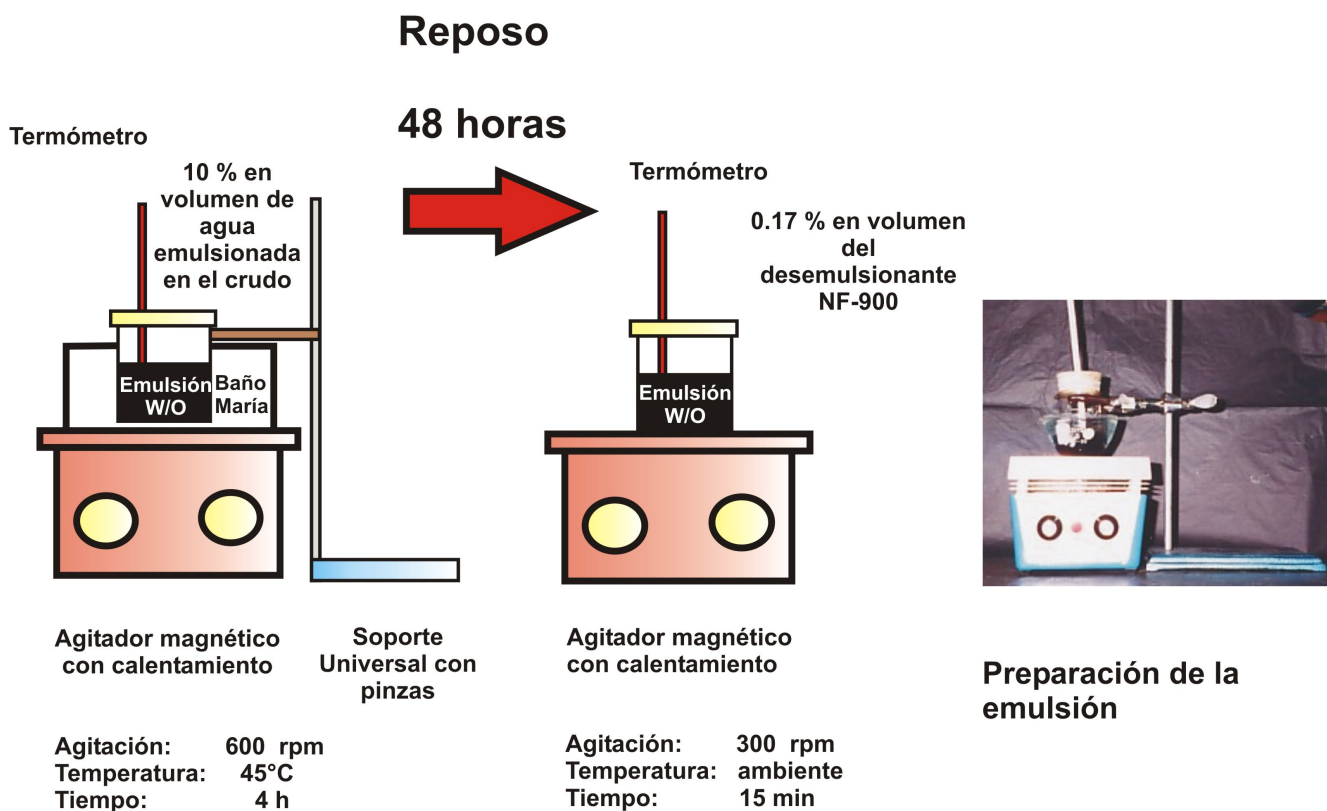


Figura 3.5. Preparación de la emulsión W/O

3.7 Prueba de deshidratación

Es importante hacer notar que en la prueba de deshidratación empleada, se aplicaron las siguientes técnicas para llevar a cabo el rompimiento de la emulsión:

- ❖ Desemulsión por agente químico
- ❖ Desemulsión por temperatura
- ❖ Desemulsión por campo eléctrico

El combinar estas técnicas tiene como objetivo tener una mayor separación de la fase líquida del crudo en menor tiempo, por ende, una reducción en los costos de operación.

A continuación se agregó en la celda 38 mL de una solución de NaCl 0.1 M y 32 mL de la emulsión. La prueba se llevó a cabo a una temperatura de 40°C y un potencial de 300 V (figura 3.6). Al terminar la prueba después de un tiempo de deshidratación (1h, 2h ó 3h), se midió el volumen de agua separado de la emulsión utilizando una jeringa de 10 y 3 mL.

Posteriormente se obtuvo el por ciento de deshidratación.

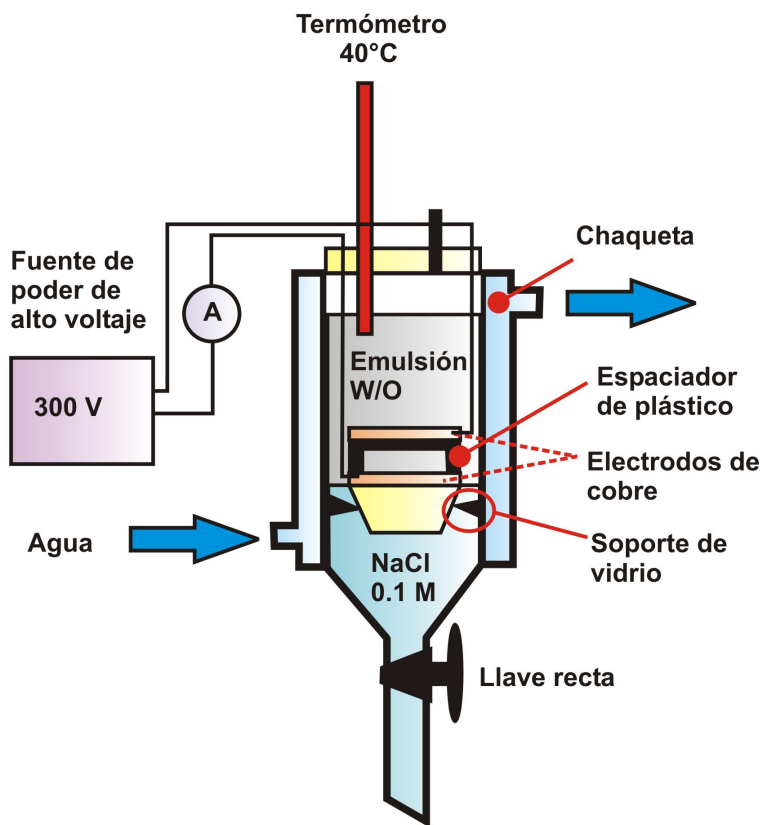


Figura 3.6. Deshidratación por campo eléctrico

CAPÍTULO 4:
ANÁLISIS DE RESULTADOS

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Efecto del pH de la fase dispersa de la emulsión W/O en la deshidratación electrostática del crudo Maya

A continuación se muestra el volumen separado de agua de la emulsión W/O en el proceso de electrodeshidratación del crudo Maya al emplear como fase dispersa una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M.

Tabla 4.1. Volumen separado de agua en cm^3 de la emulsión W/O empleando un tiempo de deshidratación de 1 hora

pH	Observaciones		Total	Promedio
	1	2		
2.5	0	0	0	0
3.0	0	0	0	0
3.5	0	0	0	0
4.0	0	0	0	0
4.5	0	0	0	0

Valores constantes: $C_e = 0.1$ M NaCl, $W = 10\%$, $C_s = 0.17\%$, $V = 300$ V, $T = 40^\circ\text{C}$

Fase continua: Crudo Maya. Fase dispersa: Solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M

Tabla 4.2. Volumen separado de agua en cm^3 de la emulsión W/O empleando un tiempo de deshidratación de 2 horas

pH	Observaciones		Total	Promedio
	1	2		
2.5	0	0	0	0
3.0	0	0	0	0
3.5	0	0	0	0
4.0	0	0.2	0.2	0.1
4.5	0.2	0.2	0.4	0.2

Valores constantes: $C_e = 0.1$ M NaCl, $W = 10\%$, $C_s = 0.17\%$, $V = 300$ V, $T = 40^\circ\text{C}$

Fase continua: Crudo Maya. Fase dispersa: Solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M

Tabla 4.3. Volumen separado de agua en cm³ de la emulsión W/O empleando un tiempo de deshidratación de 3 horas

pH	Observaciones		Total	Promedio
	1	2		
2.5	0.3	0.1	0.4	0.2
3.0	0.2	0.2	0.4	0.2
3.5	0.1	0.0	0.1	0.05
4.0	0.1	0.1	0.2	0.1
4.5	0.1	0.3	0.4	0.2

Valores constantes: $C_e = 0.1$ M NaCl, $W = 10\%$, $C_s = 0.17\%$, $V = 300$ V, $T = 40^\circ\text{C}$

Fase continua: Crudo Maya. Fase dispersa: Solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M

Para determinar el % de deshidratación (P_d), se divide el volumen de la solución acuosa que se separó durante la electrodeshidratación entre el volumen inicial de agua (V_i) que se agregó para formar la emulsión, el resultado se multiplica por 100.

$$P_d = \left(\frac{V_d}{V_i} \right) (100)$$

El % de agua emulsionada en el crudo fue del 10%. En la celda de electrodeshidratación se agregó 32 cm³ de emulsión teniendo por lo tanto 3.2 cm³ de solución acuosa y 28.8 cm³ de crudo Maya. Por ejemplo, cuando el pH de la fase dispersa de la emulsión fue igual a 4 y se empleó un tiempo de deshidratación de 2 horas se separó en promedio una solución acuosa de volumen 0.1 cm³.

El % de deshidratación se obtuvo, según:

$$P_d = \left(\frac{0.1}{3.2} \right) (100) = 3.13\%$$

En la tabla 4.4 se muestra, para el promedio obtenido de volumen de solución acuosa separado de la emulsión W/O, el % de deshidratación para diferentes valores de pH de la fase dispersa (solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M) como para los diferentes tiempos empleados.

Tabla 4.4. P_d obtenido empleando una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

pH	P_d (%)		
	t = 1h	t = 2h	t = 3h
2.5	0	0	6.25
3.0	0	0	6.25
3.5	0	0	1.56
4.0	0	3.13	3.13
4.5	0	6.25	6.25

Para visualizar mejor los resultados, en la figura 4.1 se observa que para la deshidratación por campo eléctrico, en la cual se empleó 1 hora, no se separó agua de la emulsión en ninguno de los pH empleados en la fase dispersa. Cuando se realizó este proceso utilizando un tiempo de 2 horas, se aprecia que solo se obtuvo un % de deshidratación a un pH de 4.5 (6.25%) y a pH 4 (3.13%). Al emplear un tiempo de proceso de 3 horas, se llevó a cabo la deshidratación para todos los pH, se observa que para pH 2.5, 3.0 y 4.5 se obtuvo un % de deshidratación del 6.25%. Por lo tanto, se puede inferir que el pH óptimo para llevarse a cabo el proceso de electrodeshidratación en el crudo Maya es empleando un pH de 4.5 en la fase dispersa de la emulsión W/O. La fase dispersa de la emulsión W/O fue una solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M y la fase continua el Crudo Maya.

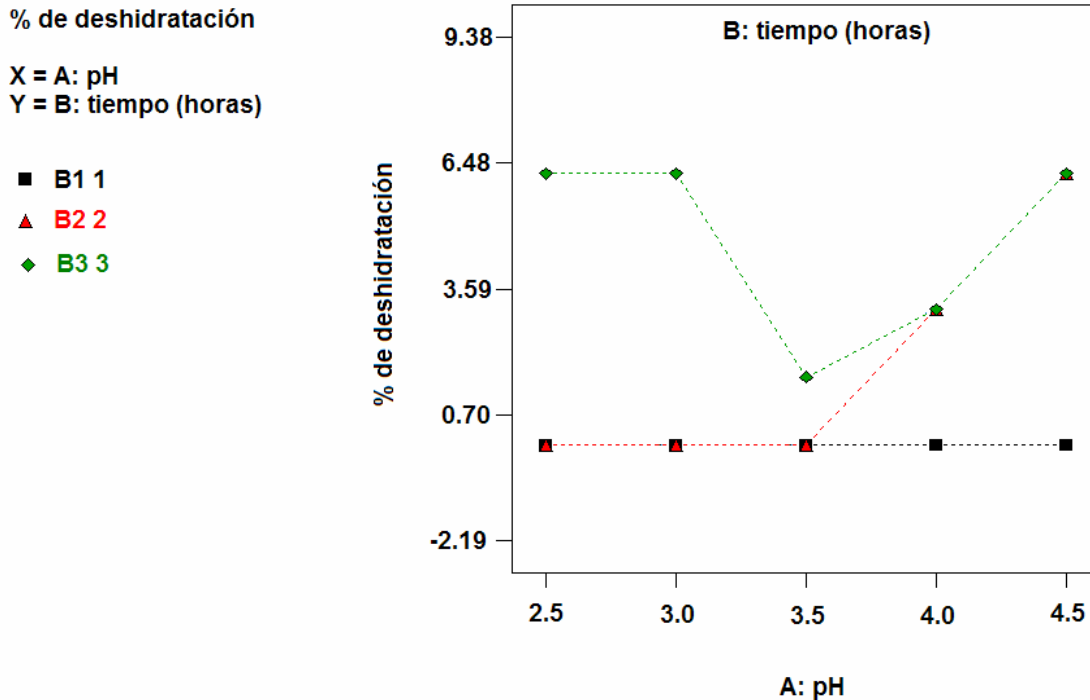


Figura 4.1. pH vs % de deshidratación al emplear una solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

En la tabla 4.5 se muestra el volumen separado de agua en cm^3 de la emulsión W/O empleando un tiempo de deshidratación de 1 hora cuando la fase dispersa de la emulsión fue una solución acuosa de NaCl 0.1 M. Así como en la tabla 4.6 y 4.7 se tiene el volumen separado de agua en cm^3 de la emulsión W/O empleando un tiempo de deshidratación de 2 y 3 horas respectivamente.

Tabla 4.5. Volumen separado de agua en cm^3 de la emulsión W/O empleando un tiempo de deshidratación de 1 hora

pH	Observaciones		Total	Promedio
	1	2		
2	0.1	0.0	0.1	0.05
4	0.2	0.1	0.3	0.15
6	0.3	0.7	1.0	0.50
8	0.0	0.5	0.5	0.25
12	1.1	0.8	1.9	0.95

Valores constantes: $C_e = 0.1$ M NaCl, $W = 10\%$, $C_s = 0.17\%$, $V = 300$ V, $T = 40^\circ\text{C}$

Fase continua: Crudo Maya. Fase dispersa: Solución acuosa de NaCl 0.1 M

Tabla 4.6. Volumen separado de agua en cm^3 de la emulsión W/O empleando un tiempo de deshidratación de 2 horas

pH	Observación
2	0.6
4	1.1
6	1.0
8	1.2
12	1.2

Valores constantes: $C_e = 0.1 \text{ M NaCl}$, $W = 10\%$, $C_s = 0.17\%$, $V = 300 \text{ V}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Fase continua: Crudo Maya. Fase dispersa: Solución acuosa de NaCl 0.1 M

Tabla 4.7. Volumen separado de agua en cm^3 de la emulsión W/O empleando un tiempo de deshidratación de 3 horas

pH	Observación
2	1.1
4	1.5
6	1.0
8	1.2
12	1.2

Valores constantes: $C_e = 0.1 \text{ M NaCl}$, $W = 10\%$, $C_s = 0.17\%$, $V = 300 \text{ V}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Fase continua: Crudo Maya. Fase dispersa: Solución acuosa de NaCl 0.1 M

Una vez que se tiene el volumen de agua separado en la electrodeshidratación del crudo Maya se procede de la misma manera para obtener el % de deshidratación de la emulsión W/O. En la tabla 4.8 se muestra el P_d para los diferentes valores de pH de la fase dispersa como para los diferentes tiempos empleados.

Tabla 4.8. P_d obtenido empleando una solución acuosa de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

pH	P_d (%)		
	t = 1h	t = 2h	t = 3h
2	1.56	18.75	34.38
4	4.69	34.38	46.88
6	15.63	31.25	31.25
8	7.81	37.50	37.50
12	29.69	37.50	37.50

Estos resultados se aprecian también en la figura 4.2. Para un tiempo de deshidratación de 1 hora se observa que al aumentar el pH aumenta la deshidratación, sin embargo al acercarse a pH 8 esta disminuye y posteriormente aumenta (pH 12). Un comportamiento similar es reportado por Gary y Handwerk (1984) en donde reportan que se obtiene una mejor deshidratación en el intervalo de pH de 6 a 8, principalmente a pH 6.

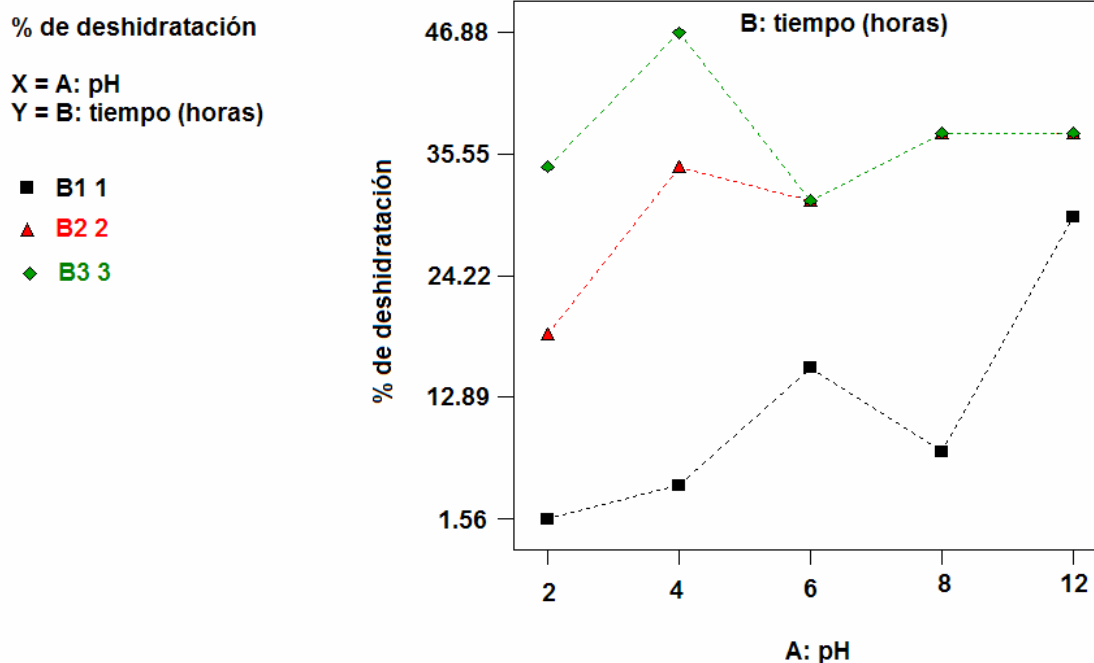


Figura 4.2. pH vs % de deshidratación al emplear una solución de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

Para el tiempo de deshidratación de 2 y 3 horas el comportamiento de deshidratación es muy parecido, de pH 2 a 4 la deshidratación aumenta, posteriormente disminuye en pH 6 y finalmente aumenta y permanece en el mismo valor en pH 8 y 12. Es decir para un tiempo de deshidratación de 2 y 3 horas a pH 8 el valor fue de 37.50% indicando que después de 2 horas ya no se puede deshidratar más la emulsión W/O. De manera similar ocurre cuando se tiene un pH de 12, después de 2 horas ya no se lleva a cabo la deshidratación, teniendo un porcentaje de deshidratación del 37.50%.

En general se podría trabajar con un pH cercano a 6 empleando un tiempo de proceso de 1 hora puesto que se observa una buena deshidratación, aunque el mayor % de deshidratación se observa a pH 12, pero trabajar a este pH ocasionaría serios problemas de corrosión en el equipo de deshidratación.

De esta manera podemos decir que una buena deshidratación es aquella en donde ocurre el mayor % de deshidratación, en otras palabras cuando se tiene una rapidez de deshidratación mayor.

Es difícil explicar los resultados obtenidos de acuerdo con alguna teoría encontrada en la literatura, puesto que existen diversos parámetros que afectan la rapidez de deshidratación. En este caso se podrían aplicar varias teorías:

- ❖ El campo eléctrico debilita la barrera interfacial que rodea a las gotas de agua, llevándose a cabo con mayor facilidad la coalescencia de las gotas de agua. De acuerdo con un estudio realizado por McLean y Kilpatrick (1997) los grupos funcionales polares contenidos en el material resinoso y asfáltico originalmente presentes en la película interfacial serían más fácilmente ionizados. Ésta ionización sería capaz de crear densidades de carga de elevada superficie que cambiaría drásticamente las propiedades de la película, introduciendo una repulsión interna en la película y de esta manera destruyendo las propiedades mecánicas que otorgan la protección contra la coalescencia.

- ❖ El desemulsionante también es un parámetro muy importante, puesto que éste se acumula en la interfase W/O y de esta manera los contaminantes acumulados en la interfase se solubilizan facilitando así la coalescencia de las gotas de agua.

Como se puede observar existen diversas teorías que explican la rapidez de deshidratación del crudo, pero en las teorías citadas anteriormente se puede ver que lo que se modifica es la rapidez de coalescencia para aumentar la rapidez de deshidratación.

4.2 Modelo estadístico para la electrodeshidratación del crudo Maya

Para encontrar el modelo estadístico y matemático para el proceso de deshidratación electrostática del crudo Maya se utilizó la metodología de superficies de respuesta (Montgomery, 2004) y se empleó el software estadístico Design-Expert versión 6 (www.statease.com).

Se encontró que el modelo que describe mejor el % de deshidratación del crudo Maya en función del pH y del tiempo al emplear una solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O fue el **modelo lineal**. En la figura 4.3 se observa la gráfica tridimensional de la superficie de respuesta y en la figura 4.4 se observa la gráfica de contorno.

% de deshidratación
 X = A: pH
 Y = B: tiempo (horas)

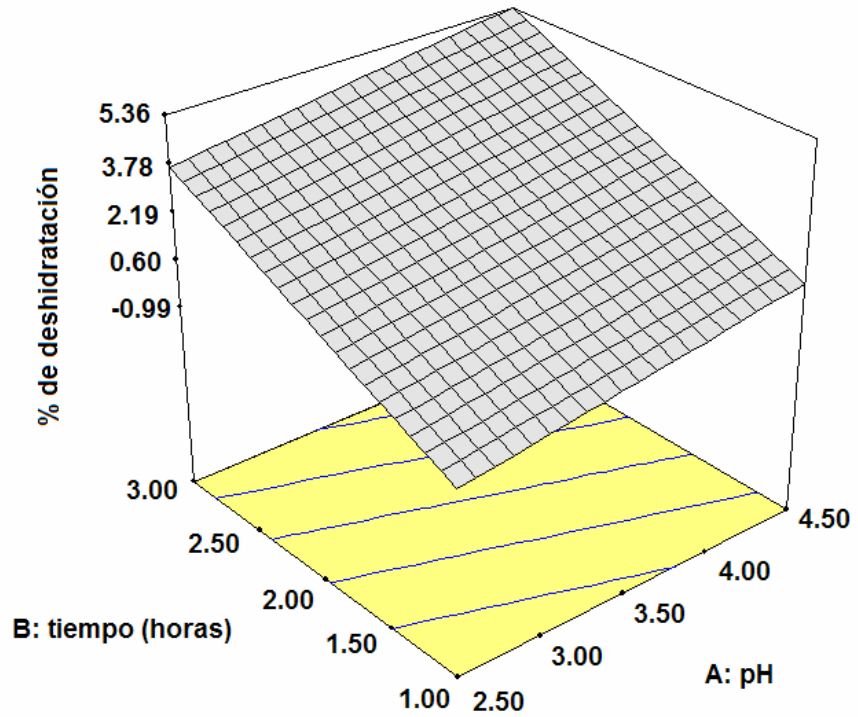


Figura 4.3. Superficie de respuesta para el % de deshidratación empleando en la fase dispersa de la emulsión W/O una solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M

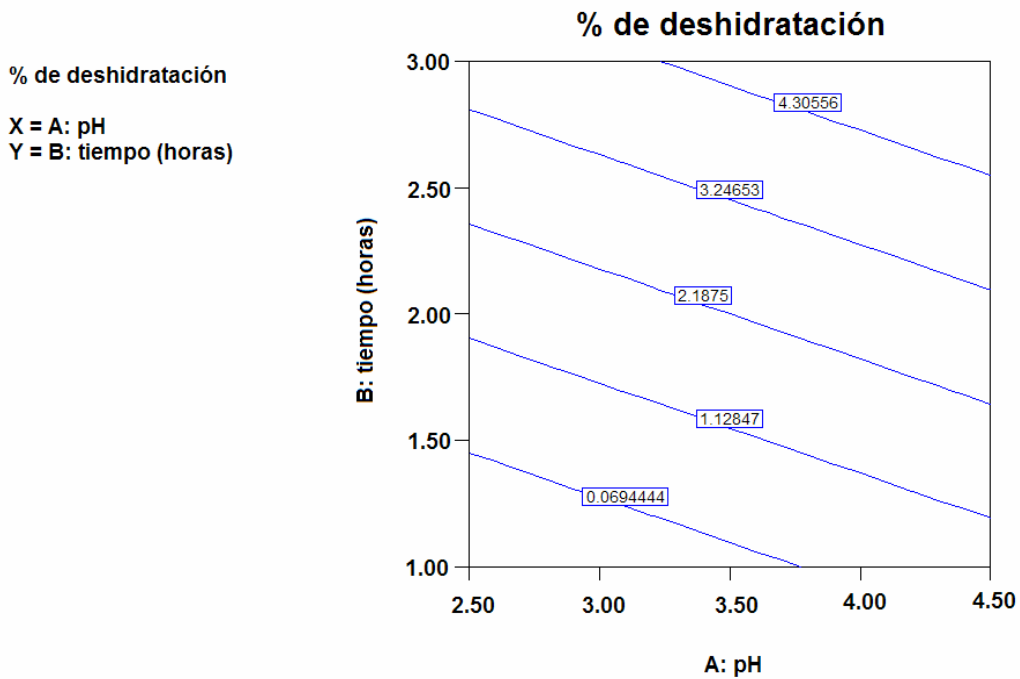


Figura 4.4. Gráfica de contorno para el % de deshidratación al emplear una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

En la gráfica de contorno se puede apreciar un comportamiento lineal. Este comportamiento indica que no existe ninguna interacción entre el pH y el tiempo.

De acuerdo con estas figuras, se observa que al aumentar el pH y al aumentar el tiempo se obtiene un % de deshidratación mayor. La ecuación que describe este comportamiento es la siguiente:

$$\% \text{ de deshidratación} = -5.41667 + 0.83333 * \text{pH} + 2.34375 * \text{tiempo}$$

En el anexo I se presenta el análisis de varianza (ANOVA) para este modelo. El factor **tiempo** afecta significativamente el porcentaje de deshidratación del crudo Maya empleando el método electrostático.

Al utilizar una solución de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O, se encontró que el modelo que describe mejor el % de deshidratación del crudo Maya en función del pH y del tiempo fue el **modelo de interacción de dos factores**.

En la figura 4.5 se observa la gráfica de superficie de respuesta para este modelo. Se aprecia que al aumentar el pH y el tiempo se obtiene un % de deshidratación mayor.

% de deshidratación
 X = A: pH
 Y = B: tiempo (horas)

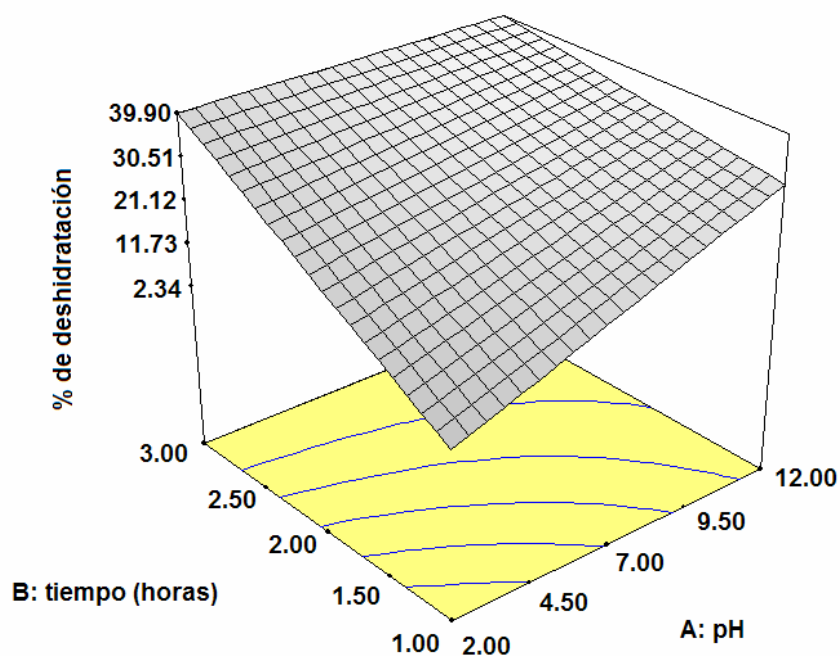


Figura 4.5. Superficie de respuesta para el % de deshidratación al emplear una solución acuosa de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

En la figura 4.6 se presenta la gráfica de contorno, en la cual se observa que las líneas de contorno presentan una ligera curvatura debida a la interacción entre el pH y el tiempo.

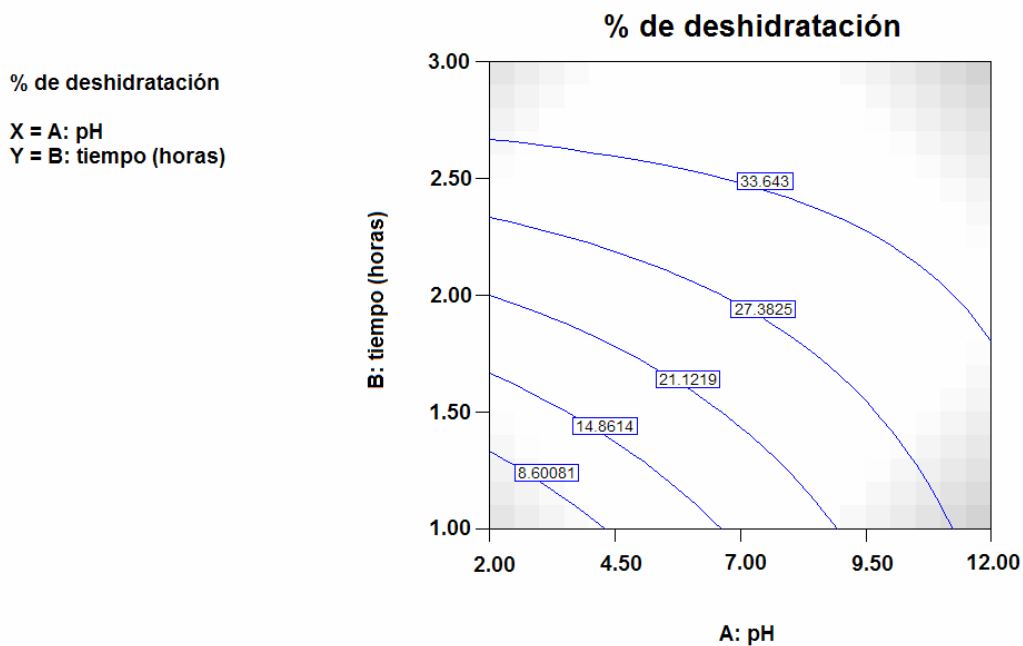


Figura 4.6. Gráfica de contorno para el % de deshidratación al emplear una solución acuosa de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

La ecuación que describe el proceso de deshidratación del crudo Maya al tener una solución 0.1 M de NaCl en la fase dispersa de la emulsión W/O es:

$$\% \text{ de deshidratación} = -24.57824 + 4.06842 * pH + 21.49514 * tiempo - 1.35674 * pH * tiempo$$

En ésta ecuación se observa que existe una interacción entre el pH y el tiempo.

En el anexo II se presenta el análisis de varianza para este modelo. Se encontró que los dos factores (*pH* y *tiempo*) afectan significativamente el porcentaje de deshidratación del crudo Maya empleando el método electrostático.

4.3 Efecto del tipo de electrolito empleado en la fase dispersa de la emulsión W/O en la electrodeshidratación del crudo Maya

De acuerdo con los resultados obtenidos se observó que al emplear una solución de NaCl en la fase dispersa de la emulsión W/O se obtienen porcentajes mayores de deshidratación que al utilizar como fase dispersa la solución de CuSO₄ 5H₂O. Para un tiempo de deshidratación de 1 hora y de pH 4 el % de deshidratación empleando al NaCl fue de 4.69% mientras que con el CuSO₄ 5H₂O fue del 0%. Cuando el tiempo de deshidratación es de 3 horas para este mismo pH el % de deshidratación fue del 46.88% para el NaCl y para el CuSO₄ 5H₂O del 3.13%.

4.4 Estimación de las emisiones de CO₂ debido a la electrodeshidratación del crudo Maya

Puesto que el proceso de electrodeshidratación del crudo Maya presentó porcentajes mayores de deshidratación al emplear en la fase dispersa de la emulsión W/O la solución de NaCl 0.1 M, se utilizaron estos resultados para estimar las emisiones de CO₂ debidas a la electrodeshidratación del crudo Maya.

En la electrodeshidratación del crudo Maya se trabajó con un potencial de $V = 300 \text{ V}$ y se observó una corriente promedio de $I = 0.001 \text{ A}$ en todos los experimentos.

De esta manera la potencia (P) es constante, y el trabajo (ω) es el que hay que disminuir.

$$P = VI = (300 \text{ V})(0.001 \text{ A}) = 0.3 \text{ W}$$

$$\omega = Pt$$

La rapidez de deshidratación (r) se define como: $r = \frac{V_d}{t}$

Por lo tanto:

$$\omega = P \frac{V_d}{r}$$

De los datos experimentales de la tabla 4.5 se calcula la rapidez de deshidratación, por ejemplo para el pH 6:

$$r = \frac{0.50 \text{ cm}^3}{1 \text{ h}}$$

Una vez obtenida r , se calcula el trabajo eléctrico requerido para deshidratar 3.2 cm^3 de un volumen de emulsión W/O de 32 cm^3 con $W = 10 \%$, es decir, para deshidratar el crudo al 100 %.

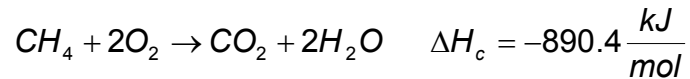
$$\omega = (0.3 \text{ W}) \left(\frac{3.2 \text{ cm}^3}{0.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}}} \right) = 1.92 \text{ Wh} = 0.00192 \text{ kWh}$$

Esto se realiza para todos los valores de pH y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. r , P y ω efectuado en la electrodeshidratación del crudo Maya

pH	r (cm ³ /h)	P (W)	ω (kWh)
2	0.05	0.3	0.01920
4	0.15	0.3	0.00640
6	0.50	0.3	0.00192
8	0.25	0.3	0.00384
12	0.95	0.3	0.00101

Suponiendo que se emplea gas natural en el proceso de generación de energía eléctrica y en el que el metano (CH₄) es su principal constituyente, la reacción y la energía de combustión son:



La eficiencia de las calderas en PEMEX para producir vapor de agua y mover las turbinas es:

$$E_f = 0.25$$

El trabajo para producir 1 mol de CO₂ es:

$$\omega = \frac{890400 \frac{J}{mol CO_2}}{0.25} = 3,561,600 \frac{J}{mol CO_2}$$

$$(1 kWh) \left(\frac{1000 W}{1 kW} \right) \left(\frac{3600 s}{1 h} \right) \left(\frac{1 J}{1 W \cdot s} \right) = 3,600,000 J$$

$$\omega = \left(3,561,600 \frac{J}{mol CO_2} \right) \left(\frac{1 kWh}{3,600,000 J} \right) = 0.989 \frac{kWh}{mol CO_2}$$

Por lo tanto, al emplear el pH 6:

$$\text{g de CO}_2 = (0.00192 \text{ kWh}) \left(\frac{1 \text{ mol CO}_2}{0.989 \text{ kWh}} \right) \left(\frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \right) = 0.0854 \text{ g CO}_2$$

La tabla 4.10 muestra los gramos de CO₂ producidos para diferentes valores de pH.

Tabla 4.10. Gramos de CO₂ producidos para diferentes valores de pH

pH	g de CO ₂
2	0.8542
4	0.2847
6	0.0854
8	0.1708
12	0.0450

Si la producción anualizada en México en el 2003 de petróleo crudo fue de 1,230,415,000 barriles (3,371,000 barriles diarios) (www.pep.pemex.com) y sabemos que 1 barril equivale a 159 L, se tienen 195,635,985,000 L de crudo. En la tabla 4.11 y en la figura 4.7 se comparan las toneladas de CO₂ producidas para diferentes valores de pH.

Tabla 4.11. Toneladas de CO₂ producidas para diferentes valores de pH en la electrodeshidratación del crudo en el año 2003

pH	Volumen de crudo (L)	g de CO ₂	Volumen de crudo (L)	Ton de CO ₂
2	0.0288	0.8542	195,635,985,000	5,802,483
4	0.0288	0.2847	195,635,985,000	1,934,161
6	0.0288	0.0854	195,635,985,000	580,248
8	0.0288	0.1708	195,635,985,000	1,160,497
12	0.0288	0.0450	195,635,985,000	305,394

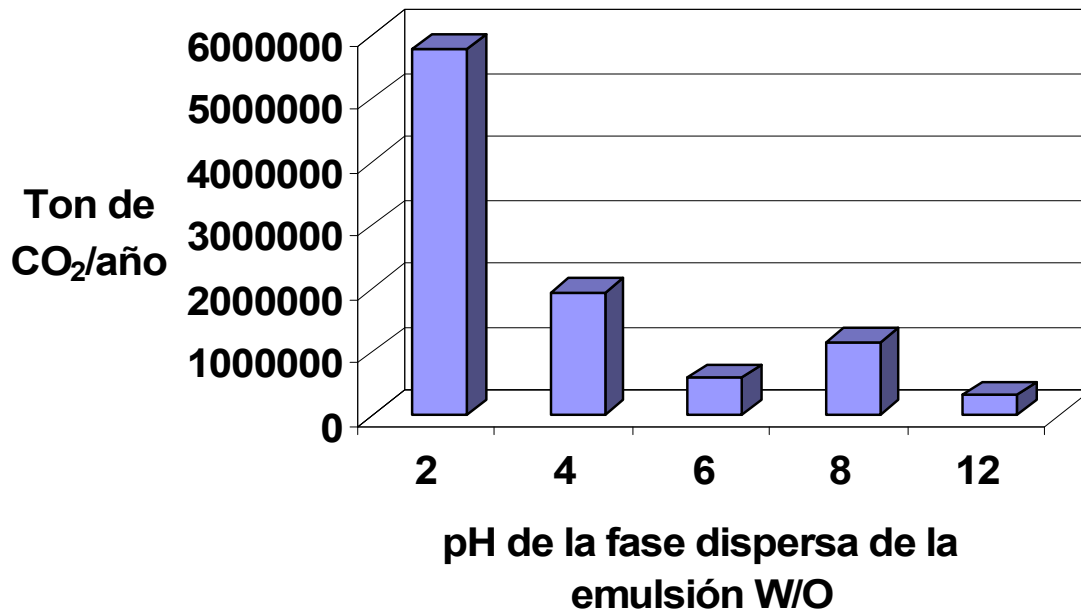


Figura 4.7. Toneladas de CO₂ producidas para diferentes valores de pH en la electrodeshidratación del crudo en el año 2003

Se sabe que 1 árbol en promedio remueve 0.9175 ton de CO₂ durante los primeros 40 años después de haber sido plantado; sin embargo, conforme los árboles crecen compiten por el espacio de la raíz, la luz del sol y el agua. De esta manera 3 árboles deben ser plantados para asegurar que al menos 1 removerá el CO₂ durante los primeros 40 años (www.americanforests.org). De esta manera se considera un porcentaje de sobrevivencia del 33%.

El número de árboles necesarios para transformar las toneladas de CO₂ generadas en el proceso de electrodeshidratación al emplear un pH de 6 es:

$$\text{árboles} = (3)(580,248 \text{ ton CO}_2) \left(\frac{1 \text{ árbol}}{0.9175 \text{ ton CO}_2} \right) = 1,897,270 \text{ árboles}$$

A continuación se muestra en la tabla 4.12 el número de árboles necesarios en función del pH para éste fin.

Tabla 4.12. Número de árboles necesarios en función del pH de la fase dispersa de la emulsión W/O para transformar el CO₂ producido en la electrodeshidratación del crudo

pH	Ton de CO ₂	Árboles
2	5,802,483	18,972,696
4	1,934,161	6,324,232
6	580,248	1,897,270
8	1,160,497	3,794,539
12	305,394	998,563

Considerando una densidad de plantación de 2500 árboles por hectárea (Arteaga y Musálem, 2004) y teniendo el número de árboles requeridos para remover el CO₂ se calcula la superficie requerida de la plantación forestal.

A continuación se muestra la superficie requerida al emplear un pH de 6 en la fase dispersa de la emulsión W/O en el proceso de electrodeshidratación del crudo:

$$\text{Superficie de la plantación forestal} = (1,897,270 \text{ árboles}) \left(\frac{1 \text{ Ha}}{2500 \text{ árboles}} \right) = 759 \text{ Ha}$$

La tabla 4.13 muestra para diferentes valores de pH la superficie de la plantación forestal necesaria para remover el CO₂, estos resultados se aprecian también en la figura 4.8.

Tabla 4.13. Superficie de la plantación forestal requerida para remover el CO₂ generado en el proceso de electrodeshidratación del crudo

pH	Superficie de la plantación forestal (Ha)
2	7,589
4	2,530
6	759
8	1,518
12	399

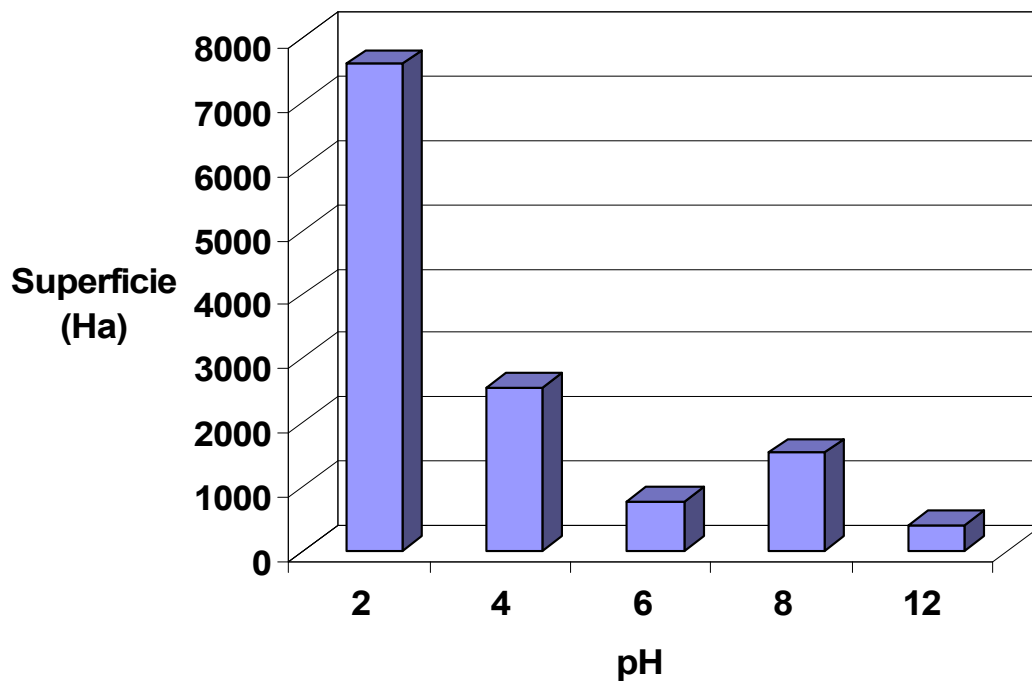


Figura 4.8. Superficie requerida de la plantación forestal para remover el CO₂ generado en el proceso de electrodeshidratación del crudo

CAPÍTULO 5:

*CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES*

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que:

- ❖ Se logró estudiar y entender el efecto del pH de la fase dispersa de la emulsión agua en aceite (W/O) en el proceso de deshidratación electrostática del crudo Maya.
- ❖ Se determinó experimentalmente el pH óptimo para la deshidratación del crudo Maya, el cual fue para una fase dispersa de sulfato de cobre igual a 4.5, y cloruro de sodio igual a 6.
- ❖ Se utilizó la metodología de superficies de respuesta para obtener el modelo del proceso de deshidratación electrostática del crudo Maya. Al emplear en la fase dispersa de la emulsión W/O la solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M se obtuvo el modelo lineal mientras que para la solución de NaCl 0.1 M se encontró el modelo de interacción de dos factores.
- ❖ Al trabajar con dos fases dispersas diferentes en la emulsión W/O se observó que la deshidratación del crudo Maya también depende del electrolito empleado en la fase dispersa de la emulsión. De esta manera, se determinó que al emplear como fase dispersa de la emulsión la solución acuosa de NaCl 0.1 M, el % de deshidratación es mayor que al utilizar la solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 M.
- ❖ En general, se puede decir que al aumentar el tiempo de deshidratación, el volumen separado de agua es mayor. Sin embargo, hay un tiempo límite en el cual el volumen de deshidratación es despreciable, y

- ❖ Se estimaron las emisiones teóricas del gas invernadero (CO_2) generadas resultado de la deshidratación electrostática del crudo Maya con una fase dispersa de cloruro de sodio. Se obtuvo que las menores emisiones fueron para valores de pH 12, 6 y 8. Al tener una mayor rapidez de deshidratación se generan menos emisiones atmosféricas, y la rapidez de deshidratación es función del pH de la fase dispersa de la emulsión W/O.

5.2 Recomendaciones

Debido a que el volumen obtenido en la deshidratación por campo eléctrico es pequeño se podría buscar otro método para cuantificar la cantidad de agua obtenida y minimizar el error obtenido al llevar a cabo esta medición. Una opción puede ser tomar una muestra del crudo a un tiempo determinado durante la deshidratación (por ejemplo, al inicio y al final del proceso) y cuantificar a través del método de Karl-Fischer la cantidad de agua que se tiene en el crudo. Esta opción elimina el empleo de la fase acuosa externa, agregando en la celda de deshidratación solamente la emulsión a deshidratar.

ANEXO I

Análisis de varianza para el modelo lineal de superficie de respuesta al emplear la solución acuosa de CuSO₄ 5 H₂O 0.08 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

Design Summary

Study Type	Factorial	Experiments	30				
Initial Design	Full Factorial	Blocks	No Blocks				
Design Model	2FI						
Response	Name	Units	Obs	Minimum	Maximum	Trans	Model
Y1	% de des	%	30	0.000	9.38	None	Linear
Factor	Name	Units	Type	Low Actual	High Actual	Low Coded	High Coded
A	pH	pH	Numeric	2.50	4.50	-1.000	1.000
B	tiempo	horas	Numeric	1.00	3.00	-1.000	1.000

Response: % de deshidratación

ANOVA for Response Surface Linear Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	120.28	2	60.14	10.40	0.0004	significant
A	10.42	1	10.42	1.80	0.1907	
B	109.86	1	109.86	19.00	0.0002	
Residual	156.09	27	5.78			
Lack of Fit	92.61	12	7.72	1.82	0.1354	not significant
Pure Error	63.48	15	4.23			
Cor Total	276.37	29				

The Model F-value of 10.40 implies the model is significant. There is only a 0.04% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case B are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 1.82 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 13.54% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

Std. Dev.	2.40	R-Squared	0.4352
Mean	2.19	Adj R-Squared	0.3934
C.V.	109.91	Pred R-Squared	0.2935
PRESS	195.24	Adeq Precision	8.357

The "Pred R-Squared" of 0.2935 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.3934.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 8.357 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient	DF	Standard	95% CI		VIF
	Estimate		Error	Low	High	
Intercept	2.19	1	0.44	1.29	3.09	
A-pH	0.83	1	0.62	-0.44	2.11	1.00
B-tiempo	2.34	1	0.54	1.24	3.45	1.00

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\% \text{ de deshidratación} = +2.19 + 0.83 * A + 2.34 * B$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\% \text{ de deshidratación} = -5.41667 + 0.83333 * \text{pH} + 2.34375 * \text{tiempo}$$

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier t	Run Order
1	0.000	-0.99	0.99	0.150	0.446	0.012	0.440	13
2	0.000	-0.99	0.99	0.150	0.446	0.012	0.440	12
3	0.000	-0.57	0.57	0.100	0.251	0.002	0.247	14
4	0.000	-0.57	0.57	0.100	0.251	0.002	0.247	15
5	0.000	-0.16	0.16	0.083	0.068	0.000	0.067	8
6	0.000	-0.16	0.16	0.083	0.068	0.000	0.067	27
7	0.000	0.26	-0.26	0.100	-0.114	0.000	-0.112	26
8	0.000	0.26	-0.26	0.100	-0.114	0.000	-0.112	10
9	0.000	0.68	-0.68	0.150	-0.305	0.005	-0.300	21
10	0.000	0.68	-0.68	0.150	-0.305	0.005	-0.300	22
11	0.000	1.35	-1.35	0.100	-0.594	0.013	-0.586	16
12	0.000	1.35	-1.35	0.100	-0.594	0.013	-0.586	30
13	0.000	1.77	-1.77	0.050	-0.756	0.010	-0.749	18
14	0.000	1.77	-1.77	0.050	-0.756	0.010	-0.749	24
15	0.000	2.19	-2.19	0.033	-0.925	0.010	-0.923	9
16	0.000	2.19	-2.19	0.033	-0.925	0.010	-0.923	17
17	6.25	2.60	3.65	0.050	1.556	0.042	1.600	23
18	0.000	2.60	-2.60	0.050	-1.111	0.022	-1.116	5
19	6.25	3.02	3.23	0.100	1.416	0.074	1.444	4
20	6.25	3.02	3.23	0.100	1.416	0.074	1.444	28
21	9.38	3.70	5.68	0.150	2.561	0.386	2.888	11
22	3.13	3.70	-0.57	0.150	-0.258	0.004	-0.254	25
23	6.25	4.11	2.14	0.100	0.936	0.032	0.934	20
24	6.25	4.11	2.14	0.100	0.936	0.032	0.934	3
25	0.000	4.53	-4.53	0.083	-1.968	0.117	-2.087	29
26	3.13	4.53	-1.41	0.083	-0.611	0.011	-0.604	7
27	3.13	4.95	-1.82	0.100	-0.799	0.024	-0.794	19
28	3.13	4.95	-1.82	0.100	-0.799	0.024	-0.794	6
29	3.13	5.36	-2.24	0.150	-1.010	0.060	-1.011	1
30	9.38	5.36	4.01	0.150	1.809	0.193	1.894	2

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

ANEXO II

Análisis de varianza para el modelo de la interacción de dos factores de superficie de respuesta al emplear la solución acuosa de NaCl 0.1 M en la fase dispersa de la emulsión W/O

Design Summary

Study Type	Factorial			Experiments	15		
Initial Design	Full Factorial	Blocks	No Blocks				
Design Model	2FI						
Response	Name	Units	Obs	Minimum	Maximum	Trans	Model
Y1	% de des	%	15	1.56	46.88	None	2FI
Factor	Name	Units	Type	Low Actual	High Actual	Low Coded	High Coded
A	pH	pH	Numeric	2.00	12.00	-1.000	1.000
B	tiempo	horas	Numeric	1.00	3.00	-1.000	1.000

Response: % de deshidratación

ANOVA for Response Surface 2FI Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	2185.47	3	728.49	15.62	0.0003	significant
A	326.05	1	326.05	6.99	0.0228	
B	1397.03	1	1397.03	29.95	0.0002	
AB	217.94	1	217.94	4.67	0.0536	
Residual	513.11	11	46.65			
Cor Total	2698.58	14				

The Model F-value of 15.62 implies the model is significant. There is only a 0.03% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, B are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Std. Dev.	6.83	R-Squared	0.8099
Mean	27.08	Adj R-Squared	0.7580
C.V.	25.22	Pred R-Squared	0.6984
PRESS	813.86	Adeq Precision	10.651

The "Pred R-Squared" of 0.6984 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.7580.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 10.651 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	Standard DF	Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	27.90	1	1.79	23.96	31.84	
A-pH	6.77	1	2.56	1.13	12.41	1.00
B-tiempo	12.00	1	2.19	7.17	16.82	1.03
AB	-6.78	1	3.14	-13.69	0.12	1.03

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\% \text{ de deshidratación} = +27.90 + 6.77 * A + 12.00 * B - 6.78 * A * B$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\% \text{ de deshidratación} = -24.57824 + 4.06842 * \text{pH} + 21.49514 * \text{tiempo} - 1.35674 * \text{pH} * \text{tiempo}$$

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier t	Run Order
1	1.56	2.34	-0.78	0.439	-0.153	0.005	-0.146	5
2	4.69	7.76	-3.07	0.248	-0.519	0.022	-0.501	13
3	15.63	13.19	2.44	0.169	0.392	0.008	0.377	12
4	7.81	18.61	-10.80	0.203	-1.771	0.199	-1.997	15
5	29.69	29.46	0.23	0.608 #	0.054	0.001	0.052	14
6	18.75	21.12	-2.37	0.176	-0.383	0.008	-0.367	9
7	34.38	23.83	10.54	0.099	1.626	0.073	1.779	8
8	31.25	26.54	4.71	0.068	0.714	0.009	0.697	11
9	37.50	29.25	8.25	0.081	1.260	0.035	1.299	10
10	37.50	34.67	2.83	0.243	0.476	0.018	0.459	7
11	34.38	39.90	-5.53	0.439	-1.081	0.229	-1.090	3
12	46.88	39.90	6.98	0.248	1.177	0.114	1.201	2
13	31.25	39.90	-8.65	0.169	-1.389	0.098	-1.458	1
14	37.50	39.89	-2.39	0.203	-0.392	0.010	-0.377	4
15	37.50	39.89	-2.39	0.608 #	-0.558	0.121	-0.540	6

Obs with Leverage > 2.00 *(average leverage)

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

REFERENCIAS

- Ajienka, J. A., Ogbe, N. O., y Ezeaniekwe, B. C. (1993). **Measurement of Dielectric Constant of Oilfield Emulsions and its Application to Emulsion Resolution.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 9: 331-339.
- Alston, L. L. (1968). Oxford University Press, New York.
- Arteaga, B. y Musálem, M. A. (2004). **Plantaciones Forestales.** División de Ciencias Forestales. Universidad Autónoma Chapingo.
- Bansbach, P. L. (1970). **The How and Why of Emulsions.** *The Oil and Gas Journal*, 87-93.
- Bartley, D. (1982). **Heavy Crudes, Stocks Pose Desalting Problems.** *Oil & Gas Journal, Technology*, 117-124.
- Caselli, M. (2000). **La Contaminación Atmosférica. Causas y Fuentes. Efectos Sobre el Clima, la Vegetación y los Animales.** 6a. ed. en español. Siglo veintiuno editores.
- Davies, J. T. y Rideal, E. K. (1963). **Interfacial Phenomena.** 2a. ed. Academic Press, New York-London.
- Ding, Y. y Alpay, E. (2001). **High Temperature Recovery of CO₂ from Flue Gases Using Hydrotalcite Adsorbent.** *Trans IchemE*, 79: 45-51.
- Fetter, E. A. y Rivero, E. (2004). **Determinación de la temperatura óptima para realizar el proceso de desalado electrostático de crudo Maya.** Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM.
- Ford, R. E. y Furmidge, C. G. L. (1966). **Studies at Phase Interfaces. II. The Stabilization of Water-in-Oil Emulsions Using Oil-Soluble Emulsifiers.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 22: 331-341.

Fujinawa, K., Morishita, M., Hozawa, M., Imaishi, N., y Ino, H. (1984). **Demulsification of W/O Emulsion by Use of High Voltage of A.C. Fields.** *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 17 (6): 632-636.

Gang, L., Qionghua, L., y PanSheng, L. (1997). **Break-down of Liquid Membrane Emulsion under High Electric Field.** *Journal of Membrane Science*, 128: 1-6.

Gary, J. H. y Handwerk, G. E. (1984). **Petroleum Refining. Technology and Economics.** Marcel Dekker, New York.

Goodridge, F. y Scott, K. (1995). **Electrochemistry Process Engineering: A Guide to the Design of Electrolytic Plants.** Plenum Press, USA.

Gramme, P. E. (1999). *Inter. Conf. Pet. Phase Behavior Fouling*, 196-217.

Hammond, G. P. (2000). **Energy, Environment and Sustainable Development: A UK Perspective.** *Trans IChemE*, 78: 304-323.

Hano, T., Ohtake, T., y Takagi, K. (1988). **Demulsification Kinetics of W/O Emulsion in an A.C. Electric Field.** *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 21 (4): 345-351.

Ildefonso, J. (1997). **On the mathematical treatment of energy balance climate models.** *NATO ASI Series. Series I: Global Environmental Change*, Vol. 48. The Mathematics of Models for climatology and environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania.

Jones, T. J., Neustadter, E. L., y Whittingham, K. P. (1978). **Water-in-Crude Oil Emulsion Stability and Emulsion Destabilization by Chemical Demulsifiers.** *The Journal of Canadian Petroleum*, Abril-Junio, 100-108.

Lindermuth, P. M. (1999). *Inter. Conf. Pet. Phase Behavior Fouling*, 249-257.

McLean, J. D. y Kilpatrick, P. K. (1997). **Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 189: 242-253.

Montgomery, D. C. (2004). **Diseño y análisis de experimentos**. 2a. ed. Editorial Limusa, S.A. de C.V.

Pérez, B. (2000). **Efecto de la variación del nivel de la fase acuosa en la deshidratación de emulsiones agua en crudo Maya mediante campo eléctrico**. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM.

Roberts, L. E. J., Liss, P. S., y Saunders, P. A. H. (1990). **Power Generation and the Environment**. Oxford University Press.

Rosen, M. J. (1989). **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 2a. ed. John Wiley & Sons.

Sams, G. W. y Zaouk, M. (2000). **Emulsion Resolution in Electrostatic Processes**. *Energy & Fuels*, 14: 31-37.

Sjoblom, J. (1999). *Inter. Conf. Pet. Phase Behavior Fouling*.

Strassner, J. E. (1968). *J. Pet. Technol*, 303-312.

Taylor, S. E. (1988). **Investigations into the Electrical and Coalescence Behavior of Water-in-Crude Oil Emulsions in High Voltage Gradients**. *Colloids and Surfaces*, 29: 29-51.

Taylor, S. E. (1991). *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 118, Section 3*, 185-190.

The American Society for Testing Materials (ASTM). (1997). **Standard test method for salts in crude oil (electrometric method)**. Pennsylvania.

Wasan, D., Kumar, K., y Nikolov, A. (1999). *Inter. Conf. Pet. Phase Behavior Fouling*.

Páginas consultadas en Internet:

American Forests. Climate Change Calculator.

<http://www.americanforests.org/resources/ccc>

Comisión Federal de Electricidad (CFE). Generación.

<http://www.cfe.gob.mx/es/LaEmpresa/generacionelectricidad/>

Environmental Protection Agency (EPA). Global Warming: Climate.

<http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/content/climate.html>

Environmental Protection Agency (EPA). Global Warming: Emissions.

<http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/content/emissions.html#GHG>

Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Acerca del petróleo. Tipos de petróleo.

<http://www.imp.mx/petroleo/apuntes/tipos.htm>

Pemex Exploración y Producción (PEP). Reporte Anual 2002.

<http://www.pep.pemex.com>

Pemex Exploración y Producción (PEP). Reporte Anual 2003.

<http://www.pep.pemex.com>

Stat-Ease. Design-Expert 6 Trial Program.

<http://www.statease.com/dx6trial.html>

Stat-Ease. Design-Expert 6 Manual.

http://www.statease.com/dx6_man.html