



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**PRUEBA DE DIFERENTES EMULSIFICANTES CON DIVERSAS
CARACTERÍSTICAS EN EL PROCESO DE DESALADO
ELECTROSTÁTICO DE CRUDO MAYA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ DAVID HERNÁNDEZ RAMÍREZ



CIUDAD DE MÉXICO

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

VOCAL: Profesor: PEDRO ROQUERO TEJEDA

SECRETARIA: Profesora: MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

1er. SUPLENTE: Profesor: JUVENAL FLORES DE LA ROSA

2do. SUPLENTE: Profesor: OCTAVIO FUENTES RAMÍREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Edificio F, Planta Baja, Laboratorio 101

Facultad de Química

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

SUSTENTANTE

José David Hernández Ramírez

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPITULO 1 PANORAMA GENERAL DE LA INDUSTRIA PETROLERA EN MÉXICO	3
1.1 El petróleo y su producción en México.....	4
1.2 El refinado del petróleo	8
CAPITULO 2 EI PROCESO DE DESALADO DEL PETRÓLEO.....	12
2.1 Necesidad de desalar el crudo.....	13
2.2 Sistemas coloidales	16
2.3 Naturaleza de la emulsión agua-aceite en el crudo	17
2.3 Estabilidad de emulsiones	28
2.3.1 Efecto Plateau-Marangoni-Gibbs.....	29
2.3.2 Estabilización de partículas	30
2.3.3 Estabilización por cristales líquidos lamelares.....	31
2.3.4 Estabilización electrostática.....	32
2.3.5 Teoría de DVLO.....	34
2.3.6 Estabilización estérica o barrera estérica	35
2.3.7 Mecanismos de estabilización combinados	37
2.4 Propiedades interfaciales y de compresibilidad de las películas de asfalteno en emulsiones agua-aceite	38
2.5 Propiedades de la película de asfalteno	42
2.6 Análisis de la forma de la gota	42
2.7 Rompimiento de emulsiones.....	43
2.8 Mecanismos de desestabilización de emulsiones.....	43
2.8.1 Floculación o Agregación.....	44

2.8.2 Sedimentación y cremado	46
2.8.3 Maduración de Oswald	47
2.8.4 Coalescencia	49
2.8.5 Inversión de fase.....	51
2.9 Métodos para el rompimiento de emulsiones agua en aceite	53
2.9.1 Tratamiento químico	53
2.4.2 Tratamiento térmico	54
2.9.3 Tratamiento mecánico	55
2.9.4 Tratamiento de dilución.....	55
2.9.5 Tratamiento eléctrico	56
2.10 El desalador electrostático de crudo	58
2.11 Variables de operación en el proceso de desalado.....	67
2.11.1 Contenido de agua en la emulsión.....	67
2.11.2 Mezclado	67
2.11.3 Presión.....	68
2.11.4 Área del electrodo.....	68
2.11.5 Voltaje y amperaje	69
2.11.6 Conductividad del crudo	72
2.11.7 Viscosidad del crudo.....	74
2.11.8 Densidad.....	75
2.11.9 Temperatura	76
2.11.10 Aditivos químicos	78
2.11.10.1 Parámetro Crítico de empaquetamiento de los tensoactivos.....	79
2.11.10.2 Tipos de tensoactivos según su disociación	86
2.11.10.2.1 Tensoactivos iónicos	86

2.11.10.2.2 Tensoactivos catiónicos	86
2.11.10.2.3 Tensoactivos aniónicos	88
2.11.10.2.4 Tensoactivos zwitteriónicos	90
2.11.10.2.5 Tensoactivos no iónicos	91
2.11.10.3 Tensión superficial como propiedad física de los tensoactivos ...	93
2.11.10.4 Tipos de agentes químicos desemulsificantes para el crudo.....	95
2.12 Conclusión de la revisión del estado del arte en el proceso de desalado..	96
CAPITULO 3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL RENDIMIENTO DE LOS DESEMULSIFICANTES EN EL PROCESO DE DESALADO ELECTROSTÁTICO DE CRUDO MAYA	100
3.1 Descripción del equipo experimental	101
3.2 Procedimiento experimental.....	103
3.2.1 Preparación de la emulsión	104
3.2.2 Agua de dilución	105
3.2.3 Efecto de adicionar diferentes emulsificantes en el desalado electrostático.....	105
3.3 Resultados	106
3.3.1 Composición de la muestra obtenida con alcohol de polivinilo	108
CAPITULO 4 ANALISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	110
4.1 Análisis de resultados	111
4.2 Efecto de la estructura de los desemulsificantes utilizados	112
4.3 Comparación del rendimiento del alcohol de polivinilo con alcohol etílico .	113
4.4 Composición del volumen obtenido	113
4.5 Efectos de otras variables durante el desalado electrostático de crudo Maya	113
4.5.1 Efecto de la temperatura.....	114

4.5.2 Viscosidad y densidad del crudo.....	114
4.5.3 Volumen de crudo utilizado.....	115
4.5.4 Volumen de salmuera	115
4.5.5 Cantidad y concentración de los desemulsificantes.....	115
CAPITULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	116
5.1 Conclusiones.....	117
5.2 Recomendaciones	119
LISTA DE TABLAS.....	121
LISTA DE FIGURAS	125
LISTA DE ECUACIONES.....	134
BIBLIOGRAFÍA	137

RESUMEN

El propósito de este trabajo consistió en evaluar el desempeño del proceso de desalado de crudo Maya a través de la aplicación de un campo eléctrico y el uso de distintos tensoactivos o desemulsificantes.

El proceso de desalado de crudo se llevó a cabo a nivel experimental y tuvo como finalidad la remoción de sales, a nivel industrial, se componen de cloruro de sodio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio. Sin embargo, en este trabajo se utiliza sulfato de cobre, debido a su mayor facilidad en cuantificación e identificación. Este tipo de sales se encuentran disueltas en agua, la cual forma una emulsión agua-aceite, dificultando su separación por métodos más simples.

Al realizar el proceso de desalado se puso especial interés en el tipo y estructura del aditivo químico utilizado, llamado desemulsificante, el cual tiene como función ayudar a separar el agua emulsionada en el crudo, además también se consideró importante el efecto provocado por otras variables del proceso, como son: voltaje y temperatura.

De entre los desemulsificantes utilizados, el que presentó mejores resultados fue el alcohol de polivinilo, aunque también se obtuvieron resultados positivos con sulfato de amonio y dodecil sulfato de sodio.

El crudo Maya se eligió como objeto de estudio, debido a que en la actualidad para nuestro país representa un eje importante de la economía.

En el primer capítulo se proporciona una descripción general de lo que es el petróleo, su composición, clasificación del crudo mexicano, precios, producción y proceso de refinación.

En el segundo capítulo se presenta una explicación del proceso de desalado de crudo, su distinción de la deshidratación y la importancia de realizarlo antes de la refinación. Además, se describe lo que son las emulsiones, su clasificación, el efecto negativo que representan la presencia de partículas como los asfaltenos y arcillas en su formación, así como, los problemas que representan a nivel

industrial la formación de emulsiones tipo agua-aceite. También se presenta en éste capítulo, una descripción de los métodos utilizados para la desestabilización de emulsiones (llamado coalescencia), se explica cómo es físicamente un desalador, sus variables de operación y accesorios. También se describe el efecto que tienen las dos variables de operación de mayor importancia en este trabajo, las cuales son el voltaje y el desemulsificante. De estos dos últimos, se dedica una mayor parte para definirlos, clasificarlos y proponerlos como principales parámetros en la cuantificación del rendimiento del proceso, llamado porcentaje de deshidratación o desalado.

En el tercer capítulo, se describe como se llevó a cabo el trabajo experimental, empezando por la formación de la emulsión agua en aceite y su posterior separación en la celda de electrodeshidratación. Cabe mencionar que, la celda de electrodeshidratación fue diseñada y construida en el taller de soplado de vidrio de la Facultad de Química. También en éste capítulo, se muestran los valores asignados a las variables de operación y los resultados experimentales obtenidos.

En el cuarto capítulo, se muestra el análisis de los resultados, donde se explican las gráficas obtenidas, las cuales muestran los porcentajes de deshidratación y los volúmenes de agua eliminada en función del desemulsificante utilizado en cada caso.

Finalmente, en el quinto capítulo, se muestran las conclusiones de este trabajo, así como su explicación y sustento. También se da una serie de recomendaciones para posibles trabajos relacionados con este proyecto en el futuro.

CAPITULO 1

PANORAMA GENERAL DE LA INDUSTRIA PETROLERA EN MÉXICO

1.1 El petróleo y su producción en México

El petróleo es un líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos, que se extrae de lechos geológicos continentales o marítimos. Su color varía entre ámbar y negro y su nombre significa "aceite de piedra" ya que ocurre de manera natural en depósitos de roca sedimentaria [Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), 2015]. Las composiciones químicas de los diferentes crudos de petróleo son uniformes, aunque sus características físicas varían ampliamente. La composición elemental del crudo está comprendida normalmente dentro de los siguientes intervalos, como se muestra en la tabla 1.1 [Gary y Handwerk, 2001].

Tabla 1.1 Composición elemental del petróleo crudo

Elementos	% en peso
Carbono	84 - 87
Hidrogeno	11 - 14
Azufre	0 - 3.0
Nitrógeno	0 - 0.6

Como ya se mencionó, el petróleo es esencialmente una mezcla de hidrocarburos, y aún los elementos no hidrocarbonados, están presentes como componentes de moléculas de carácter predominantemente hidrocarbonado, pero conteniendo pequeñas cantidades de oxígeno, azufre, nitrógeno, vanadio y cromo.

En la figura 1.1 se muestra la composición de más de 600 tipos de crudos. En los vértices del esquema ternario se ubican los aromáticos, parafinas (incluyendo naftenos) y componentes polares que contienen átomos de azufre, oxígeno y nitrógeno enlazados a átomos de carbono e hidrogeno. Entre estos compuestos polares están incluidas resinas y asfaltenos.

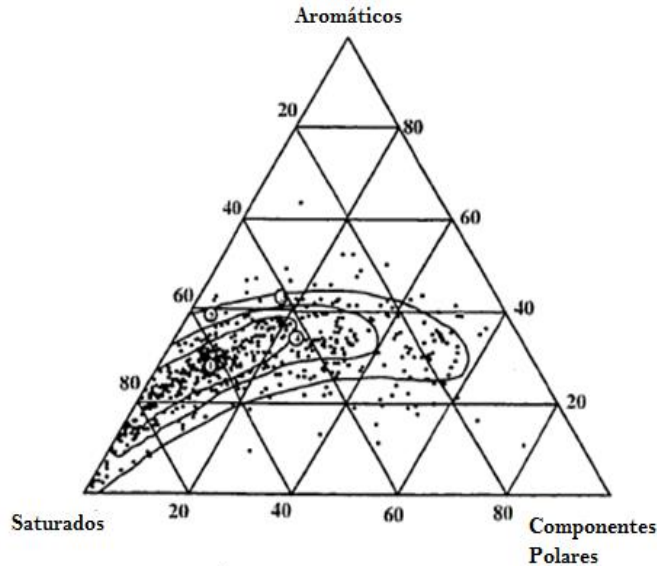


Figura 1.1 Composición relativa de 640 tipos de crudo
(Composición expresada en % en peso) [Janice, 1998]

Basándose en el diagrama anterior se puede ver que la mayoría de los crudos contienen aproximadamente 30% en peso de hidrocarburos aromáticos y de un 2 a 10% en peso de hidrocarburos polares.

En su estado natural al petróleo crudo se le atribuye un valor mineral; es susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor comercial (más de 2000), según un estudio, realizado por el American Petroleum Institute (API).

En cuanto a México, a pesar del momento que se está viviendo actualmente con la disminución del precio del crudo a nivel mundial, la industria petrolera tiene una gran importancia en el desarrollo nacional, toda vez que los ingresos provenientes de la venta de petróleo crudo en el exterior representaron hasta 2014 la primera fuente de divisas para el país [Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2014]. En lo referente al mercado interno, la producción de la industria petrolera representa el 16.3% de la producción total en el sector público, así mismo, la venta de productos refinados del petróleo constituye el 13.72% del Producto Interno Bruto correspondiente al sector de manufactura [INEGI, 2014].

La producción petrolera en México en el año 2014 fue de 2, 522,000 barriles diarios [Petróleos Mexicanos (PEMEX, 2015)]. Aunque la producción ha disminuido en los últimos años se tienen probadas reservas equivalentes a 44,530 millones de barriles de petróleo crudo, lo que equivaldría a un estimado de 53 años de producción petrolera, esto manteniendo las mismas condiciones de producción y descubrimientos de 2014 [Secretaría de energía (SENER)].

En México hay tres tipos de crudo: Maya, Olmeca e Istmo. El crudo se distingue principalmente por su densidad y contenido de azufre. Por su densidad, los crudos se clasifican según se muestra en la tabla 1.2 [PEMEX, 2015].

Tabla 1.2 Clasificación del crudo con respecto a su densidad

Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad (°API)
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 – 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

Mientras más ligero sea el crudo, su proceso de refinación será más simple y por lo tanto se podrán obtener productos de mayor valor agregado de manera más sencilla.

Así también, de acuerdo a su contenido de azufre, los crudos se clasifican como se muestra en la Tabla 1.3 [PEMEX, 2015].

Tabla 1.3 Clasificación del crudo de acuerdo a su contenido de azufre

Clasificación del contenido de azufre	Contenido (% peso)
Alto	> 1
Medio	0.5 – 1.0
Bajo	< 0.5

Lo más conveniente es tener un contenido de azufre bajo. Esto se debe a diversos efectos negativos que puede tener, como la corrosión, reducción del efecto del tetra etileno de plomo como agente antidetonante de los distintos tipos de gasolinas, y un aspecto que ha cobrado una creciente importancia en los últimos años, que es, la contaminación del medio ambiente. De esta manera también se ha buscado la forma de disminuir las emisiones de compuestos de azufre, como el dióxido de azufre que provoca la lluvia ácida y también afecta directamente la salud humana, además de que en los automóviles se produce el hexafluoruro de azufre, que es considerado como gas invernadero, causante del cambio climático.

Los tres tipos de crudo mexicano poseen diferentes características de densidad °API y contenido de azufre [PEMEX, 2015]. La tabla 1.4 indica tales diferencias.

Tabla 1.4 Características de los tres tipos de crudo mexicano

Crudo	Azufre (% peso)	Densidad (° API)
Maya (Pesado)	3.3	22.0
Istmo (Ligero)	1.3	33.6
Olmecca (Superligero)	0.8	39.3

Como puede apreciarse las características del crudo Olmecca son las más atractivas al contrario del tipo Maya. Esto lo confirman los precios de cada uno que se muestran en la tabla 1.5, los cuales corresponden al mes de diciembre de 2015 [Pemex, 2015].

Tabla 1.5 Precios de los tres tipos de crudo mexicano

Tipo de crudo	Precio (USD/barril)
Maya	27.25
Istmo	35.69
Olmecca	40.24

Dados los datos anteriores, se observa que, a pesar de la caída de los precios del crudo registrado en los últimos meses, lo más conveniente es obtener crudo tipo Olmeca, es por eso que se tiene que considerar su proporción en la cantidad total de crudo extraído actualmente. Durante el año 2014, de la producción total de crudo, el 54.3% correspondió al crudo Maya, el 32.7% al crudo tipo Istmo y el restante 12.9% a crudo tipo Olmeca [PEMEX, 2015], es decir, que el crudo Maya representa la mayor proporción del crudo producido en México, como se muestra en la figura 1.2.

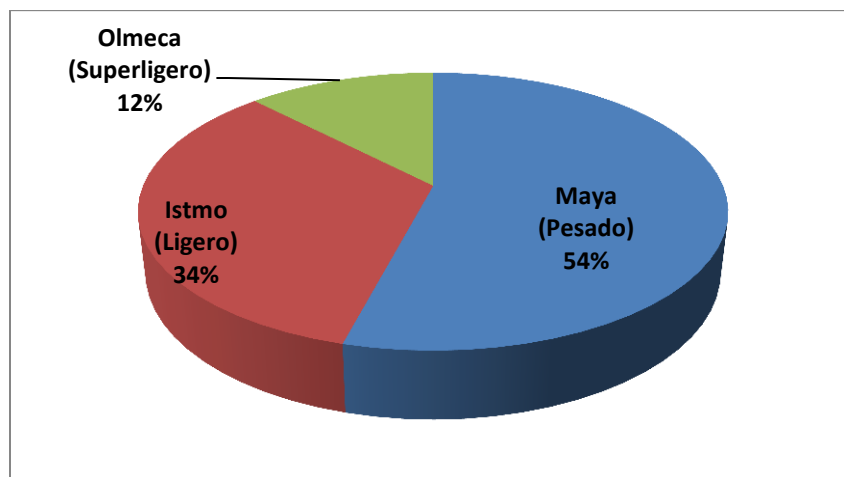


Figura 1.2 Proporción de la producción de petróleo en México, de acuerdo con el tipo de crudo

A continuación, se describe el proceso de refinado del petróleo, haciendo énfasis en la complejidad del mismo, así como en las condiciones de operación que se requieren. Esto con la finalidad de explicar la importancia que tiene el proceso de desalado como un primer paso en el proceso de refinado del petróleo.

1.2 El refinado del petróleo

Al salir del pozo, el crudo está contenido por gas natural, sólidos suspendidos y agua.

El gas natural se retira de la fase líquida con ayuda de separadores aceite-gas, los cuales se localizan en la cercanía del pozo. Por otra parte, el agua y los sólidos suspendidos sedimentan en tanques de almacenamiento. Sin embargo, parte del

agua presente en la fase líquida se encuentra en forma de emulsión, por lo que no sedimenta. Esta agua emulsionada contiene una importante cantidad de sales disueltas, principalmente cloruro de sodio (NaCl), cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y cloruro de calcio ($MgCl_2$) que pueden encontrarse en proporciones promedio de 70%, 20% y 10% respectivamente [Fetter, 2004].

El contenido de sal en el crudo varía significativamente dependiendo del pozo del que se extraiga. Sin embargo, existe el criterio de desalar los crudos que contengan cantidades de sal superiores a 10lb/1000 barriles, expresadas como NaCl [Gary y Handwerk, 1994].

En el caso del crudo Maya, la cantidad de sal que contiene es de 47lb/1000 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 (PEP) realiza un desalado primario del crudo, para llevar el contenido de sal a 35lb/1000 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 1lb/1000 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, 2004].

Después del desalado, el crudo se bombea a través de una serie de intercambiadores de calor elevando su temperatura hasta 288°C por intercambio de calor con las corrientes de producto y reflujo. Posteriormente se calienta hasta alrededor de 400°C en un calentador de fuego directo y la corriente ingresa a una columna de destilación atmosférica. La temperatura de descarga del horno es suficientemente elevada (de 350° a 400°C) para vaporizar todos los componentes del domo y cerca de 20% de los componentes del fondo. Este 20% de incremento permite que exista cierto fraccionamiento en los platos superiores a la zona de alimentación, proporcionando un reflujo en exceso sobre las corrientes laterales extraídas. Si se utiliza un reflujo máximo (reingresar la máxima cantidad posible de

condensado), se obtiene una separación más selectiva, sin embargo, esto implica que la cabeza de la columna requiera un mayor diámetro, lo cual aumenta los costos. Para liberar este obstáculo, es común extraer parte de la corriente de reflujo en platos intermedios y enfriarla utilizando cambiadores de calor, posteriormente, la corriente extraída vuelve a ingresar a la columna.

Por razones de seguridad y para aumentar la separación, es común inyectar una corriente de vapor por debajo del plato de alimentación. La presencia del vapor ayuda a separar y arrastrar el gasóleo residual que se encuentre por debajo de la alimentación, pues reduce la presión parcial de los hidrocarburos y disminuye la temperatura de vaporización de los mismos. El efecto logrado consiste en productos de fondo con alto punto de inflamación.

Las columnas de separación a presión atmosférica contienen de 30 a 50 platos. La separación de mezclas complejas en el crudo es relativamente fácil y generalmente se necesitan de 5 a 8 platos para cada producto de la corriente lateral más el mismo por arriba y por debajo del plato de alimentación. De esta forma, una columna de separación con cuatro extracciones laterales líquidas requerirá de 30 a 42 platos.

Cada una de estas corrientes separadas lateralmente arrastrarán consigo una cantidad de componentes de bajo punto de ebullición, por lo que deben ingresar a pequeñas columnas de separación individuales llamadas agotadores, que constan de 4 a 10 platos. En los agotadores también se alimenta una corriente de vapor, para asegurar la separación.

Los productos obtenidos del domo se separan en un tanque, retirándose aquellos que son gaseosos por la parte superior, mientras que los líquidos se extraen por debajo y son separados en dos corrientes, una de ellas constituye el reflujo y otra se envía como gasolina a la sección de estabilización de la planta.

En cuanto a los componentes extraídos de manera lateral, es común que estos pasen a procesos de craqueo catalítico, donde son reformados para dar lugar a componentes más ligeros y de mayor valor comercial.

Los componentes más pesados son destilados al vacío, ya que la alta temperatura requerida para su destilación atmosférica podría causar su descomposición térmica. Al aplicar vacío, disminuye el punto de ebullición. La presión de operación de estas columnas se encuentra en un rango de 25 a 40 mmHg (absoluta), aunque se reportan mejores resultados si ésta disminuye a 10 mmHg o menos [Fetter, 2004].

El proceso de refinación del crudo se muestra en el diagrama de flujo de la figura 1.3.

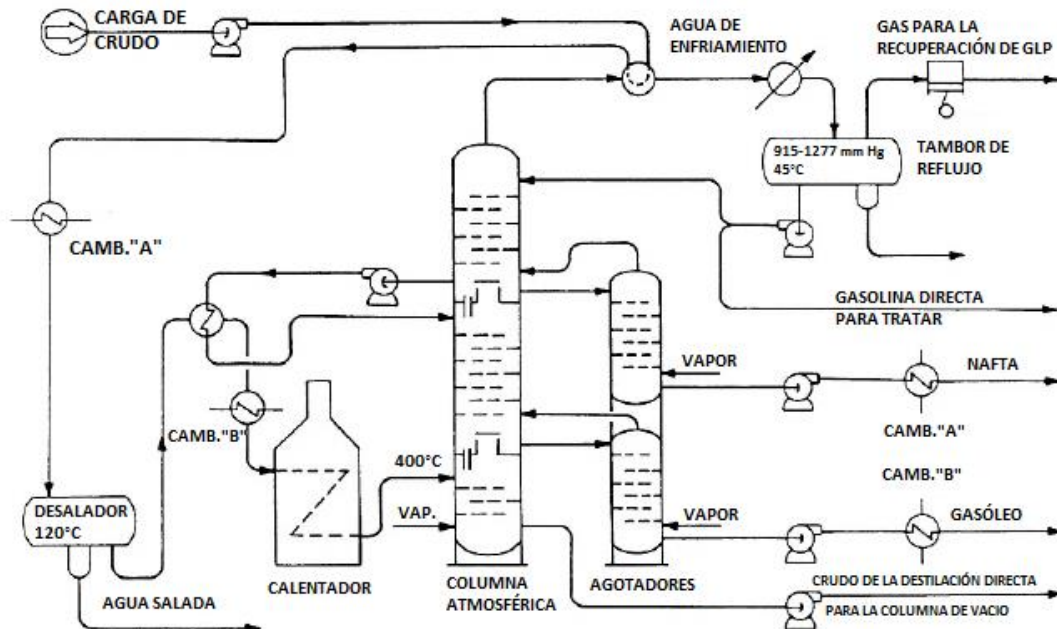


Figura 1.3 Proceso de destilación del crudo [Gary y Handwerk, 2001]

Dada la complejidad del proceso de refinación que involucra diversos equipos de transferencia, tanto de masa como de energía, y condiciones tan extremas de presión y temperatura, se hace imprescindible retirar de este proceso todas aquellas sustancias que puedan alterarlo. Tal es la función del desalado electrostático que se lleva a cabo como primer paso en el procesamiento del crudo, ya que se trata del sistema que mayor protección brinda al equipo de refinación.

CAPITULO 2

**EI PROCESO DE DESALADO DEL
PETRÓLEO**

2.1 Necesidad de desalar el crudo

En los últimos años, el desalado de crudo en las refinerías ha adquirido una gran importancia, particularmente debido a que la presencia de sales en el crudo implica serios problemas que pueden verse reflejados en el aumento de los costos de operación en las refinerías [Fetter, 2004].

Las sales que con mayor frecuencia se encuentran en el crudo son las siguientes: NaCl, CaCl₂, y MgCl₂, es decir, cloruros de metales. Estos compuestos deben ser retirados del crudo antes de que éste sea destilado atmosféricamente, ya que durante este proceso se alcanzan temperaturas lo suficientemente altas como para que el agua, en la que están disueltas las sales, hidrolice. Este proceso de hidrólisis del agua conduce a la formación de ácido clorhídrico (HCl) en el interior de la columna de destilación [Gary y Handwerk, 2001], promoviendo la corrosión, tanto en la columna como en los equipos de transferencia de calor. Adicionalmente, aun cuando la sal no dé lugar a la formación de ácido clorhídrico, ésta si promueve la incrustación en las superficies de transferencia de calor así como en el interior de las líneas de transporte [Gary y Handwerk, 2001].

Estas incrustaciones no solo reducen la capacidad de intercambio de calor, sino también cambian la rugosidad de la superficie y el área de la sección transversal disponible para el flujo de crudo, causando problemas en su bombeo a través del intercambiador de calor. Otras consecuencias que provoca la incrustación son: mayores costos debido a la necesidad de un mayor calentamiento (lo cual está asociado a un aumento en la emisión de gases de efecto invernadero), reducción de rendimiento, mayores gastos de capital debidos al sobrediseño de los equipos, limpieza y mantenimiento adicional de los equipos.

La incrustación en los intercambiadores de calor es un problema económico generalizado en los países altamente industrializados, llegando a representar un 0.25% de su Producto Interno Bruto (PIB) [Ishiyama, 2010]. Por esta razón, se ha puesto énfasis adicional en la mitigación de agentes incrustantes, como el uso de

químicos anti-incrustantes e insertos de tubos, la modernización de redes de intercambio de calor, así como la manipulación de parámetros de operación.

Otra función del desalado, consiste en proteger aquellos equipos en los que se utilicen catalizadores, particularmente, los reformadores catalíticos. Como se ha citado anteriormente, el cloruro de sodio es la sal que se presenta en mayor cantidad en el crudo (70% en promedio); el sodio ha sido reconocido como un serio contaminante de los catalizadores, debido a que a altas temperaturas presentes en los reformadores este puede reaccionar con la sílice, reduciendo el área total del catalizador [Fetter, 2004]. Adicionalmente, existe evidencia de que la presencia del sodio en la alimentación aumenta el astillado del catalizador, lo cual representa un costo, además de proveer al producto final de una apariencia que no necesariamente es aceptable, aumentando su opacidad [Harris, 1994].

Como puede verse en la figura 2.1, la acumulación de sodio en el catalizador disminuye sensiblemente la eficiencia del mismo.

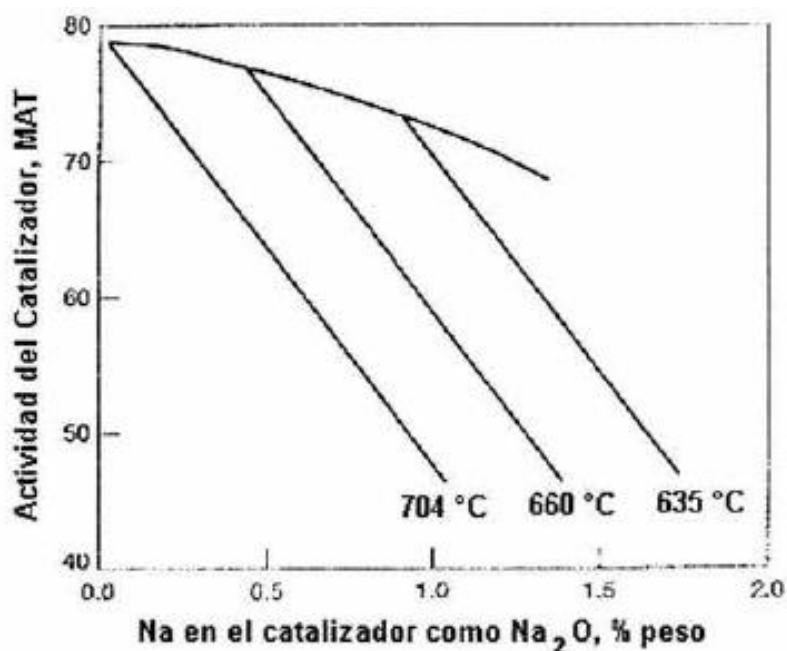


Figura 2.1 Efecto del contenido de sodio en la eficiencia del catalizador [Fetter, 2004]

Adicionalmente a la protección del catalizador, una ventaja más del proceso de desalado consiste en que este retira agua y sólidos suspendidos.

El acarreo de agua en la corriente de crudo implica un problema ya que aumenta los costos de bombeo y almacenamiento. Así mismo, si una cantidad importante de agua llega hasta los reformadores catalíticos puede vaporizar en el tren de precalentamiento, dando lugar a aumento de presión y perturbación del equipo. Dichas perturbaciones oscilan desde simples vibraciones y ruido hasta cambios significativos de presión, que pueden alterar la composición del producto y, en casos extremos, causar daños estructurales que implican detener la operación del equipo [Ishiyama, 2010].

En lo referente a los sólidos suspendidos, su separación resulta importante debido a que, en ocasiones, su contenido incluye metales pesados que tienen la capacidad de envenenar los catalizadores, como el plomo. Así mismo, aquellos compuestos que no reaccionan pueden terminar en el producto final. En ocasiones, dichos contaminantes sedimentan por si mismos en los tanques de almacenamiento, lo cual implica su eventual limpieza y tratamiento. En el caso de los gases de chimenea, la presencia de partículas puede alterar su opacidad, causando problemas normativos. Si los gases son tratados, los sólidos aumentan la carga del equipo de tratamiento, ya sea un filtro o un precipitador [Harris, 1996].

La eficiencia de remoción de impurezas comunes contenidas en el crudo, utilizando el desalado, puede apreciarse en la tabla 2.1 [Fetter, 2004]

Tabla 2.1 Remoción de impurezas en el proceso de desalado

Impurezas	% Remoción
Ceniza seca	75
Fe	75
V	30
Zn	75
Mg	60
Ca	90
Na	90

Resulta evidente la importancia de llevar a cabo el desalado de crudo. Incluso, los beneficios de este proceso son tan grandes que algunas refinerías han optado por desalar todos los crudos que tratan, no solamente aquellos cuyo contenido de sal exceda las 10 lb/1000 barriles [Gary y Handwerk, 2001].

2.2 Sistemas coloidales

Antes de definir la naturaleza de las emulsiones en general y particularmente las compuestas de agua en aceite, es conveniente decir que estas son un tipo de sistema coloidal líquido-líquido. Los sistemas coloidales tienen como propiedad fundamental al hecho de que la relación entre el área superficial y el volumen es muy grande. Este sistema se comporta como un sistema bifásico ya que para cada partícula hay una superficie definida de separación entre ella y el medio en el cual está dispersa (medio de dispersión). En esta superficie se evidencian ciertas propiedades características, como la adsorción y el potencial eléctrico, ya que el área superficial total de una dispersión coloidal puede ser muy grande. Por ejemplo, el área de un cubo de 1cm de arista es $6 \times 10^{-4} \text{m}^2$, pero si el cubo se subdivide en 10^{18} cubos de 10^{-8}cm de arista, característica de los sistemas coloidales, el área total es $10^{18} \times 6 \times 10^{-16} = 600 \text{m}^2$; por consiguiente el área se ha incrementado en un factor de 10^6 .

El termino fase dispersa se emplea para referirse a las partículas presentes en el medio de dispersión. Tanto la fase dispersa como el medio de dispersión pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Como los gases siempre son totalmente miscibles, no se tienen dispersiones coloidales gas-gas, pero las ocho combinaciones posibles se mencionan en la tabla 2.2, indicando el nombre general de cada sistema coloidal y algunos ejemplos conocidos.

Tabla 2.2 Tipos de sistemas coloidales [Laidler, 2002]

Medio de dispersión	Fase dispersa	Nombre del sistema	Ejemplos
Gas	Líquida	Aerosol	Niebla, neblina, nubes
Gas	Sólida	Aerosol	Humo
Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquida	Emulsión	Leche, mayonesa
Líquido	Sólida	Sol	Oro en agua
Sólido	Líquida	Gel	Jalea
Sólido	Sólida	Gel	Rubí en vidrio, oro en vidrio
Sólido	Gas	Espuma sólida	Piedra pómez, poliestireno

2.3 Naturaleza de la emulsión agua-aceite en el crudo

Se le denomina emulsión a un sistema heterogéneo, constituido por una suspensión de partículas o gotas líquidas en el seno de otra fase líquida no miscible (o al menos con miscibilidad parcial) y cuya estructura es estabilizada por un agente químico llamado emulsificante.

Las emulsiones se pueden clasificar con base en el tamaño de sus partículas en:

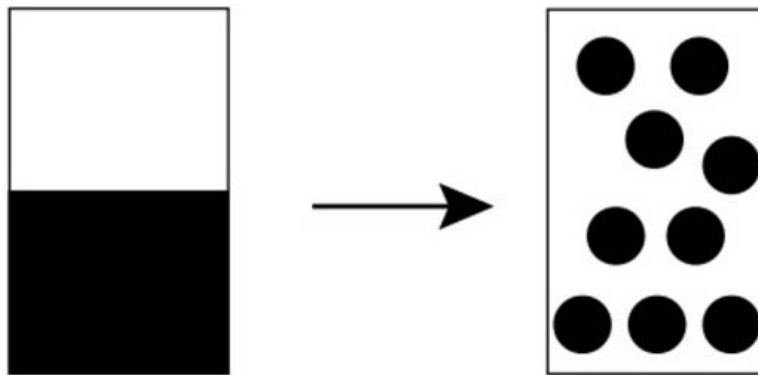
- Microemulsiones: <100nm
- Miniemulsiones: 100nm a 1µm

- Macroemulsiones: $>1\mu\text{m}$

Sin embargo, la clasificación por tamaño es una guía que no es rigurosa. Las microemulsiones son consideradas termodinámicamente estables, mientras que las mini y macroemulsiones son metaestables (cinéticamente estables). Esta clasificación está dada en términos de su ΔG de formación (energía de un compuesto puro al formarse un mol de sustancia). Una explicación se puede ver mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{\text{for}} = \Delta A\gamma_{12} - \Delta S_{\text{conf}} \quad (2.1)$$

Donde ΔA es el cambio en el área interfacial ($4\pi r^2$ para gotas de radio r), γ_{12} es la tensión interfacial entre las fases 1 y 2 (aceite y agua) a una temperatura T dada y ΔS_{conf} es la entropía de configuración (la cual se obtiene de una aproximación del número de gotas dispersas en la fase dispersa, la constante de Boltzmann y la fracción volumen en la fase dispersa). Considerando ΔG_{for} para un micro o macroemulsión, la figura siguiente es una buena ilustración para obtener información de su comportamiento termodinámico.



$$\Delta G_{\text{for}} = \Delta A\gamma_{12} - \Delta S_{\text{conf}}$$

Figura 2.2 Energía libre de formación de las gotas de la emulsión [Cosgrove, 2010]

Para que una emulsión pueda ser estable ΔG_{for} debe ser negativa, esto es, la emulsión se formara espontáneamente. Esto requiere, en términos generales, una suficientemente baja tensión interfacial entre las dos fases (entre 10^{-4} a 10^{-2} mN m^{-1}), así que el término ΔS_{conf} en la ecuación 2.1 sea mayor en magnitud que $\Delta \gamma_{12}$. Esta es la base de la formación de las microemulsiones: son esencialmente micelas (agregados de emulsificantes) solubilizadas en aceite o agua, dependiendo de su naturaleza.

Si una emulsión tiene una ΔG_{for} positiva, significa que se ha hecho un trabajo sobre el seno de las fases para formar una emulsión. Este trabajo usualmente se debe a flujos turbulentos y a incremento de energía en forma de calor, lo que provoca que una fase se separe en gotas, dispersándose en la otra fase. Esto se puede ver en la figura 2.3, esto es conocido como “Transformación en polvo” (Comminution o Batch en inglés)

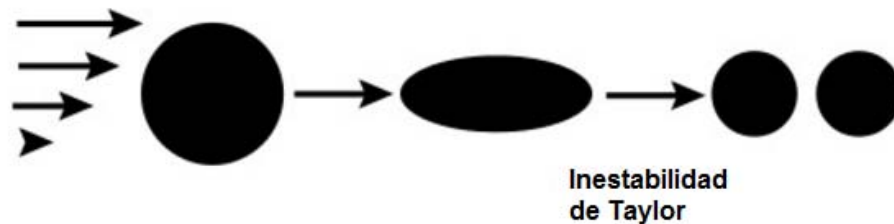


Figura 2.3 Rompimiento una fase en gotas de emulsión [Cosgrove, 2010]

Como indica la figura anterior el paso en el que la gota se elonga hasta formar dos gotas se llama Inestabilidad de Taylor. En este caso ΔS_{conf} , en términos generales, en mucho menor (y usualmente despreciable) en comparación con $\Delta A \gamma_{12}$. Esto es debido a que, ahora γ_{12} tiende a valores de algunos mN m^{-1} .

En el caso de las miniemulsiones, el termino ΔS_{conf} es más pequeño que $\Delta A \gamma_{12}$, pero no por mucha diferencia. De hecho, muchos sistemas son llamados microemulsiones, considerándolos con valores de ΔG_{for} negativos, cuando en realidad son positivos. Estos sistemas son miniemulsiones considerando estos valores estrictamente.

Las emulsiones presentan propiedades físicas que difieren marcadamente de sus constituyentes líquidos, particularmente en color y viscosidad. Estas son mezclas heterogéneas más que fluidos de propiedades y constitución uniforme.

La fase formada por las gotas aisladas se llama fase dispersa, interna o discontinua de la emulsión. La fase que forma la matriz en donde las gotas están suspendidas se llama fase externa, dispersante o continua.

Si se emplea el término *aceite* para designar a todo líquido inmisible con el agua, capaz de formar una emulsión con ella, las emulsiones también pueden clasificarse en dos tipos que son:

- Emulsiones de aceite en agua, en la que la fase dispersa es el aceite (O/W, por sus siglas en inglés), también se le llama emulsión inversa. Esta emulsión contiene menos del 1% de petróleo.
- Emulsiones de agua en aceite, en la que la fase dispersa es el agua (W/O), también se le llama emulsión directa. Su contenido de agua puede ser de 0 a 80%, pero comúnmente el rango va de 10 a 35%. Esta emulsión presenta un diámetro de gota de agua de entre 0.1 a 100 micrómetros.

También pueden ocurrir emulsiones múltiples o complejas, (O/W/O, o W/O/W). Las de O/W/O se refieren a emulsiones consistentes en gotas de aceite dentro de gotas de agua que están dispersas en fase continua de aceite. Las emulsiones W/O/W tienen gotas de agua dispersas en gotas de aceite que a su vez están dispersas en fase continua de agua.

Los emulsificantes pueden ser más solubles en agua o en aceite, lo cual determina el tipo de emulsión al que darán lugar. Es de carácter hidrófilo si da lugar a una emulsión aceite en agua y lipófilo si forma una emulsión agua en aceite.

En la figura 2.4 se muestran los tipos de fases en emulsiones.

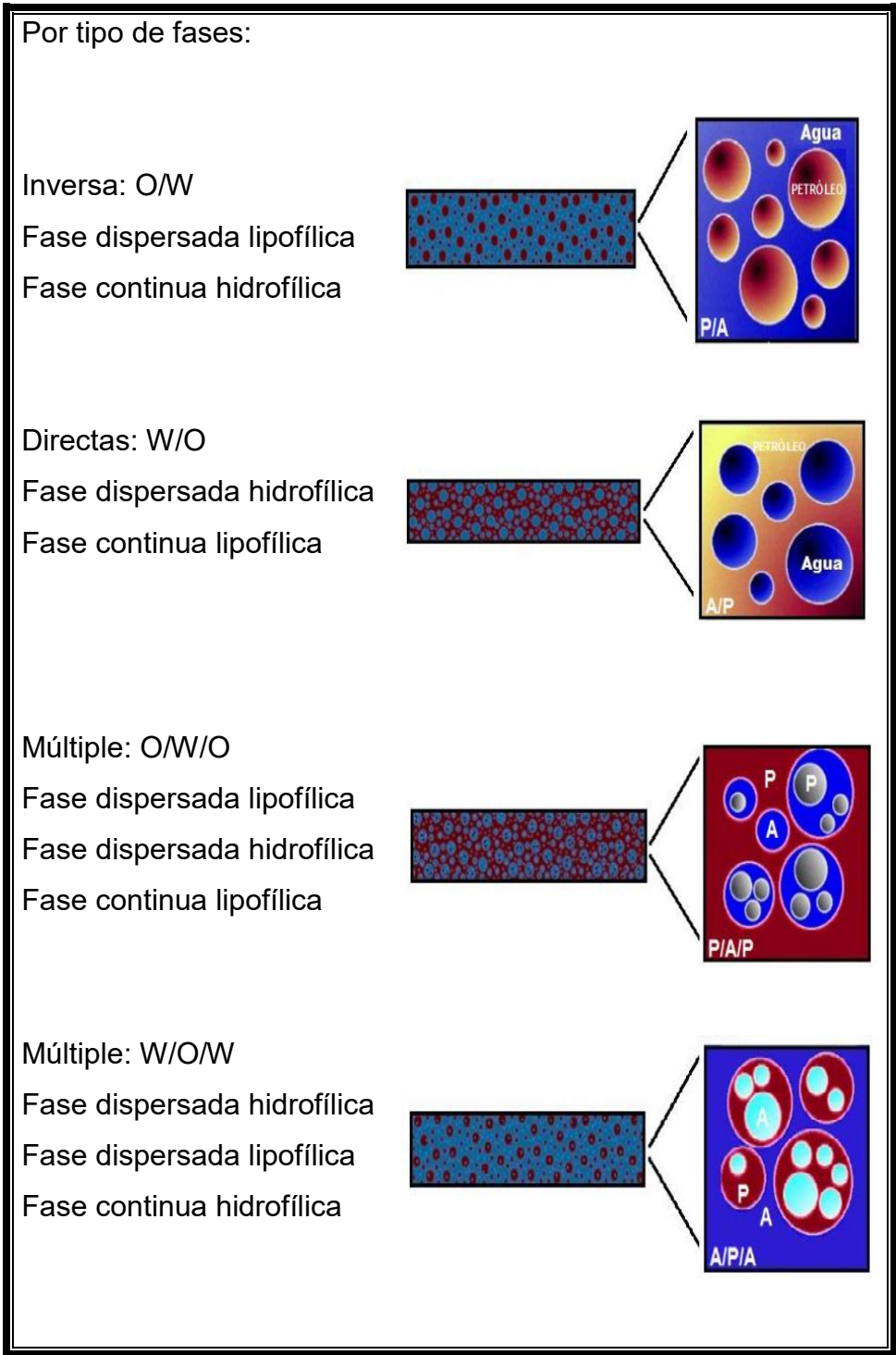


Figura 2.4 Tipos de fases en emulsiones (En la imagen P=O y A=W) [Flores, 2014]

Ya que las emulsiones agua en aceite son el principal interés en este trabajo, se muestra en la imagen 2.5, una emulsión de este tipo, contenida en petróleo crudo.

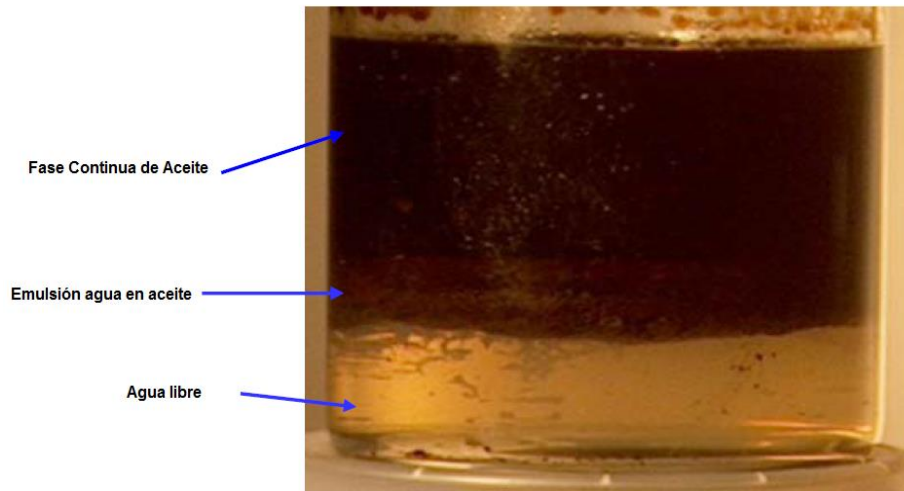


Figura 2.5 Emulsión contenida en petróleo crudo con agua libre [Urrutia, 2006]

En la imagen anterior se ve la zona donde se localiza la emulsión, esto es, entre la fase aceite y agua libre.

Los emulsificantes impiden la coalescencia de las partículas dispersas. Esta sustancia está formada por pequeñas partículas que se acumulan y son retenidas en la interface entre dos líquidos debido a un proceso de adsorción. Hay evidencia que el emulsificante debe ser una sustancia con solubilidad parcial en las dos fases. Para esto, su molécula tiene una ramificación (extremo) dentro del aceite y otra dentro del agua, retenida en esta posición por cargas eléctricas iónicas.

Las sustancias solidas finamente dispersas, tales como arcilla o precipitados de sales metálicas promueven la emulsificación, esto se muestra en la tabla 2.3 [Pérez, 2000]. El líquido que produce mayor solvatación (más miscible) en el emulsificante, será la fase continua en la emulsión. Por ejemplo la arcilla y la sílica finamente dispersa son más hidrófilas (miscibles en agua) que hidrófobas (no miscibles en agua) y por eso forman emulsiones aceite en agua (O/W). Mientras que el carbón y el aceite saturado de arcillas, los cuales son hidrófobos, forman emulsiones agua en aceite (W/O). En forma similar, cuando se usan los agentes emulsificantes solubles, el líquido en el cual es soluble será la fase continua. Los jabones de sodio, por ejemplo, son muy solubles en agua pero poco en aceite, y

por esto forman emulsiones aceite en agua (O/W). Los jabones de calcio, por el contrario son sustancias solubles en aceite pero no en agua, formando así emulsiones agua en aceite.

Las sustancias de naturaleza asfáltica en el petróleo son activas como agentes emulsificantes. Estas sustancias son solubles en la fase externa o continua (aceite), por lo que estas emulsiones son del tipo agua en aceite (W/O).

Tabla 2.3 Emulsificantes naturales más comunes en el petróleo

Emulsión	Emulsificante	Propiedad
O/W	Sólidos: Arcilla y Sílica Líquidos: Jabones de sodio	Son hidrófilos (miscibles en agua)
W/O	Sólidos: Carbón y aceite saturado de arcilla. Líquidos: Jabones de calcio	Son hidrófobos (no miscibles en agua)

Este efecto de estabilidad de las emulsiones debido a los asfaltenos es más notable en crudos pesados (de mayor contenido asfáltico) que en crudos ligeros (de mayor contenido parafínico).

Los asfaltenos son conocidos por ser moléculas grandes, polares y polinucleares que consisten en anillos aromáticos condensados, cadenas laterales alifáticas y varios grupos de heteroátomos. Estos son solubles en solventes aromáticos como el tolueno pero precipita en cantidades excesivas de solvente alifáticos como n-pentano y n-heptano. Por lo tanto los asfaltenos no son un componente puro sino una mezcla de decenas de miles de diferentes compuestos con distintos tipos de solubilidad. Su composición elemental varía dependiendo de su fuente y su estructura molecular ha sido difícil de determinar.

Sin embargo, a pesar que no se conoce la estructura molecular de los asfaltenos se han propuesto diferentes estructuras moleculares para estos compuestos, algunas de estas son las estructuras de "continente" y "archipiélago".

La estructura de continente es grande, aromática y ramificada por grupos alquilo. Esta estructura hipotética tiene como fórmula $C_{84}H_{100}N_2S_2O$, con una masa molecular de 1276 g/mol. A continuación de muestra esta estructura.

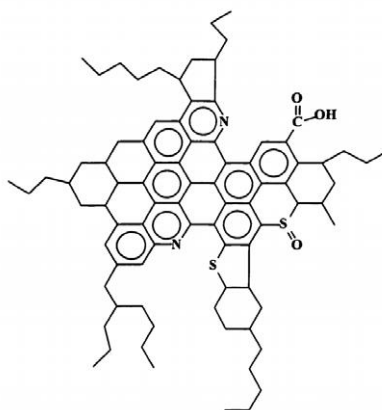


Figura 2.6 Estructura de continente de la molécula de asfalteno [Ortiz, 2009]

La estructura de archipiélago consiste en islas aromáticas pequeñas unidas por puentes de grupos alquilo. La figura 2.7 muestra una ligera variación a la estructura anterior propuesto por Strausz en 1992.

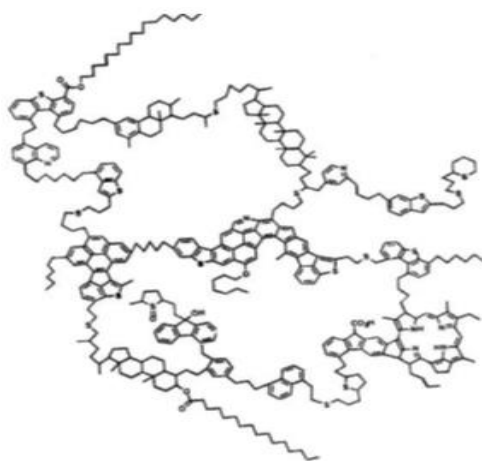


Figura 2.7 Estructura de archipiélago propuesta para el asfalteno [Ortiz, 2009]

La hipotética estructura de archipiélago de la molécula de asfalteno fue propuesta por Murgich en 1999. Su fórmula molecular es $C_{412}H_{509}S_{17}O_9N_7$, con peso molecular de 6239 g/mol.

A pesar que hay debate acerca de cuál estructura es la más representativa del asfalteno, es la estructura de archipiélago la que tiene una mayor aceptación. Sin embargo, vale la pena aclarar que existen otras estructuras identificadas como asfaltenos [Ortiz, 2009].

Para el caso del asfalteno presente en el crudo Maya, la figura 2.8 muestra la estructura propuesta.

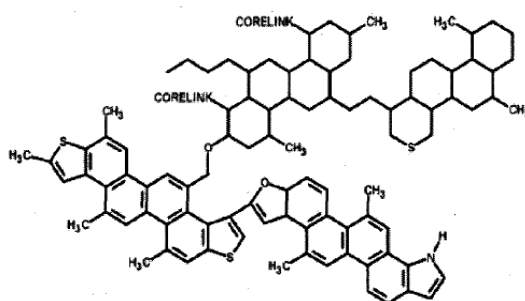


Figura 2.8 Estructura del asfalteno en el crudo Maya [Zacaria, 2009]

Los asfaltenos se estabilizan debido a moléculas de resina y se dispersan en un medio saturado y aromático del crudo. Estas resinas constituyen la parte polar del crudo desfaltado, son similares a los asfalteno pero con menor peso molecular y con menor número de carbonos aromáticos, esto se ilustra en la figura 2.9.

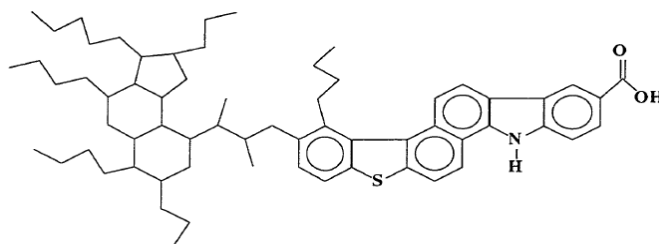


Figura 2.9 Estructura hipotética de una molécula de resina Fórmula molecular: $C_{59}H_{78}NSO_2$. Peso molecular: 865 g/mol. Composición (en peso): 81.9 %C, 9.1 %H, 1.6 %N. 3.7 %S y 3.7 %O [Janice, 1998]

Las resinas tienen una parte hidrofílica y una hidrofóbica, una parte de la molécula contiene los componentes aromáticos y polares mientras que la otra se compone de alifáticos. Por lo tanto, las resinas son capaces de ayudar a solubilizar a los asfaltenos por un lado mientras que por el otro extremo permanece solvatado debido a sus porciones alifáticas.

Esta solubilidad del asfalto en el crudo se debe parcialmente a uniones con puentes de hidrogeno. A continuación, la resina se adsorbe en el núcleo aromático de la molécula del asfalto que se expone al crudo. Esto forma un coloide muy estable. Este proceso se ilustra a continuación en la figura 2.10.

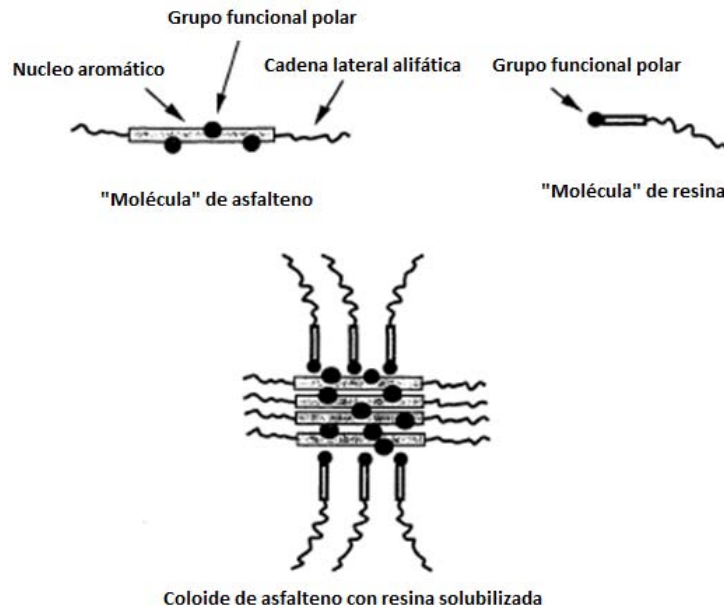


Figura 2.10 Modelo de agregado de asfalto [Janice, 1998].

Cuando la resina es removida de uno de los lados de este coloide, este se puede adsorber en la interfase agua-aceite, formando una emulsión estable. Este mecanismo se ilustra en la figura 2.11.

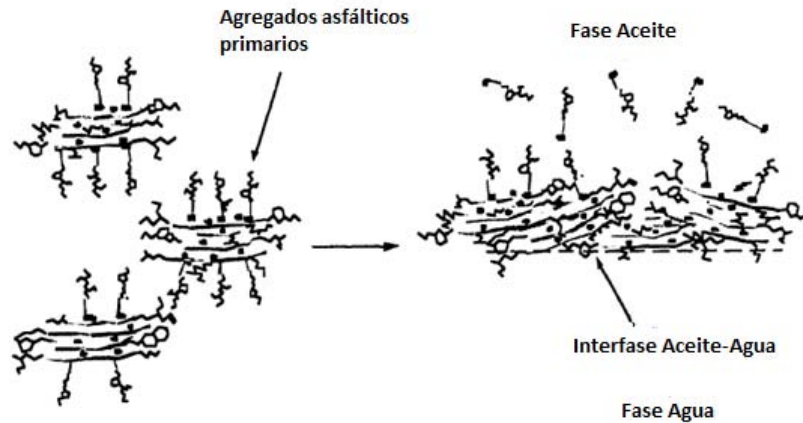


Figura 2.11 Agregados de asfalteno adsorbidos en la interface agua/aceite
[Janice, 1998]

El compuesto formado tiene una parte hidrofóbica que es un esqueleto hidrocarbonado, el cual se alinea con la parte orgánica del crudo, mientras que la parte polar se orienta a la parte hidrofílica, la cual es la parte acuosa. Esta adsorción de agregados de asfalteno en la interfase agua-aceite produce que la tensión superficial se vea disminuida de manera parecida al efecto que producen los desemulsificantes.

Una forma de visualizar la formación de las emulsiones aceite en agua se puede ver a través de la Regla de Bancroft. Esta se ilustra en la figura 2.12. De acuerdo a la imagen se tiene una mezcla de aceite y agua, el límite entre la fase acuosa y el aceite ha sido extendido y se observa que tienen “dedos” de aceite en agua y “dedos” de agua en aceite, esto se observa en la parte (a). Esta situación es inestable. Si los dedos de aceite se rompen, se formará una emulsión aceite en agua y si los dedos de agua se rompen (como en la imagen), se formará una emulsión agua en aceite. A continuación, se da la estabilización de las nuevas gotas formadas (b), para lo cual, debe haber suficiente tiempo para que las moléculas de emulsificante se adsorban en la interfase de las gotas de agua en una cantidad suficiente que pueda impedir la coalescencia inmediata de las gotas.

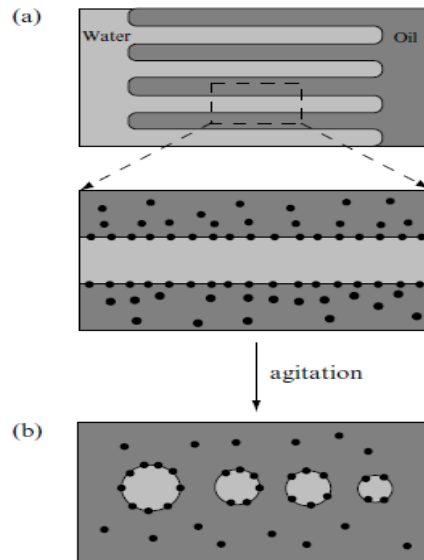


Figura 2.12 Interpretación dinámica de la Regla de Bancroft en la formación de emulsiones agua en aceite [Cosgrove, 2010]

2.3 Estabilidad de emulsiones

Las emulsiones son termodinámicamente inestables debido a que poseen un exceso de energía libre interfacial (debido a una gran área superficial en el sistema), así como al incremento del área de contacto entre dos fases inmiscibles. Esto da como resultado, que exista una tendencia a reducir el área de contacto entre las fases. Sin embargo, el proceso de reducción del área es lento y puede tardar horas, días, o incluso años. Se utiliza la ecuación 2.2 para cuantificar el cambio de energía libre de la superficie de las partículas, gotas y burbujas, para el caso de emulsiones sólidas, líquidas y gaseosas, respectivamente.

$$\Delta G_{12} = \gamma_{12}\Delta A \quad (2.2)$$

ΔG es el cambio de energía libre de las partículas, ΔA el cambio y γ_{12} es tensión interfacial, la cual está definida como el trabajo realizado por el incremento de área interfacial. El incremento de ΔG es favorable para la reducción del área total de las partículas e incremento de su tamaño. Esto es asociado con la disminución de la

presión según la ecuación de Laplace (2.3), al incrementarse el radio de las partículas.

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{12}}{a} \quad (2.3)$$

Donde ΔP es el cambio de presión y a es el radio de las partículas. Como resultado, si hay un mayor grado de solubilidad, la distribución del tamaño de las partículas cambia, las más pequeñas tienden a unirse a las más grandes, incrementando su tamaño.

Las dos principales funciones del agente emulsificante son: permitir la formación de la emulsión y proveer estabilidad a esta emulsión. Esta estabilidad se puede llevar a cabo por diferentes mecanismos, que a continuación se describen.

2.3.1 Efecto Plateau-Marangoni-Gibbs

Este efecto explica como se produce una diferencia o gradiente de magnitud en la tensión superficial durante el estiramiento de la película interfacial, debido a vibraciones mecánicas o inestabilidad térmica. Durante el proceso, la superficie local es extendida. En esta área la tensión superficial es temporalmente mayor que la parte adyacente de la película, causando gradientes de tensión superficial (figura 2.13). Este gradiente de tensión superficial provoca flujo del emulsificante a lo largo de la superficie de las gotas y promueve que estas se alejen entre sí. Dependiendo del tamaño de la superficie y del “área local extendida”, el reequilibrio entre el área extendida y la película adyacente será rápido o lento.

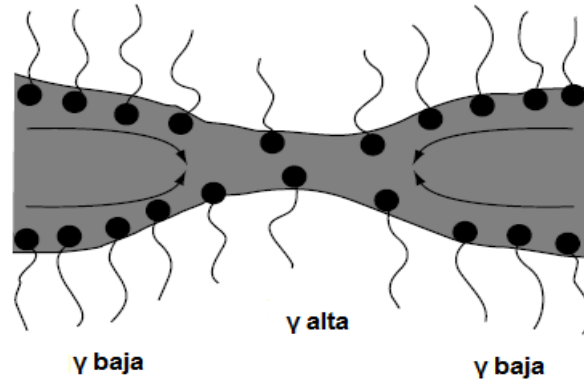


Figura 2.13 Ilustración del mecanismo de elasticidad de una película de espuma
[Holmberg, 2003]

Este mecanismo también es dependiente del espesor de la película y de la velocidad de drenado del fluido (fase continua) entre las partículas. Este mecanismo confiere cierta elasticidad a una película estirada entre dos gotas.

2.3.2 Estabilización de partículas

Las partículas sólidas pueden ser usadas para estabilizar emulsiones. Estas partículas deben ser pequeñas en comparación con las gotas de la emulsión y también deben ser relativamente hidrofóbicas. El mejor efecto es obtenido con partículas que forman ángulos de contacto de 90° con las gotas de aceite. Estas partículas se equilibran cuando sobresalen por igual en las dos fases líquidas, esto se muestra en la figura 2.14.

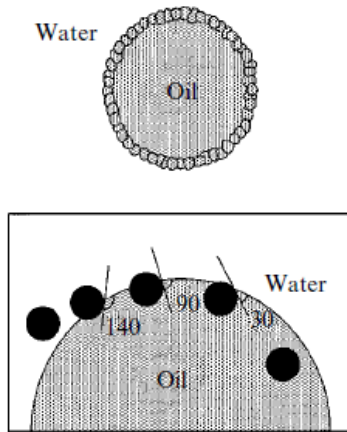


Figura 2.14 Estabilización de una emulsión por pequeñas partículas
[Holmberg, 2003]

2.3.3 Estabilización por cristales líquidos lamelares

Los emulsificantes se pueden empaquetar en multicapas alrededor de las gotas, formando cristales líquidos lamelares. Este tipo de arreglo es estable y puede proveer una larga vida a la emulsión. La formación de cristales líquidos lamelares puede también ser la clave para producir emulsiones con un mínimo de energía requerida, también llamada “emulsificación espontánea”. La figura 2.15 ilustra a los cristales líquidos lamelares en la superficie de una gota de aceite.

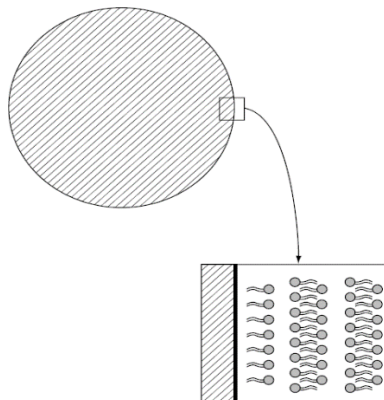


Figura 2.15 Estabilización de una emulsión por un cristal líquido lamelar
[Holmberg, 2003]

2.3.4 Estabilización electrostática

Esta estabilización por tensoactivos aniónicos es muy común. La estabilización electrostática está basada en fuerzas de repulsión que se dan cuando la doble capa eléctrica de dos partículas está sobrepuesta. En la figura 2.16 se muestra la capa o “atmosfera” de iones alrededor de una partícula cargada.

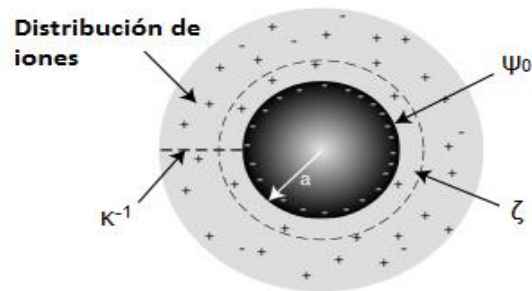


Figura 2.16 Esquema simplificado de la doble capa eléctrica alrededor de una partícula [Cosgrove, 2010]

En la figura 2.16 se muestra ζ , que es el potencial zeta, el cual es un parámetro importante que determina la estabilidad de los coloides en muchos sistemas en solución acuosa. También se observa el potencial electrostático de la superficie de la partícula (ψ_0) y κ^{-1} , que es una medida de la efectividad del espesor de la capa de iones alrededor de la capa. En la figura 2.17 se observa cómo se da superposición de la capa eléctrica de dos partículas.

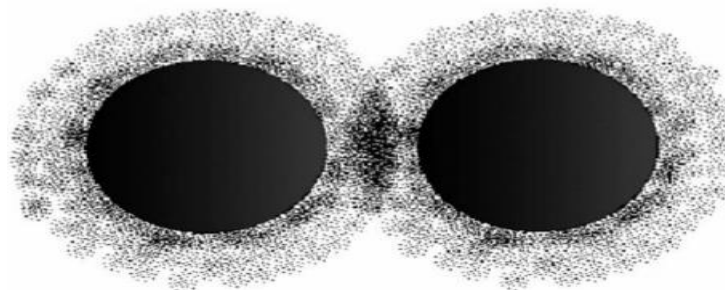


Figura 2.17 Superposición de las dobles capas eléctricas en partículas adyacentes [Cosgrove, 2010]

La diferencia de concentración de iones en la zona traslapada da como resultado que exista una presión que fuerza las partículas a apartarse. Ya que el espesor de la doble capa es función de la concentración de iones, se muestran en la tabla 2.4, valores experimentales de este espesor en función de concentración de un electrolito como NaCl.

Tabla 2.4 Espesor de la doble capa en función de la concentración de un electrolito

Concentración de NaCl (mM)	Espesor de la doble capa (nm)
300	2
10	3
1	10
0.1	30

De los datos anteriores indican que conforme aumenta la concentración también lo hace el espesor de la capa. La repulsión provocada es un importante mecanismo para partículas dispersas en medio acuoso o de moderada polaridad, como el etilenglicol.

Para una emulsión agua en crudo, las fuerzas electrostáticas son suficientes débiles como para ignorarse, ya que la fase continua que es el crudo, posee una constante dieléctrica baja, así como una baja concentración de iones. [Ortiz, 200]

2.3.5 Teoría de DVLO

La teoría DVLO (Derjaguin, Landau, Vervey y Overbeek) establece el balance de fuerzas electrostáticas de repulsión con fuerzas atractivas entre las partículas (tipo van der Waals o dispersión de London), las cuales, están relacionadas con la distancia que hay entre estas partículas. Estas interacciones se pueden representar de forma simple mediante la figura 2.18.

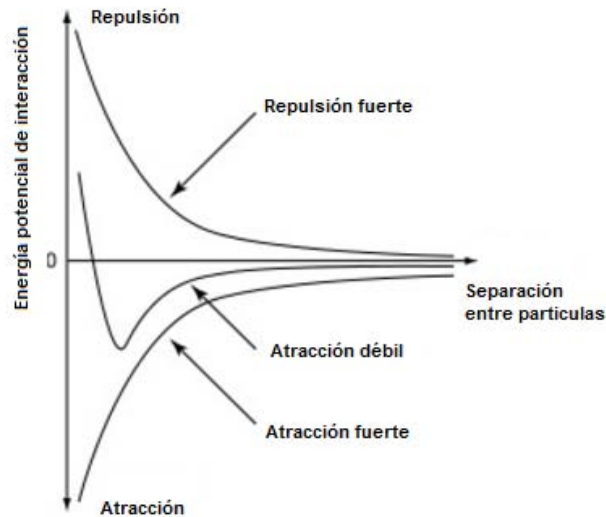


Figura 2.18 Fuerzas de interacción entre dos partículas coloidales
[Cosgrove, 2010]

La figura anterior muestra como se dan las interacciones repulsivas y de atracción y en qué parte del gráfico se encuentran cada una, sin embargo, se puede obtener una curva de la interacción total, producto del balance de las fuerzas, esto se puede ver en la figura 2.19.

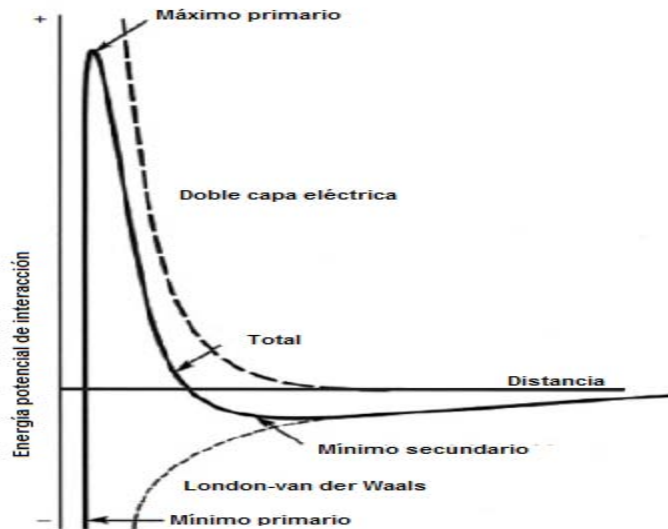


Figura 2.19 Curva total de interacción [Schramm, 2005]

De la figura 2.19, donde la curva total es la continua, se puede saber que, cuando las partículas del coloide se encuentran con una energía de interacción potencial alta y una distancia lejana una de la otra, la emulsión será estable, por el contrario, para que las partículas o gotas se puedan unir tienen que superar una barrera energética, donde se encuentra el máximo primario, para establecerse en el mínimo primario, que es donde se da la coalescencia de las gotas.

2.3.6 Estabilización estérica o barrera estérica

Se refiere a la adsorción y formación de una barrera física de emulsificantes alrededor de las gotas dispersas en la emulsión. Estos tensoactivos son por lo general del tipo no iónicos, los cuales, poseen cadenas largas de polioxietileno y grupos polares. Un factor importante para que se lleve de manera efectiva la estabilidad estérica, es que, la fase continua sea un buen solvente para la cadena del polímero usado como emulsificante. La barrera o capa puede inhibir la atracción entre partículas y provocar emulsiones estables a la agregación y/o coalescencia. Esta barrera también puede promover la formación de películas rígidas que disminuyen su drenado entre las gotas, de modo que, la ruptura de esta película y la coalescencia se evitan. La figura 2.20 ilustran la estabilización

electrostática y estérica proporcionada por tensoactivos aniónicos y no iónicos, respectivamente.

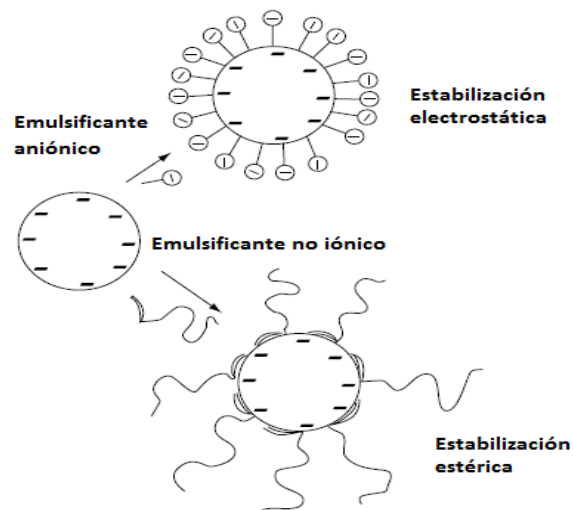


Figura 2.20 Estabilización electrostática y estérica de una emulsión por emulsificantes [Holmberg, 2003]

Para las emulsiones de agua en crudo, esta barrera puede estar hecha de asfaltenos, partículas finas, arcillas, resinas, ácidos nafténicos y cualquier otro emulsificante, añadido o natural. Esto se muestra en la figura 2.21.

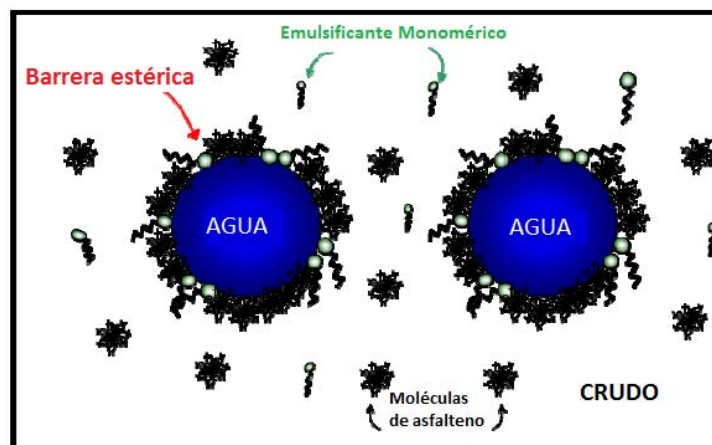


Figura 2.21 Representación esquemática de la estabilización estérica de gotas de agua en una emulsión agua-crudo por asfaltenos y moléculas emulsificantes [Ortiz, 2009]

2.3.7 Mecanismos de estabilización combinados

Las emulsiones a menudo son estabilizadas por más de un mecanismo. En muchos sistemas, las estabilizaciones electrostática y estérica se combinan. Esta combinación es comúnmente llamada “estabilización electrostérica”. La figura 2.22 muestra un ejemplo típico de esta estabilización, por ejemplo; una mezcla de alcohol etoxilado graso y dodecil sulfato de sodio, la cual es una combinación común para estabilizar emulsiones. Otro ejemplo, son las margarinas, las cuales son emulsiones aceite en agua, estas son estabilizadas por tres mecanismos; el uso de fosfolípidos para dar estabilización electrostática, un biopolímero para producir estabilización estérica y cristales grasos para dar estabilización por partículas.

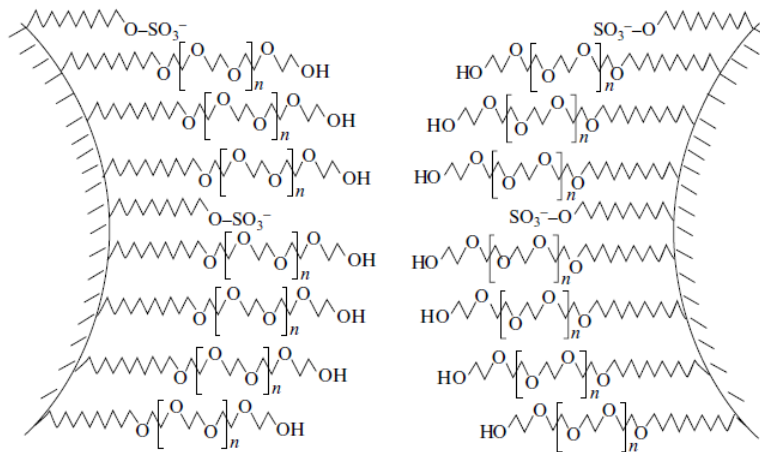


Figura 2.22 Desestabilización de una emulsión agua-aceite por acción de una mezcla de alcohol etoxilado graso y dodecil sulfato de sodio [Holmberg, 2003]

Debido a la adsorción de las moléculas de asfalto en la interfase de las gotas de agua se produce la estabilidad de las emulsiones. Sin embargo, hay otros parámetros de la película interfacial que determinan su estabilidad. Estos se mencionan a continuación.

- *Baja tensión superficial.* Produce una mayor facilidad en la formación y mantenimiento de áreas interfaciales mayores
- *Doble capa eléctrica.* La repulsión reduce la velocidad de agregación y coalescencia

- *Viscosidad superficial*. Retarda la coalescencia
- *Repulsión estérica*. Reduce la velocidad de agregación y coalescencia
- *Pequeñas diferencias de densidad entre las fases*. Reduce la velocidad de cremado y agregación
- *Fuerzas de atracción de dispersión*. Incrementan la velocidad de agregación y coalescencia

2.4 Propiedades interfaciales y de compresibilidad de las películas de asfalteno en emulsiones agua-aceite

Como ya se ha mencionado los asfaltenos producen películas rígidas en las emulsiones agua-aceite. Estas películas de asfalteno crean una barrera alrededor de las gotas de agua que previene la coalescencia y producen emulsiones muy estables. Sin embargo, diversos estudios realizados (Ortiz, 2009) han observado que la capa se puede “contraer” o “arrugar” por efectos de compresión. Este proceso en el que la capa de asfalteno se “contrae”, es evidencia de la formación de una capa alrededor de las gotas de agua, la cual es capaz de resistir deformación de estas gotas. Este proceso denominado “Crumpling” en inglés, se puede observar en la figura 2.23, en la cual, una gota de emulsión de crudo es comprimida con una micropipeta.

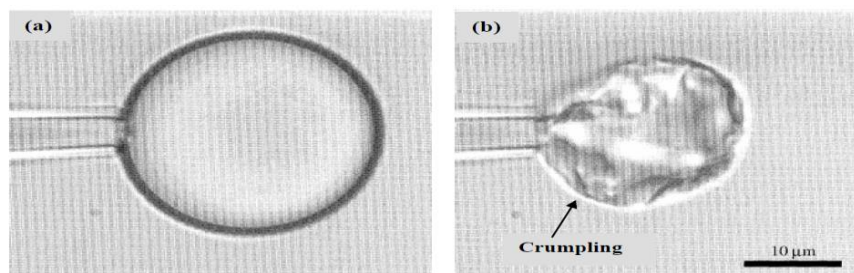


Figura 2.23 Antes (a) y después (b) del proceso de arrugado o compresión de una gota de emulsión agua en crudo [Urrutia, 2006]

La contracción de la capa de asfalteno también puede ser evidencia que la adsorción de asfaltenos en la interfase es irreversible. Esto significa que una vez que el asfalteno se ha adsorbido en la interfase agua-aceite, este no dejará la interfase por medio de compresión de la película. Cuando la película de asfalteno está sometida a una compresión, los agregados de asfalteno son forzados a “empaquetarse” o “cerrarse” y volverse una película más rígida y resistente a la coalescencia. La figura 2.24 muestra físicamente la película de asfalteno después de la compresión.

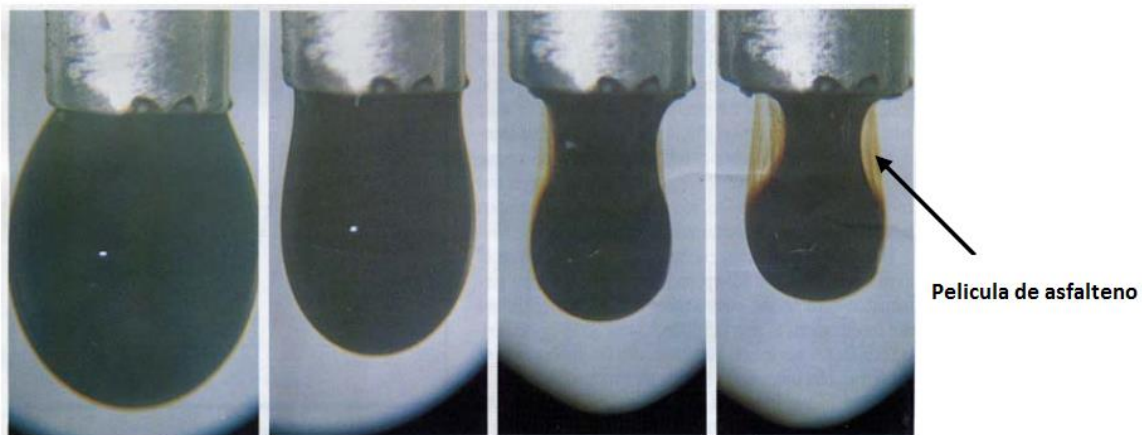


Figura 2.24 Película de asfalteno después de compresión [Urrutia, 2006]

El cambio en las propiedades de la película por efecto de la compresión se puede evaluar por medio de la ecuación 2.4.

$$c_1 = - \left(\frac{d \ln A}{d \pi} \right)_T \quad (2.4)$$

Donde c_1 es la compresibilidad interfacial, dada en m/mN , A es el área interfacial y π es la presión superficial, la cual es definida por la ecuación 2.5

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.5)$$

La ecuación 2.5 expresa diferencia entre la tensión interfacial de la mezcla de agua y aceite (γ_0), sin la presencia de una monocapa adsorbida de asfalteno y la tensión interfacial con una capa adsorbida (γ).

La presión superficial, π , describe el comportamiento de las moléculas activas de asfalteno sobre una superficie, su magnitud depende de dos factores; la cantidad de material adsorbido en la superficie y el área sobre la cual el surfactante es distribuido. Las isothermas de presión superficial (π -A), son representaciones del comportamiento de las fases de una monocapa en dos dimensiones adsorbida irreversiblemente, en la cual, el agente activo permanece en la superficie, incluso, durante la compresión.

Como se muestra en la figura 2.25, el comportamiento de la fase de una película de asfalteno adsorbida irreversiblemente para un rango, desde valores bajos de π a bajas concentración de asfalteno sobre la superficie (distribución similar a un gas), hasta valores altos de π , cuando el área superficial es reducida y las moléculas de asfalteno estas muy “empaquetadas” o “cerradas” (como una distribución sólida). Una fase líquida o similar a la sólida puede observarse conforme la película es comprimida. Si la película es comprimida lo suficiente, una máxima presión superficial es alcanzada provocando un máximo “empaquetamiento” (una mínima área por molécula). Si la capa es comprimida más allá de este punto, esta se deforma o colapsa y la presión superficial se mantiene constante. Este punto es denominado punto de “arrugamiento”. En esta zona la película colapsa debido a que, las fuerzas de confinamiento del asfalteno son muy fuertes en la superficie empaquetada. Lo anterior se puede visualizar en la siguiente figura.

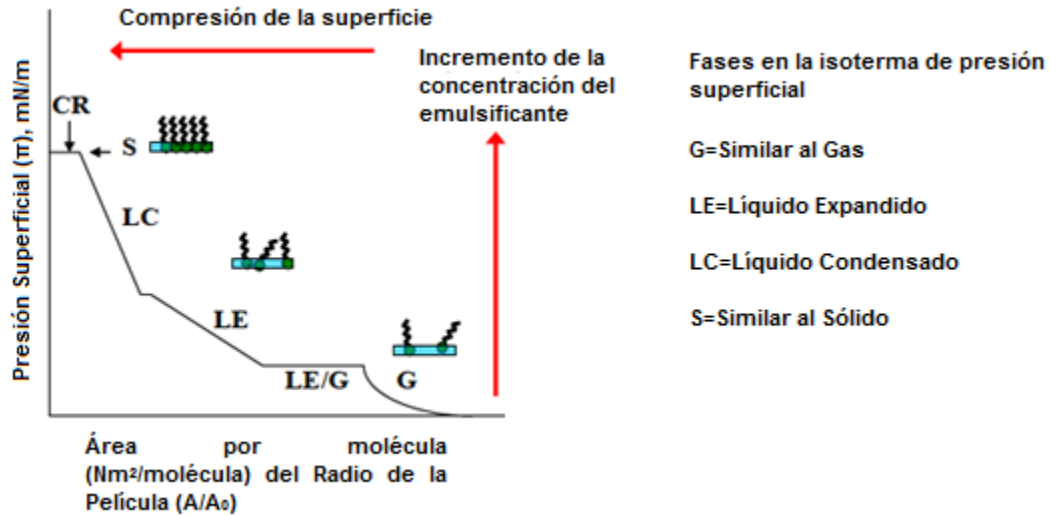


Figura 2.25 Presión superficial contra Área, π -A. Isoterma de la monocapa [Ortiz, 2009]

En la figura anterior, el área superficial es expresada como el radio de la película superficial (FR, por sus siglas en inglés); esto es, el radio entre el área superficial de la película de asfalto cuando es comprimida, A, y el área superficial de la película inicial, A (FR=A/A₀).

Los asfaltenos son adsorbidos irreversiblemente en la interfase, es decir, los asfaltenos no abandonan la superficie cuando la superficie es comprimida. Durante la coalescencia, el área superficial total de las gotas es reducida. Conforme la coalescencia progresa, la película de asfalto es comprimida, la compresibilidad de la película (c_1) decrece y ahí es más resistente a la coalescencia. Una vez el punto de “arrugamiento” es alcanzado, la coalescencia aparentemente se detiene y la película se vuelve incompresible. En este punto, se obtiene una emulsión muy estable.

Lo anterior indica que la coalescencia de las gotas de agua en emulsiones estabilizadas por asfalto, dependen en gran medida de la compresibilidad de la película interfacial de asfalto.

2.5 Propiedades de la película de asfalteno

Las propiedades de la película de asfalteno, tales como: compresibilidad, envejecimiento, elasticidad y tensión superficial. Están gobernadas o dependen directamente de diversos factores, tales como: temperatura, envejecimiento de la película, química del solvente, concentración de asfaltenos, la presencia de otros componentes activos en el crudo (resinas y ácidos nafténicos). Algunos de estos factores pueden incrementar la estabilidad de la emulsión por el incremento de la rigidez de la película o la cohesión de los asfaltenos en la interfase crudo-agua. Por ejemplo, el envejecimiento o la “edad” de la emulsión incrementa su estabilidad, ya que, su compresibilidad es menor. También la adición de un disolvente pobre (como heptano) incrementa la estabilidad de la emulsión, esto provoca que sea más difícil retirar al asfalteno de la interfase. Por otro lado, una baja concentración de asfaltenos provoca una emulsión menos estable, ya que, resulta insuficiente para estabilizar la interfase.

2.6 Análisis de la forma de la gota

La forma que tiene una gota está determinada por el balance por las fuerzas interfaciales y gravitacionales. La tensión interfacial tiende a darle una forma esférica a las gotas, mientras que, la gravedad las alarga o elonga. Para el estudio de gotas de emulsión esféricas se utiliza la ecuación de Young-Laplace, en su forma más simple. Esta ecuación describe las propiedades de una gota esférica, la cual es formada en la ausencia de campos magnéticos, eléctricos y gravitacionales.

$$\Delta P = \gamma_{ow} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.6)$$

La ecuación de Young-Laplace, establece la relación entre la presión interfacial o presión de Laplace (ΔP), en la interfase del aceite y agua. La tensión interfacial (γ_{ow}), así como r_1 y r_2 , que son los radios de las curvaturas de la superficie. En la figura 2.26 se muestra un esquema del interior de una gota de agua presente en

una emulsión, así como, las fuerzas que actúan entre las partículas, las cuales son del tipo Van Der Waals.

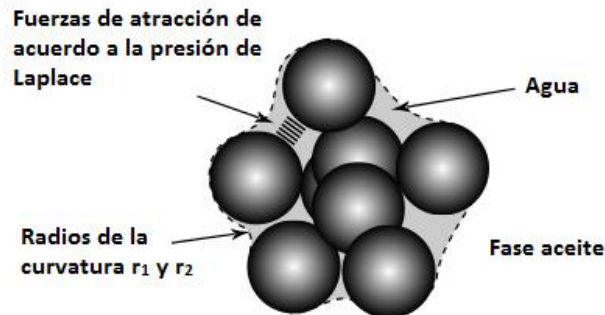


Figura 2.26 Esquema que muestra los puentes acuosos y las fuerzas de interacción en un agregado hidratado [Cosgrove, 2010]

2.7 Rompimiento de emulsiones

Las emulsiones son termodinámicamente inestables, sin embargo, su proceso de separación es muy lento, este puede durar meses o años. Por esta razón, el proceso de separación debe ser acelerado. Sin embargo, el rompimiento de las emulsiones es un desafío para la industria petrolera, debido principalmente a varios factores, entre ellos; la diferencia en composición, origen y el tipo de tratamiento a utilizar en el petróleo crudo. Los mecanismos o métodos de rompimiento de emulsiones se mencionan a continuación.

2.8 Mecanismos de desestabilización de emulsiones

Existen cuatro métodos o mecanismos principales para romper emulsiones, o en otras palabras, separar en dos fases inmiscibles.

- Cremado y Sedimentación
- Maduración de Oswald
- Floculación/Agregación

- Coalescencia

Cada uno de estos métodos de desestabilización de emulsiones, se describen a continuación.

2.8.1 Floculación o Agregación

La floculación ocurre cuando las gotas se juntan, pero no hay una ruptura de su película interfacial, por lo cual, permanecen separadas por la delgada película, esto se puede ver en la figura 2.27a. También se puede presentar la floculación con puentes entre las partículas, por ejemplo; al añadir un polímero con cadena a un sistema con una baja concentración, esta cadena mantiene unidas a las partículas o gotas, esto se puede ver en la figura 2.27b.

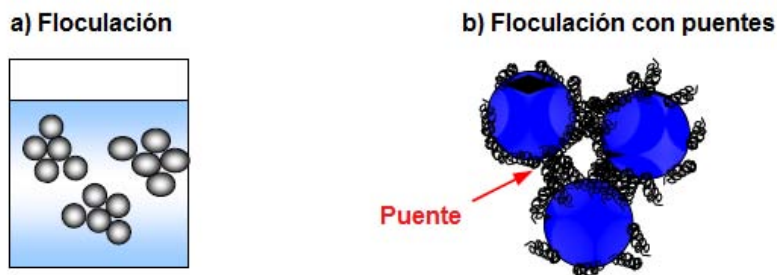


Figura 2.27 Representación de la floculación o agregación [Ortiz, 2009]

A mayores concentraciones de polímeros se puede llevar a cabo la floculación de agotamiento, en la cual, las moléculas libres de polímero que rodean a las gotas son excluidas. Esto ocasiona que, se produzcan fuerzas debido a la presión en toda la superficie de las gotas, excepto, en la zona donde se aproximan una a la otra, como consecuencia, existe una fuerza de atracción entre las dos partículas. La floculación no es una causa directa de la separación de fases pero acelera el cremado y atrae a las gotas entre sí.

Como se observa en la figura 2.27, la floculación es el agregado de gotas que al unirse no cambian el tamaño de la gota original. La floculación puede ser fuerte o débil, dependiendo de las fuerzas de atracción y repulsión entre las gotas,

mientras mayor sean las fuerzas de atracción más fuerte será. Este proceso es parcialmente reversible.

La atracción entre las gotas se debe a fuerzas de tipo Van der Waals, mientras que las repulsivas son electrostáticas y estéricas. A continuación, en la figura 2.28 se muestran las interacciones de energía entre las gotas de la emulsión, así como la correspondencia de interacciones de energía que hace a las emulsiones estables e inestables.

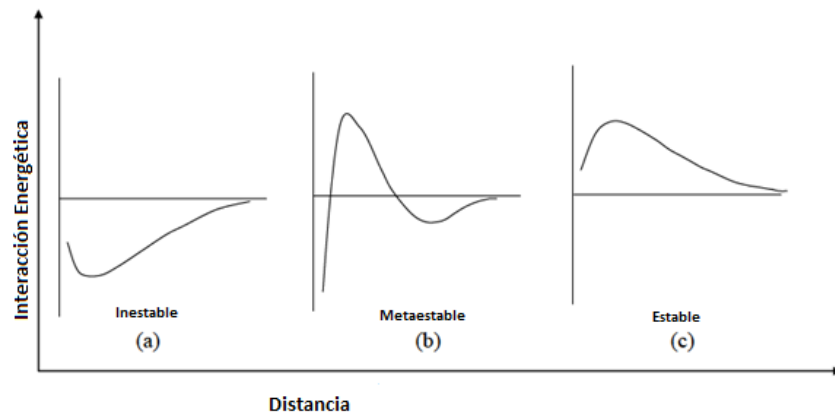


Figura 2.28 Curvas de energía potencial en la interacción de dos partículas coloidales [Lal, 2010]

Si la figura 2.28 se analiza por casos se tiene que:

- (a) En este caso la atracción es mayor que la repulsión, debido a que las fuerzas de Van der Waals son mayores a las electrostáticas y estéricas en todos los valores de la distancia por lo tanto las gotas tienden a residir en donde tienen un mínimo de energía
- (b) En este caso tanto la atracción como la repulsión son comparables en magnitud, esta condición se conoce como floculación. Estos sistemas se consideran metaestables ya que las gotas se encuentran en el mínimo secundario en lugar del mínimo de energía global.
- (c) En este caso la atracción es menor que la repulsión, la interacción es positiva para todas las medidas de longitud entre las gotas, esta repulsión

impide que las gotas se acerquen entre sí, haciendo una emulsión muy estable.

De lo anterior se deduce que el primer caso es el más favorable en el proceso de coalescencia de las gotas de la emulsión, ya que es donde la emulsión es inestable. Sin embargo, es en el caso b donde se produce la floculación, ya que las fuerzas atractivas son débiles y los flóculos se pueden separar por agitación. Además, si la barrera de energía no es tan alta las gotas pueden pasar al mínimo primario donde la coalescencia puede ocurrir [Andrade, 2009].

2.8.2 Sedimentación y cremado

El cremado significa el ascenso de las gotas de aceite en una emulsión aceite en agua, debido a la diferencia de densidades entre las fases, esto se ve en la figura 2.29a. En la emulsión agua en aceite, las gotas de agua sedimentan en el fondo y este proceso es llamado sedimentación, esto se muestra en la figura 2.29b.

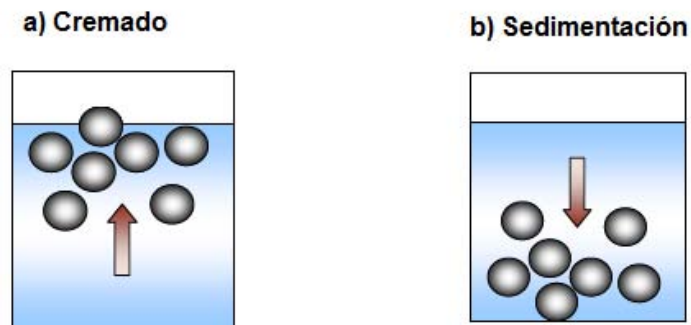


Figura 2.29 Representación de los procesos de cremado y sedimentación [Ortiz, 2009]

El cremado y la sedimentación no son causas directas para la separación de las fases, pero actúan de manera importante en el acercamiento de las gotas entre sí.

La sedimentación o cremado pueden ocurrir independientemente de la interacción gota-gota, además de que el tamaño de estas gotas en la emulsión no cambia. Estos procesos usualmente ocurren por la influencia de fuerzas externas como la

gravitacional y centrífuga que actúan en la diferencia de densidades que hay entre la fase continua y dispersa.

El proceso de sedimentación de las gotas de agua se puede describir mediante la ley de Stokes:

$$V_s = \frac{2 g r_g^2 (\rho_w - \rho_0)}{9 \mu_0} \quad (2.7)$$

Donde:

V_s = velocidad relativa del agua cayendo a través del aceite, [m/s²]

g = aceleración gravitacional, [m/s²]

r_g = radio de las gotas de agua, [m]

ρ_w = densidad del agua. [kg/cm³]

ρ_0 = densidad del crudo, [kg/cm³]

μ_0 = viscosidad dinámica del crudo, [kg/m s]

*Esta ecuación solo es válida considerando gotas esféricas a dilución infinita

2.8.3 Maduración de Oswald

La maduración de Oswald se da como resultado de la difusión molecular ocasionada por la diferencia de concentración. La concentración superficial es más alta en las gotas más pequeñas, debido a que su presión de Laplace es de mayor magnitud. Por lo tanto, el material contenido en las gotas pequeñas se difunde a través de la fase continua hacia las gotas más grandes. Esto se puede ver en la figura 2.30. Este fenómeno produce un incremento general en el tamaño de las gotas de la emulsión.

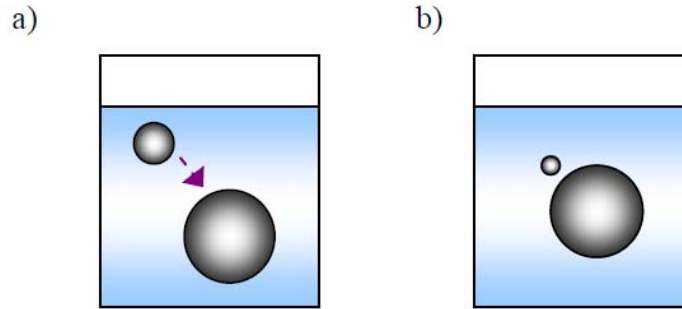


Figura 2.30 Representación de la maduración de Oswald [Ortiz, 2009]

Este mecanismo es asociado con la existencia de una diferencia en la presión (ΔP) a través de la curva de la interfase líquido-líquido (radio de la curvatura r y tensión interfacial γ), esta relación está dada por la ecuación de Laplace, la cual ya se había mencionado anteriormente, con otra forma.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.8)$$

Esta ecuación indica que al ser menor el radio de las gotas pequeñas, su ΔP es mayor en comparación con las gotas grandes. Esto implica también que, el potencial químico (μ) de las moléculas que forman las gotas sea mayor en las gotas pequeñas. Es esta diferencia en el potencial químico ($\Delta\mu_1$), derivada de la diferencia en la presión de Laplace de las gotas de diferente tamaño, la que promueve la migración de moléculas de las gotas pequeñas, a través de la fase continua acuosa, a las gotas de mayor tamaño, de este modo, se reduce la energía libre total del sistema.

La maduración de Oswald puede ocurrir tanto para emulsiones agua-aceite y aceite-agua, pero su mecanismo puede mejorar por los siguientes factores:

- La distribución de tamaños de las gotas se vuelve más amplia (emulsiones monodispersas que no exhibirán maduración de Oswald)
- La solubilidad en la fase continua de las moléculas, que componen las gotas se incrementará; esto mejorará la velocidad de transferencia entre las gotas. De hecho, se ha observado que la presencia de emulsificantes

(arriba de su concentración micelar crítica) mejora también la velocidad de transferencia, esto es debido a que, las moléculas de las gotas serán solubilizadas en las micelas, incrementando de manera general su concentración efectiva en la fase continua.

2.8.4 Coalescencia

En la coalescencia, dos gotitas individuales (o más partículas pequeñas) se combinan y forman una gota más grande. Durante la coalescencia, dos gotas se aproximan una a la otra (Figura 2.31a) debido a la convección del cremado. A medida que se acercan, su superficie se puede deformar y crear superficies planas entre las dos gotas. Al mismo tiempo, el líquido entre las dos gotas empieza a drenar, permitiendo que las gotas se acerquen aún más (Figura 2.31b). Durante el drenado, el material superficial se propaga o difunde y se forma una brecha en la superficie, la cual tiene menor material interfacial. Los puentes entre las gotas se pueden formar en las brechas o huecos (Figura 2.31c) y la fusión de las dos gotas ocurre (Figura 2.31d).

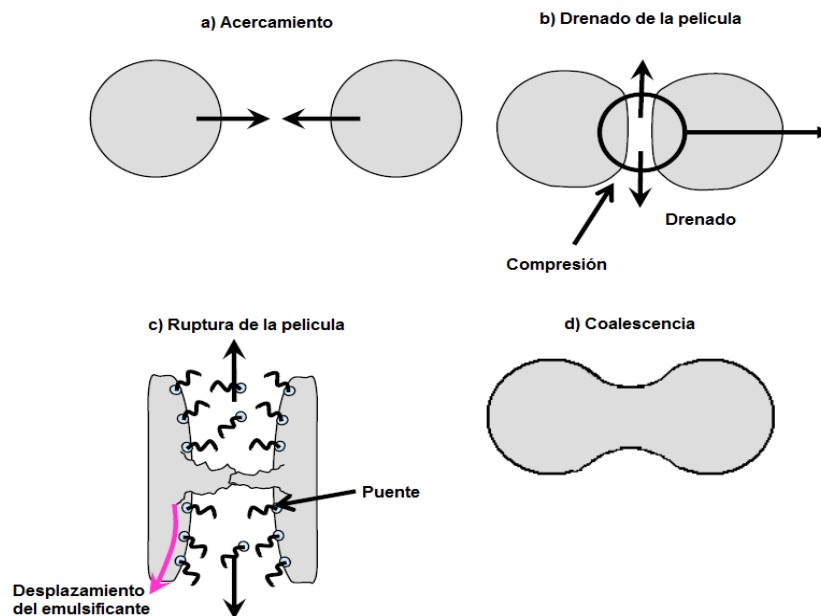


Figura 2.31 Mecanismo de la coalescencia [Urrutia, 2006]

Un factor importante en la coalescencia es que, el área superficial total es reducida o comprimida cuando una partícula o gota grande es formada a partir de algunas más pequeñas. Con el fin de alcanzar la coalescencia de las gotas de agua en la emulsión agua en aceite, el material estabilizador en la interfase, como asfaltenos, solidos, resinas, ceras y emulsificantes naturales, deben ser desplazados o removidos para hacer la película más débil y que la coalescencia ocurra.

La coalescencia es un proceso irreversible, dando como resultado la disminución de la cantidad de gotas que finalmente lleva a la separación de las fases. La efectividad de la separación depende en gran medida de las propiedades en la superficie de las gotas [Lal, 2010].

La desestabilización de las emulsiones agua-aceite, es el proceso en el que esta se separa en sus dos fases componentes. Como ya se ha mencionado, esta desestabilización se puede dar por: floculación, sedimentación o cremado, maduración de Oswald y coalescencia, aunque estos procesos se pueden llevar simultáneamente, usualmente ocurre la coalescencia como resultado de la floculación y sedimentación [Andrade, 2009]. Estos mecanismos de desestabilización (a excepción de la maduración de Oswald) se pueden ver en la figura 2.32.

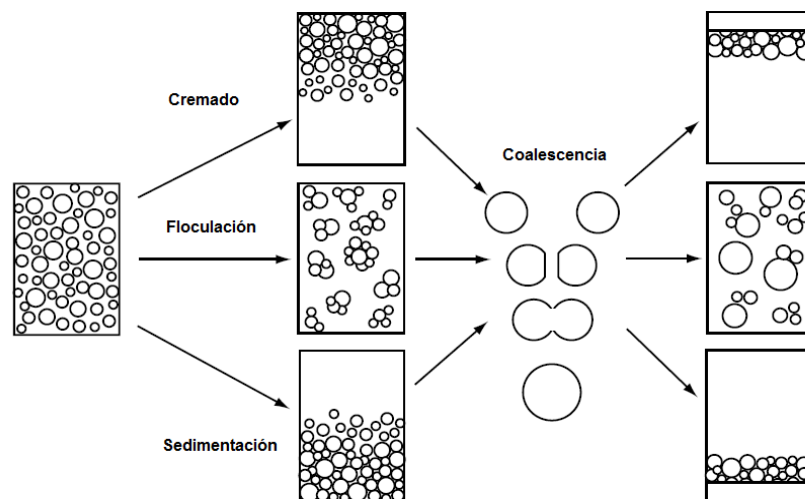


Figura 2.32 Mecanismo de desestabilización de emulsiones [Holmberg, 2003]

En la figura 2.32 se observa que las gotas se unen aumentando su tamaño, lo que acelera la sedimentación, la cual facilita la separación de fases. También se puede apreciar que el proceso puede ocurrir simultáneamente.

2.8.5 Inversión de fase

La inversión de fase, como su nombre lo implica, provoca que a partir de una emulsión agua en aceite se forme un aceite en agua y viceversa. A continuación, se mencionan las dos formas principales que inducen la inversión de fase.

- Por un cambio relativamente grande de la fracción de volumen de los dos componentes. Si, por ejemplo, si a una emulsión aceite en agua se le añade una cantidad suficientemente alta de aceite, se podría provocar la inversión de fase a un sistema agua en aceite. Este cambio podría ser monitoreado mediante la conductividad eléctrica de la emulsión: con una fase continua de aceite tendrá una conductividad eléctrica menor que con una fase acuosa continua. Este tipo de inversión de fase es comúnmente llamado “catastrófica”.
- Una alternativa, y mucho más común, para invertir la fase de una emulsión es cambiar el valor del parámetro de empaquetamiento (p) en la emulsión. Así, el cambio de una emulsión aceite en agua a un agua en aceite, necesita inducir un cambio en p . Este proceso de inversión de fase es llamado “transicional”. El cambio en la magnitud de p se debe a que es sensible a los cambios en términos termodinámicos, tales como; temperatura, concentraciones de sal o composición de emulsificantes. En general, las emulsiones estabilizadas con emulsificantes no iónicos son las que pueden alcanzar una inversión de fase transicional más fácilmente. La forma en que se da esta transición de forma simplificada se puede ver en la figura 2.33.

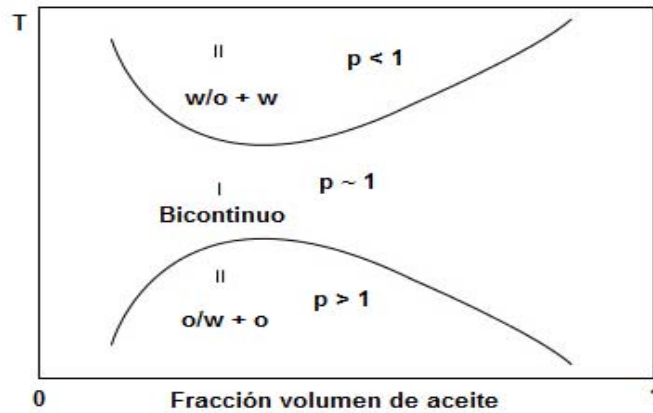


Figura 2.33 Diagrama de fases simplificado de la fracción volumen de aceite vs Temperatura, para un sistema Aceite (o), Agua (w) y un emulsificante no iónico, con concentración constante. Los números romanos indican el número de fases coexistentes en esa parte del diagrama [Cosgrove, 2010]

La figura 2.33 muestra el equilibrio, temperatura (T)-fracción volumen de aceite en un diagrama de fases, para un sistema aceite + agua + emulsificante no iónico. El emulsificante está a concentración constante y no es especificada. Para un valor intermedio de la fracción volumen del aceite y una baja temperatura, se puede ver una microemulsión aceite en agua coexistiendo con un exceso de aceite ($p > 1$). Por el contrario, a temperaturas altas, se puede ver una emulsión agua en aceite, la cual coexiste con agua en exceso ($p < 1$). Sobre un pequeño rango de temperatura intermedia existe una fase en la que hay fase bicontinua ($p \sim 1$), esto indica la presencia de una sola microemulsión. Se podría predecir que si el sistema (con una fracción volumen = 0.5) fue emulsificado a una baja temperatura se formaría una microemulsión aceite en agua, mientras que a temperatura altas se formaría una microemulsión agua en aceite. Por lo tanto, si se toma una microemulsión aceite en agua con una baja temperatura y se calienta lo suficiente, la emulsión pasaría a ser un agua en aceite. La región intermedia de temperatura, donde solamente se forma una microemulsión, es conocida como “región de inversión de fase” (PIR, por sus siglas en inglés). Comúnmente, en la práctica, para la correspondiente macroemulsión, la inversión de fase ocurre más

rápidamente a cierta temperatura, esta también es llamada “Temperatura de Inversión de Fase” (PIT, por sus siglas en inglés), la cual debe situarse entre la PIR.

2.9 Métodos para el rompimiento de emulsiones agua en aceite

En la separación de fases a nivel industrial se requiere de tratamientos externos que incrementan su eficiencia. Estos métodos pueden ser: químicos, térmicos, mecánicos, eléctricos y de dilución. A continuación, se describen cada uno de ellos.

2.9.1 Tratamiento químico

Este tratamiento requiere la adición de un desemulsificante. Los desemulsificantes son tensoactivos que tienen la capacidad de desestabilizar las emulsiones agua en crudo. Promueven la floculación y la coalescencia de las gotas de agua para separarlas del aceite. El rendimiento de los desemulsificantes está condicionado por diversos factores: tipo de crudo, viscosidad del crudo, presencia de sólidos y tamaño de las gotas de la fase acuosa.

Se ha observado que los desemulsificantes tienen la capacidad de desestabilizar las emulsiones aceite en agua debido a que pueden orientarse en la interfase y reemplazar la película de asfalteno. También se asume que pueden romper la película interfacial. En general, los desemulsificantes modifican las propiedades reológicas que le confieren rigidez a la película de asfalteno.

También se ha observado en otros estudios, que independientemente del desemulsificante utilizado, se puede mejorar su eficiencia si la elasticidad interfacial es baja, esto significa que la película interfacial tiene una mayor compresibilidad. Por otro lado, la reducción en la presión superficial está relacionada con un buen rendimiento del desemulsificante utilizado, lo que indica que, la estabilidad de las emulsiones aumenta si lo hace también su presión

superficial, por lo que se considera que el buen desempeño de un desémulsificante depende en gran parte de un alto coeficiente de reparto o partición y una alta actividad superficial. El coeficiente de reparto indica la concentración de emulsificantes en la emulsión, por lo tanto mide la solubilidad del desémulsificante en las fases compuestas por el agua y el aceite. Este coeficiente se representa mediante la siguiente ecuación. Para una emulsión agua en aceite el coeficiente de reparto está dado por la siguiente ecuación.

$$k_{WO} = \frac{C_W}{C_O} \quad (2.9)$$

Donde C_O la concentración del desémulsificante en el aceite y C_W es la concentración del desémulsificante en el agua. Un valor alto en el coeficiente de reparto indica que, la solubilidad y concentración en el agua es mayor, lo que es conveniente para efectos de desestabilizar la emulsión.

Otros factores como el pH y la temperatura pueden influir en el rendimiento del desémulsificante. Al incrementar la temperatura se reduce la estabilidad de la emulsión, así que una emulsión se puede romper con una menor dosis de desémulsificante. Para emulsiones de petróleo se ha observado que las emulsiones O/W se producen en medios básicos, mientras que las emulsiones W/O se forman en medios ácidos. A valores de pH extremos, la adición de ácidos o bases llevan al pH a un valor neutro, donde se observa una ruptura máxima de la emulsión y por lo tanto se reduce la cantidad de desémulsificante necesario [Lal, 2010].

2.4.2 Tratamiento térmico

Estos métodos han demostrado ser muy benéficos en la separación de agua y aceite, aunque su eficacia depende de cada tipo de crudo. La adición de calor reduce la viscosidad y densidad del aceite, también aumenta la velocidad de sedimentación y creaming. El calentamiento debilita la película interfacial entre el aceite y el agua, lo que conduce a la coalescencia. Sin embargo, un calentamiento

excesivo puede provocar la pérdida de componentes ligeros del petróleo crudo, modificando su densidad y afectando principalmente la sedimentación por gravedad.

2.9.3 Tratamiento mecánico

Se trata de colocar obstáculos mecánicos en el flujo de las gotas de la emulsión, esto logra incrementar las colisiones entre ellas, lo que las hace coalescer más rápidamente por cremado o sedimentación. Se utilizan comúnmente: rejillas, deflectores, camas fibrosas y membranas.

Los ultrasonidos también han demostrado ser muy eficaces en la desemulsificación de emulsiones de petróleo, sin embargo, este método está en su etapa inicial y todavía no alcanza un nivel comercial. Otro método es la centrifugación a alta velocidad que podría ser aplicando en la industria petrolera.

2.9.4 Tratamiento de dilución

Este método consiste en cambiar las propiedades físicas de una emulsión por la adición de un diluyente o agua que reduce la viscosidad de la fase continua y contribuye a la coalescencia. El diluyente también afecta la estabilidad de la emulsión, ya que promueve la solubilización del material que forma la película interfacial, en este caso los asfaltenos principalmente, Algunos disolventes orgánicos pueden disolver el emulsificantes que se encuentra en la interfase, adelgazando la película y haciendo más fácil el proceso de coalescencia de las gotas de agua. Por ejemplo, se ha observado que la adición de tolueno después de la emulsificación produce películas más débiles o delgadas. En algunos experimentos ha arrojado un 30% más de agua libre [Ortiz, 2009]. Por otra parte, si el disolvente disminuye la solubilidad de la materia presente en la interfase, la emulsión se puede volver más estable. Por ejemplo, la adición de heptano después de la emulsificación produce emulsiones más estables. La dilución

también afecta a los sólidos dispersos y puede conducir a emulsiones más o menos estables, dependiendo de la concentración y adsorción de los sólidos.

2.9.5 Tratamiento eléctrico

Los tratamientos mencionados anteriormente que promueven la separación de agua en las emulsiones de petróleo no son suficientes para lograr una velocidad de separación adecuada para el proceso tecnológico que se realiza en las refinerías, por lo que se efectúa una etapa de electrodeshidratación, aplicando un campo eléctrico con el propósito de aumentar la velocidad de separación de la fase acuosa. Es por ello que la aplicación de un campo eléctrico es un buen procedimiento para la separación de las fases agua-aceite. En las emulsiones agua-aceite, las gotas de agua de menor tamaño presentes en el crudo que no han sido separadas por el efecto de otros métodos, se someterán a la acción de un campo eléctrico, en el cual las gotas de agua conteniendo las sales disueltas e ionizadas y por la acción de este campo eléctrico (puede ser alterno o directo), experimentan una orientación con respecto al campo recibiendo una fuerte sacudida o vibración en el caso del campo alterno u orientación y alargamiento en el campo eléctrico directo, cambiando su forma de esférica a ovalada, disminuyendo de esta forma la tensión superficial, llegando a producir la ruptura de la gota y la unión con otra [Moro, 2006]. El efecto del campo eléctrico sobre la emulsión se puede representar como se muestra en las figuras 2.34 y 2.35.

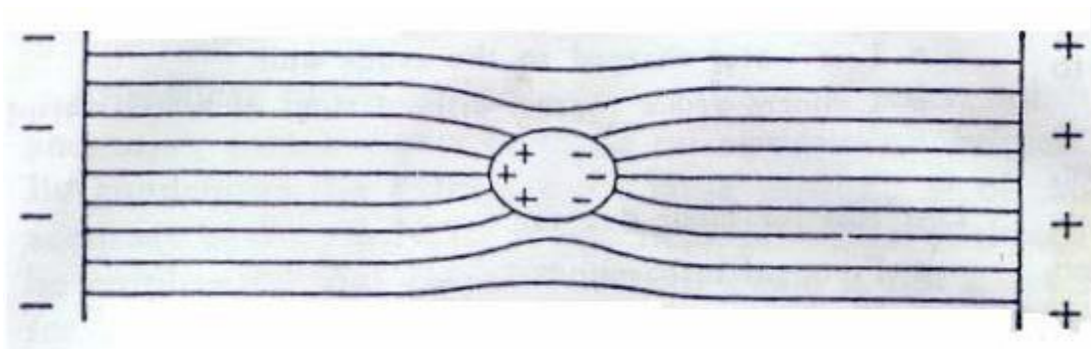


Figura 2.34 Esquema del dipolo inducido en una gota de agua por acción del campo eléctrico [Moro, 2006]

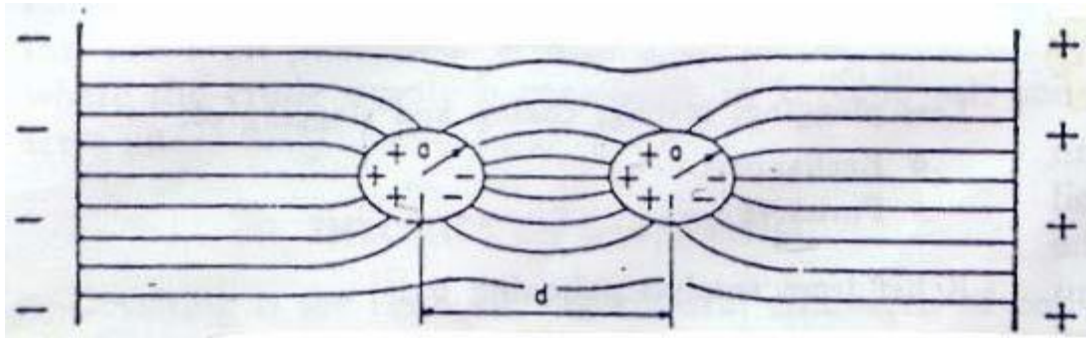


Figura 2.35 Esquema de la atracción de dos gotas por la acción del campo eléctrico [Moro, 2006]

La colisión y unión de las gotas es el resultado de la atracción bipolar e instantánea por la acción del campo eléctrico, llegando a adquirir un volumen que las haga capaz de precipitarse y decantarse al fondo de su recipiente. Ambas gotas son alineadas por el campo eléctrico a causa de la proximidad de los extremos adyacentes, de polaridad contraria, los que son atraídos uno a otro con una fuerza de atracción.

Mientras la gota sea de mayor tamaño y este más próxima a otra, la fuerza entre ellas será mayor, produciendo que la película estabilizadora sea comprimida entre las gotas y que se efectúe la unión entre ellas. Este proceso es conocido como electrocoalescencia. Se puede lograr la electrocoalescencia para romper las emulsiones agua/aceite, en equipos diseñados para este fin, mediante la generación de fuertes campos eléctricos a través de electrodos horizontales conectados a un transformador eléctrico. Los equipos en las refinerías que se encargan de esta parte son los desaladores electrostáticos.

El mecanismo que explica la electrocoalescencia se basa en fuerzas que aparecen entre las gotas como resultado de la inducción de dipolos, tanto por la acción de un campo eléctrico de corriente directa o alterna.

La coalescencia es promovida por:

- Agitación de las gotas cuando la corriente es alterna (modificación permanente en los potenciales y por lo tanto, en la orientación de las gotas)

- La fuerza de atracción en las gotas. Este es el principio de la electrocoalescencia
- La relación de agua de lavado al crudo: a mayor cantidad de agua es mayor probabilidad de que las gotas se junten, debido a que aumenta su interacción

Por lo anterior se puede afirmar que las interacciones entre las gotas de agua en las emulsiones de agua/aceite, crecen al aumentar la intensidad del campo eléctrico.

También se puede afirmar, que es importante que el campo eléctrico no sea muy intenso, ya que puede producirse la ruptura de las gotas, esto se conoce como dispersión eléctrica. Este fenómeno no deseado provoca la ruptura de las gotas al alcanzar un valor llamado voltaje crítico de ruptura [Moro, 2006].

Una vez que se han descrito las características de los métodos de separación de las emulsiones agua/aceite, se procede a describir cómo se lleva a cabo la separación de manera usual en una refinería, en la cual como se ha mencionado anteriormente, el equipo utilizado para este proceso es el desalador electrostático.

2.10 El desalador electrostático de crudo

El desalador en una planta de destilación de crudo es una sección crítica. Su propósito es remover la sal y el agua del crudo mediante el uso de fuerzas electrostáticas y permitiéndole al crudo tener un tiempo de residencia para su separación, así como evitar que estas sales ingresen a los equipos de proceso. Sin embargo, si se tienen fallas en el funcionamiento del desalador se obtienen los problemas ya descritos anteriormente como corrosión, taponamiento, incrustaciones, formación de coque y escoria, envenenamiento de catalizadores y otros efectos perjudiciales en el correcto funcionamiento de la refinería.

Antes de desalar el crudo, este se somete a un proceso de deshidratación, en donde se busca reducir su contenido de agua emulsionada y libre a un valor usual de 3%.

Debido a que la sal se encuentra disuelta en el agua que esta emulsionada en el crudo, el proceso de deshidratación (remoción de agua) puede ser equiparado al proceso de desalado [Fetter, 2004]. Por lo tanto, una eficiente deshidratación es esencial para obtener un alto nivel de desalado. La eficiencia de deshidratación, para el desalado en una etapa, se define de la siguiente manera:

$$\text{Deshid}(\%) = \left(1 - \frac{W_1 - W_2}{W_1}\right) \times 100 \quad (2.10)$$

Donde: W_1 = agua de entrada al desalador electrostático

W_2 = agua que sale en la corriente de crudo desalado

En el proceso de desalado se lleva a cabo por la acción de la desemulsificación por agua de lavado o dilución.

De igual manera, la eficiencia de desalado se define como:

$$\text{Desal}(\%) = \left(1 - \frac{S_1 - S_2}{S_1}\right) \times 100 \quad (2.11)$$

Donde: S_1 = sal que entra al desalador electrostático

S_2 = sal que sale en la corriente de crudo desalado

Resulta más sencillo medir la eficiencia de deshidratación que de desalado, por lo que se consideran equivalentes, sin embargo, vale la pena aclarar que la eficiencia de desalado es ligeramente menor a la de deshidratado ya que no todas las sales se encuentran en la fase acuosa, estas se dice que están revestidas en crudo. Por lo tanto, el desalador está diseñado para remover la mayor cantidad de agua posible [Fetter, 2004].

El desalado puede llevarse a cabo en una o dos etapas, según sea el requerimiento de remoción de sales y sólidos. En la siguiente tabla se muestra la

eficiencia de un desalador común usado en la remoción de agua, sales y sólidos para el caso de un crudo pesado [Gutzeit, 2008].

Tabla 2.5 Valores de rendimiento típicos para desaladores de crudos pesados en una y dos etapas

% de remoción	1 ^{ra} etapa	2 ^{da} etapa
Sal	85-90	95-98
Agua	>85	>85
Sólidos	50-80	50-80

Como se puede apreciar, la remoción de sales es la única que tiene un cambio significativo al incluir una segunda etapa, en el caso de los crudos ligeros y superligeros, las eficiencias en las remociones son mayores. En la siguiente figura se muestra una vista lateral de un desalador y sus accesorios.

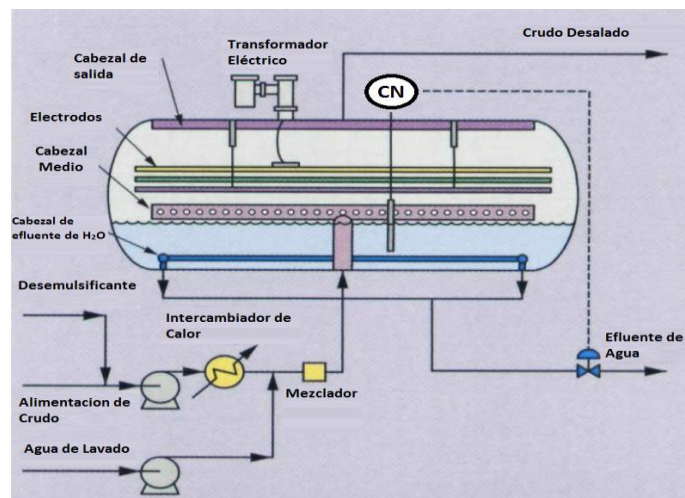


Figura 2.36 Vista lateral de un desalador electrostático [Choi, 2005]

Como se puede apreciar en la figura anterior los elementos que conforman al desalador electrostático son: tanque o recipiente, transformador eléctrico, corriente de aceite de salida, electrodos, corriente de entrada de alimentación de aceite, corriente de salida de agua, mezclador, válvula controladora de flujo, corriente de entrada del desemulsificante y equipo de intercambio de calor.

Las figuras 2.37 y 2.38 muestran el diagrama de flujo para los casos de una y dos etapas de desalado, respectivamente. En estas figuras solo se aprecian las corrientes principales de alimentación y salida involucradas en el proceso.

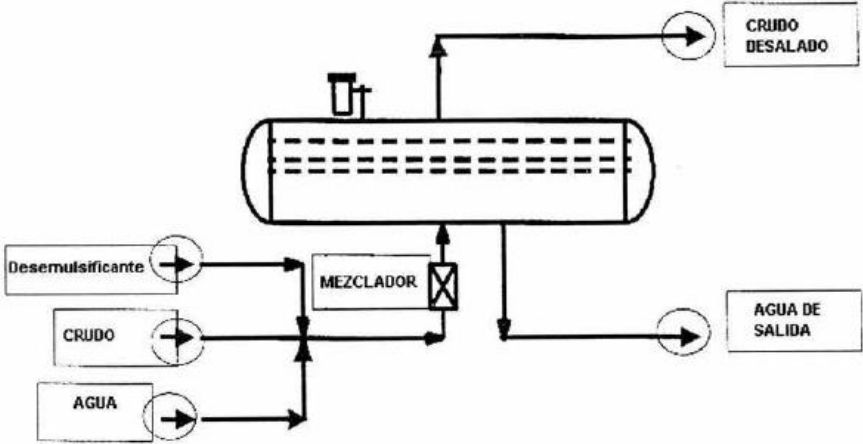


Figura 2.37 Diagrama de flujo para desalado en una etapa [Fetter, 2004]

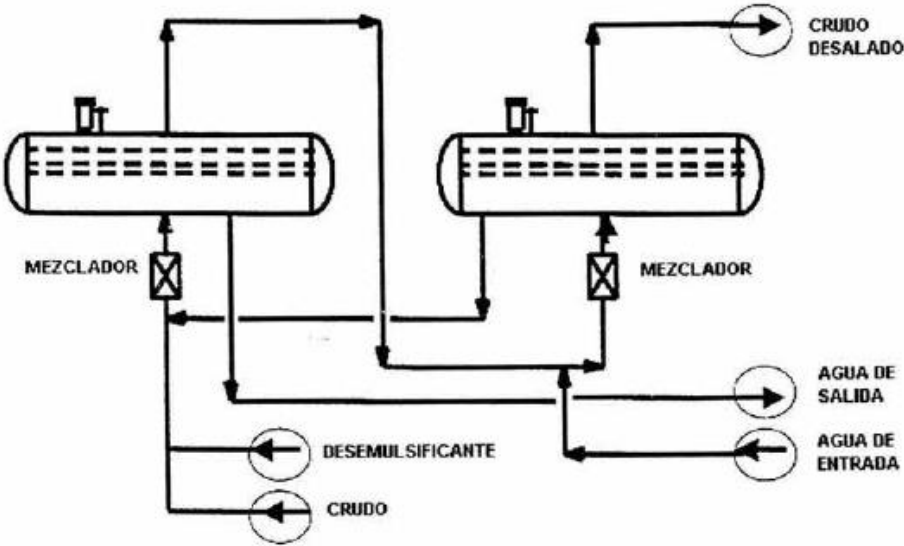


Figura 2.38 Diagrama de flujo para desalado en dos etapas a contracorriente [Fetter, 2004]

Ya sea un proceso de desalado de una o dos etapas, el crudo es calentado previamente en un sistema de intercambiadores de calor hasta alcanzar una temperatura de operación entre 120 y 150°C, este intervalo de temperatura se

utiliza en el caso de crudo pesado, esta temperatura se determina con base en su densidad, viscosidad y contenido de asfaltenos. Enseguida se agregan agentes emulsificantes para romper la película entre las gotas, mejorar la coalescencia y aumentar el tamaño promedio de las gotas, este agente emulsificantes promueve la formación de emulsiones aceite en agua, es decir, promueve la formación de una emulsión contraria a la presente, de este modo actúa como desemulsificante. Usualmente por cada barril de crudo se añaden de 0.005 a 0.01 lb de agente emulsificante [Gary y Handwerk, 2001]. A continuación, la corriente se mezcla con agua de lavado, usualmente en una proporción del 4 al 8% en volumen de la carga de alimentación, con la finalidad de diluir la sal que se encuentra en las pequeñas gotas emulsionadas y arrastrar a la fase acuosa cantidades de sal que se encontraran previamente en la fase orgánica. Si la proporción de agua de lavado aumenta mejora la remoción de sal, sin embargo, una proporción mayor a 8% puede ocasionar que aumente el arrastre de agua junto con el crudo, así como la formación de una emulsión muy estable. Por otro lado, una proporción menor a 4% podría ocasionar una dilución insuficiente y la cantidad de sal en el producto aumente. Es la siguiente figura se aprecia la relación entre la proporción de agua de lavado y el contenido de sal en el crudo.

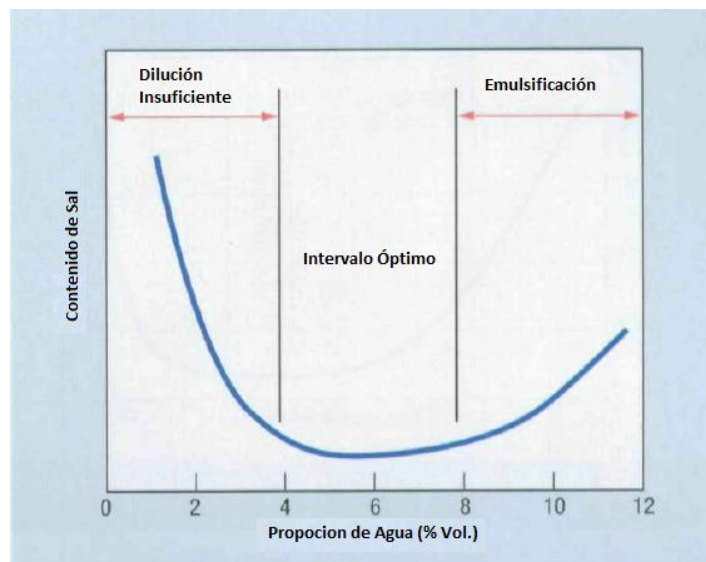


Figura 2.39 Efecto de la proporción de agua de lavado en el contenido de sal en el crudo [Gutzeit, 2008]

En el proceso de mezclado se promueve que las sales y solidos suspendidos este en contacto íntimo con el agua de lavado y emulsificante, esto da lugar a la formación de una gran emulsión del tipo agua en aceite. Si el mezclado es eficiente, las pequeñas gotas que ya se encontraban emulsionadas en el crudo se incorporan al agua de lavado, diluyéndose así su contenido en sales. Así mismo, durante el mezclado, el agua penetra totalmente al aceite permitiendo que cantidades de sal que previamente se encontraban en el crudo pasen a la fase acuosa, es decir, a las gotas emulsionadas [Fetter, 2004]. Para llevar a cabo el mezclado de crudos se utiliza comúnmente una válvula tipo globo cuya caída de presión va de 5 a 30 psi. En la figura 2.40 se muestra la relación que tienen la caída de presión en el mezclador y la eficiencia de mezclado.

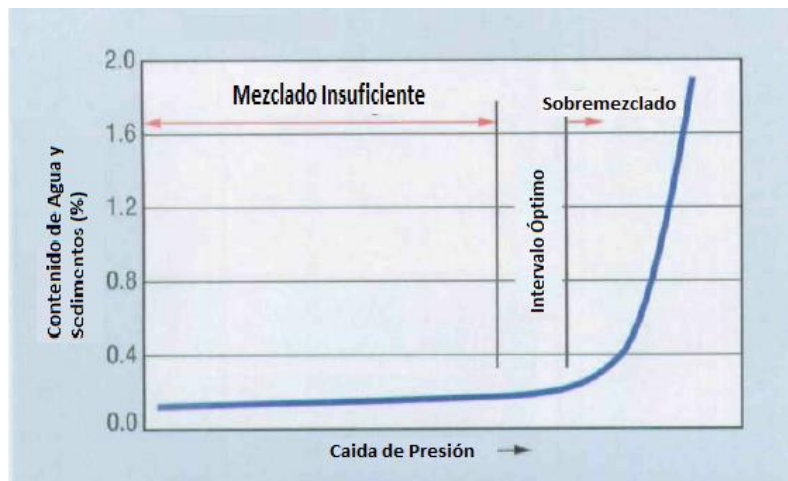


Figura 2.40 Efecto de la caída de presión en el mezclador sobre la eficiencia de desalado [Gutzeit, 2008]

De acuerdo a la figura anterior se observa que al operar el mezclador con una caída de presión mínimas da lugar a bajas eficiencias de remoción de sales, ya que no toda la sal pasa a la fase acuosa, mientras que al operar con caídas de presión altas se observa que aumenta la cantidad de sal y otros sedimentos, al no poder tener la capacidad de separar las gotas adecuadamente debido a la formación de gotas más pequeñas, ocasionando la formación de una emulsión turbia.

Una vez formada la emulsión, la corriente se alimenta al tanque de desalado, a una altura total del tanque de entre el 30 y 40% se encuentra la interfase agua-aceite. Una variación de la interfase fuera de este intervalo puede ocasionar un incorrecto funcionamiento del desalador, mientras mayor sea la altura de la interfase aumentará el acarreo de agua junto con crudo debido a un menor tiempo de sedimentación del agua, por el contrario, a una altura menor de la interfase se tendría un mayor tiempo de residencia del crudo, ocasionando problemas de separación entre la emulsión y el propio crudo [Gutzeit, 2008]. Este nivel de interfase agua-aceite es medido por un flotador de nivel y es regulado con un controlador de nivel que a su vez regula la válvula de la corriente de la salmuera, que sale por el fondo del desalador. En la figura siguiente se muestra el equipo de control de nivel, así como del lugar que ocupan los componentes de la corriente de entrada en el tanque desalador.

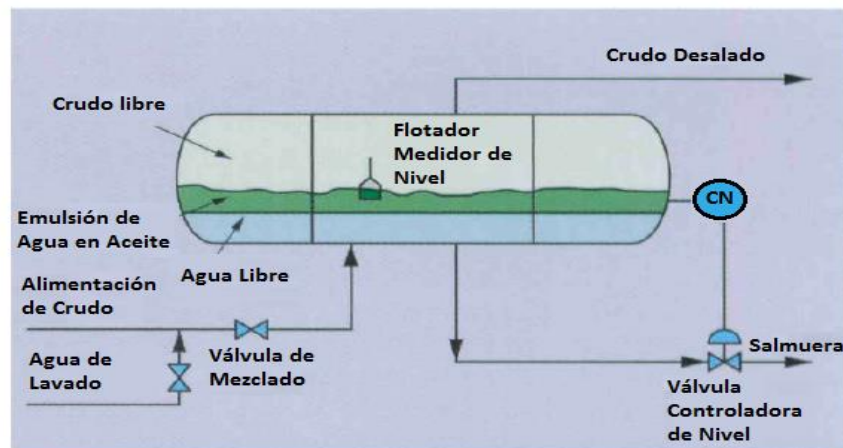


Figura 2.41 Vista lateral del desalador de una etapa con equipo de control de nivel interfacial [Mandal, 2005]

Como se observa en la figura anterior el crudo libre de sales se encuentra en la parte superior dentro del desalador, en la parte media la emulsión de agua en aceite y en el fondo del tanque está el agua libre de sales. Este acomodo se da de acuerdo a sus densidades.

En el interior del equipo, existen cuatro campos eléctricos, dos de alta intensidad y dos de baja intensidad. Al alimentar la corriente. Esto ocurre dentro de un campo

de baja intensidad, formado entre un electrodo y la interfase aceite-agua. La razón de alimentar sobre un campo de baja intensidad es utilizar dicho campo para la primera fase de separación, donde se separará el agua no emulsionada y las gotas de emulsión más grandes. En la parte superior del equipo se acumula el crudo que ha sido desalado, ahí se aplica otro campo de baja intensidad, para optimizar el desalado. Los campos de alta intensidad se aplican en la parte media del equipo, donde se acumula el crudo que contiene reducidas cantidades de agua en gotas pequeñas, lo cual asegura el uso del campo de alta intensidad solo en la fase de separación que resulta más difícil.

La disposición de los campos eléctricos dentro del equipo puede ser comprendida en la figura 2.42, mediante el diagrama de corte transversal de un desalador electrostático.

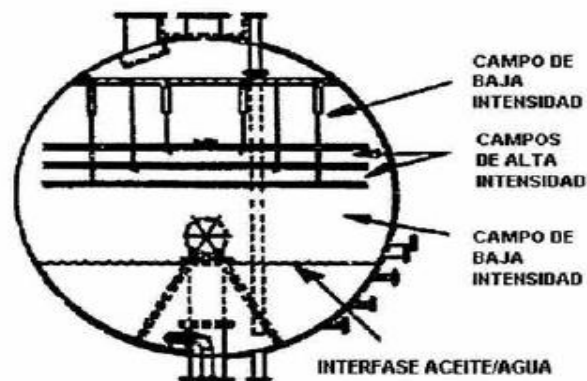


Figura 2.42 Corte transversal de un desalador electrostático [Fetter, 2004]

La intensidad del campo (voltaje/ unidad de distancia) debe ser la necesaria para inducir que las gotas se carguen parcialmente y tiendan a unirse, rompiendo la capa de aceite que las rodea. Dicha intensidad suele encontrarse entre 1900 y 4000 Volts por centímetro de separación entre los electrodos [Pérez, 2000], así mismo, el voltaje requerido se encuentra entre 16,000 y 35,000 Volts [Gary y Handwerk, 2001].

Normalmente se utiliza un campo de corriente alterna, ya que la corriente se genera de esta manera. Esta corriente causa que las gotas de agua vibren, por lo

que se desestabilizan y se rompe el equilibrio de la emulsión. Mientras tanto, la corriente directa promueve que las gotas migren hacia los electrodos [Fetter, 2004].

Después de que se ha aplicado el campo eléctrico a la emulsión de agua en aceite se procede a su separación mediante un tratamiento mecánico. En la siguiente figura se ilustra este proceso.

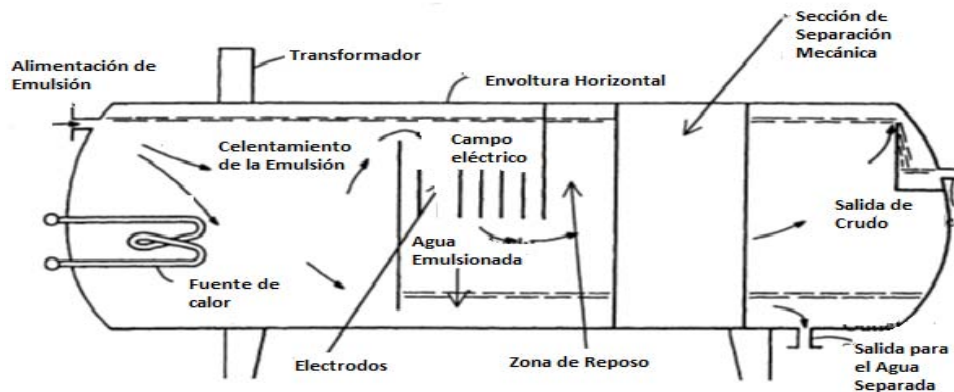


Figura 2.43 Desalador electrostático con separación mecánica del agua y crudo [Eow, 2002]

Las gotas que han coalescido se separan por gravedad y forman una salmuera en el fondo del desalador electrostática. Al ocurrir la separación el agua es removida del desalador por el fondo del tanque, mientras que el crudo lo hace por la parte superior. Para remover el agua se utiliza un cabezal que se encuentra en el fondo del tanque de separación, este cabezal consiste en una tubería perforada, diseñada para dar un efecto de aspirado, en el cual se remueven, además del agua, lodos y sólidos suspendidos. El hecho de que el cabezal de remoción de agua se encuentre en el fondo del tanque aumenta el tiempo de residencia del agua, que después de ser separada, ingresa a la fase acuosa donde la diferencia de densidades entre el crudo y el agua promueve una mayor separación en esta sección del equipo. Lo anterior ayuda a minimizar el contenido de aceite en el efluente de agua, esto implica menores costos de tratamiento residual [Fetter, 2004]

Para poder tener un mejor proceso de desalado es necesario contar con la información del impacto que tienen las variables en el proceso. Es por esto que a continuación se describen estas variables, así como su influencia en el desalado electrostático.

2.11 Variables de operación en el proceso de desalado

2.11.1 Contenido de agua en la emulsión

El principal parámetro para determinar la cantidad de agua de lavado que se mezcla con el crudo es el valor de la densidad de este, en la siguiente tabla se ilustran estos valores [Gary y Handwerk, 2001].

Tabla 2.6 Agua de lavado recomendado de acuerdo a la densidad del crudo

Densidad (°API)	Agua de lavado (% en volumen)
API>40	3-4
40>API<30	4-7
API<30	7-10

Aunque anteriormente se habían mencionado los efectos que se pueden presentar al utilizar proporciones de agua de lavado menores al 4% y mayores al 8%, se incluyen estos valores debido a las variaciones que puede haber causadas por el contenido de agua en la emulsión y la calidad de mezclado.

Otra variable a considerar en el agua de lavado, es el pH, y este tiene un valor de 6 a 8 regularmente.

2.11.2 Mezclado

Como ya se expuso anteriormente esta variable tiene una importancia significativa ya que es la fuerza que promueve que las fases, orgánica y acuosa entren en

íntimo contacto permitiendo que la sal contenida en el crudo se incorpore a la fase acuosa y que el tamaño de las gotas aumente. Esta variable está determinada directamente por el equipo de mezclado que se utilice. Una válvula tipo globo suele ser suficiente para proporcionar un mezclado adecuado.

2.11.3 Presión

La caída de presión que se produce en la válvula de mezclado está relacionada con el tipo de crudo que se esté mezclando. En la tabla siguiente se muestran el intervalo de presión requerido dependiendo del crudo procesado [Gutzeit, 2008].

Tabla 2.7 Caída de presión recomendada en la válvula de mezclado de acuerdo al tipo de crudo utilizado

Tipo de crudo	Caída de presión (psi)
Ligero	10-30
Mediano	7-22
Pesado	3-15

Como se observa en la tabla anterior, conforme aumenta la densidad del crudo se utiliza una caída de presión menor en la válvula de mezclado. Sin embargo, dentro del desalador tiene un valor de entre 20 a 25 psi, por arriba de la presión de vapor de la mezcla de crudo a 25°C de temperatura, una presión inadecuada puede ocasionar que algunas fracciones del crudo hiervan, interfiriendo con el proceso de desalado y sedimentación.

2.11.4 Área del electrodo

Generalmente se utilizan dos tipos de diseño en el proceso de desalado: cilíndrico y placa. El tipo de campo eléctrico y de emulsión son los factores que influyen en el tipo de electrodo a escoger, esto con la finalidad de tener el mejor rendimiento

posible en cada caso específico. A mayor área del electrodo, puede tratarse una mayor cantidad de crudo.

2.11.5 Voltaje y amperaje

El voltaje es la diferencia de potencial, entre los dos electrodos, que obliga al movimiento de las cargas eléctricas contenidas en las gotas suspendidas en la emulsión. Cuando se aplica un voltaje alto, las gotas de agua se cargan mediante inducción eléctrica, formando dipolos que tienden a alinearse y migrar o vibrar según el tipo de corriente aplicado.

La fuerza de atracción entre las gotas de agua depende fuertemente del voltaje aplicado, como lo muestra la siguiente ecuación [Fetter, 2004]:

$$F = \frac{K V^2 d^6}{s^4} \quad (2.12)$$

Donde:

F = fuerza de atracción, [N]

K = constante, [N/ V²M²]

V = voltaje, [V]

s = distancia entre las gotas, [m]

d = diámetro de la gota, [m]

De acuerdo a la ecuación anterior, a un mayor voltaje, la coalescencia de las gotas de agua se verá favorecida, debido a esto se procura que al voltaje sea alto en el proceso de desalado, sin que se rebase el valor de voltaje crítico, que se define de acuerdo a la siguiente ecuación [Fetter, 2004]:

$$V_c = K_D \sqrt{\frac{\tau}{d}} \quad (2.13)$$

Donde:

V_c = Voltaje crítico, [V]

τ = tensión superficial de la gota, [N/m]

d = diámetro de la gota, [m]

K_D = constante dieléctrica, [V m²/N]

El efecto en las gotas que se produce al rebasar este valor de voltaje crítico es el alargamiento de las gotas y separación en gotas de menor tamaño, produciéndose una mayor dispersión de estas. A medida que la dispersión aumenta, las colisiones de las gotas se dificultan y se requiere de valores de campo eléctrica más altos para producir la coalescencia [Moro, 2006]. Un equipo de desalado debe de poseer la característica de poder ajustar el voltaje según los requerimientos específicos de la refinería. Este valor de operación normalmente es determinado una vez que el desalador se encuentra en operación.

La relación entre voltaje y desalado se puede apreciar en la figura 2.44, donde se muestra la fracción de agua y sólidos sedimentados (BS&W, por sus siglas en inglés) que salen con el crudo, en función del voltaje aplicado.

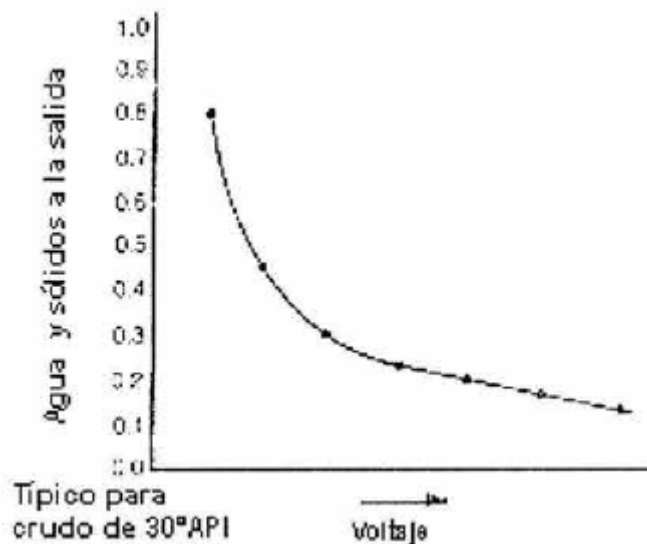


Figura 2.44 Agua y sólidos sedimentados en función del voltaje [Bartley, 1982]

De acuerdo con la figura anterior, a partir de un determinado valor de voltaje, la separación no se ve favorecida de manera significativa. Este tipo de curva permite a los operadores de cada refinería elegir el voltaje de operación que consideren conveniente para tratar un tipo específico de crudo.

Adicionalmente a las consideraciones anteriores con respecto al voltaje, es importante tomar en cuenta la potencia requerida por el equipo de desalado. La potencia consumida por un sistema eléctrico se mide en watts, mismos que se calculan a partir de la siguiente ecuación:

$$P=VI \quad (2.14)$$

Donde:

P= potencia, [W]

V= voltaje, [V]

I=Intensidad de corriente, [A]

En la práctica, la potencia se expresa en kilowatts y el tiempo en horas, por lo que el trabajo eléctrico se expresa en kilowatts hora (kWh), que es la unidad de consumo que se paga a la compañía proveedora de energía eléctrica.

De la anterior observación se deriva la necesidad de utilizar un alto voltaje en combinación con un bajo amperaje, de tal manera que la potencia resultante sea la mínima. La relación entre voltaje y amperaje está dada por la ley de Ohm, que se expresa de la siguiente manera:

$$V=RI \quad (2.15)$$

Donde:

V= Voltaje, [V]

R= resistencia, [Ω]

I= intensidad de corriente, [A]

De la ley de Ohm se deduce que para aplicar un voltaje alto utilizando una intensidad de corriente baja, es necesario que la emulsión posea una alta resistencia al flujo eléctrico. Lo anterior resulta conveniente ya que la corriente eléctrica no promueve la coalescencia y sin embargo provoca un consumo adicional de potencia que pudiera sobrecargar el circuito produciéndose su desconexión [Moro, 2006].

2.11.6 Conductividad del crudo

La conductividad es un factor de gran importancia que influye en el contenido de energía eléctrica en el proceso del crudo.

Diferentes estudios han demostrado que la conductividad de los crudos debe ser de al menos de $0.004 \mu\text{S/m}$ para obtener una separación electrostática adecuada [Fetter, 2004].

Un alto consumo de energía suele estar asociado al procesamiento de crudos pesados, ya que estos son más conductivos que los ligeros. Lo anterior se debe a que los crudos pesados contienen compuestos con carga eléctrica como los asfaltenos y, además, a que cuando son transportados o procesados en ocasiones son diluidos con alguna fracción ligera como la nafta, lo cual aumenta su conductividad al doble o al triple [Bartley, 1982]. En la figura 2.45 se muestra el efecto de la dilución sobre la resistividad, que es el inverso de la conductividad, en función de la temperatura.

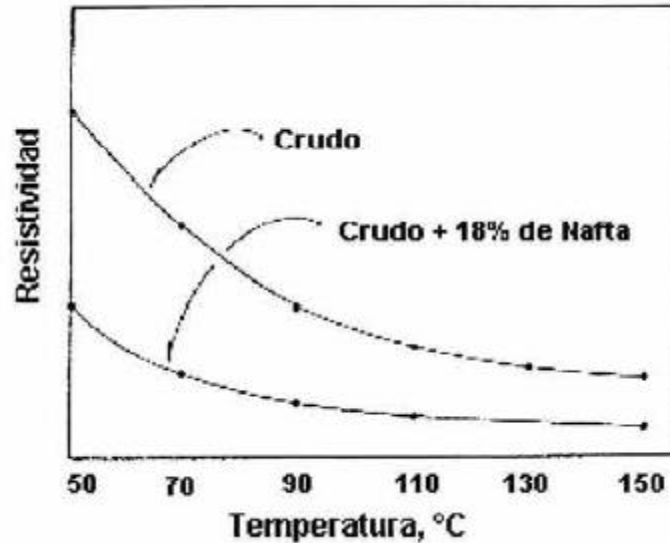


Figura 2.45 Efecto de la dilución sobre la conductividad del crudo [Bartley, 1982]

El principal problema que ocasiona la alta conductividad del crudo pesado dentro del desalador, es que puede provocar un corto circuito entre los electrodos del sistema, especialmente si el volumen de la fase acuosa contenida en la emulsión es alto. La conductividad es una propiedad intensiva, es decir, que no depende de la geometría o tamaño de la materia. Se trata de una medida de la facilidad con la que la corriente eléctrica fluye a través del material. Sus unidades son el $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ o bien, siemens por metro (S/m) y se relaciona con la resistencia eléctrica de la siguiente manera [Castellan, 1998]:

$$R = \frac{\lambda}{\kappa A} \quad (2.16)$$

Donde:

λ = longitud del elemento conductor, [m]

A = área transversal del elemento conductor, [m^2]

κ = conductividad del elemento conductor, [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]

En el caso del desalado, la longitud equivale a la distancia entre los electrodos, mientras que el área equivale al área de los electrodos. Estas cantidades son fijas

en un equipo dado, por lo que la relación λ/A es constante y la resistencia es función únicamente de la conductividad (κ).

La figura 2.45 además de indicar el efecto de la dilución sobre la conductividad, también muestra que esta varía sensiblemente con la temperatura. Al aumentar la temperatura, aumenta también la conductividad; en el caso del crudo Maya, no se conoce la magnitud de dicha relación.

2.11.7 Viscosidad del crudo

La viscosidad es la propiedad física que caracteriza la resistencia al flujo de los fluidos. Tanto la presión como la temperatura tienen influencia en la viscosidad de los fluidos. Sin embargo, es esta última la variable que tiene mayor efecto sobre la viscosidad en el caso de los líquidos. La viscosidad de los líquidos generalmente disminuye de manera exponencial al aumentar la temperatura. El conocimiento que se tiene de la viscosidad de los líquidos es fundamentalmente empírico debido a que la teoría cinética de los líquidos se ha desarrollado tan solo de forma parcial. No obstante, es posible desarrollar modelos matemáticos a partir de información experimental que describen el cambio de la viscosidad en función de la temperatura [Bird, Stewart y Lightfoot, 1998]. En el caso del crudo Maya, dicho modelo deberá ser determinado.

Como se mencionó anteriormente el crudo pasa por una red de intercambiadores de calor antes de ingresar al desalador electrostático. Con esto se consigue que el crudo aumente su temperatura y, por lo tanto, reduzca su viscosidad. La ley de Stokes nos indica que el hecho de que el crudo sea menos viscoso impacta directamente en la velocidad de sedimentación. El reducir la viscosidad del crudo permite aumentar de manera lineal la velocidad de sedimentación.

Por otro lado, vale la pena aclarar que existen dos tipos de viscosidad, la viscosidad cinemática (ν) y la viscosidad dinámica (μ), mismas que se relacionan de la siguiente manera:

$$\mu = \nu \rho \quad (2.17)$$

Donde: μ = viscosidad dinámica, [kg/m s]

ν = viscosidad cinemática, [m²/s]

ρ = densidad del fluido, [kg/m³]

2.11.8 Densidad

Es la propiedad intensiva que indica la cantidad de materia que se encuentra contenida en una unidad de volumen. La densidad depende de la presión y la temperatura, aunque en el caso de los líquidos, el efecto de la temperatura es mucho mayor, por lo que se considera despreciable el efecto de la presión. Las unidades en que se mide la densidad, de acuerdo con el Sistema Internacional, son el kg/m³. Por convención, en el caso del petróleo, la densidad se expresa en grados API o gravedad API. Dicha escala es arbitraria y se relaciona con la densidad absoluta mediante la gravedad específica, que se define de la siguiente manera:

$$g.e = \frac{\rho_{\text{sustancia a } 20^{\circ}\text{C}}}{\rho_{\text{agua a } 4^{\circ}\text{C}}} \quad (2.18)$$

Donde:

g.e = gravedad específica, adimensional

ρ = densidades absolutas tanto de la sustancia como del agua, medidas a la misma temperatura y expresadas en las mismas unidades

La densidad en grados API puede obtenerse aplicando la siguiente fórmula:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{g.e.(60^{\circ}\text{F}, 15.5^{\circ}\text{C})} - 131.5 \quad (2.19)$$

De acuerdo con la ecuación, un crudo con baja densidad tendrá un valor alto de gravedad API, pues están inversamente relacionados.

En el caso del desalado de crudo, es de importancia conocer las densidades, tanto del crudo mismo como del agua, ya que la diferencia numérica que existe entre estas constituye un valor de consideración para determinar la velocidad de sedimentación, tal como lo muestra la ley de Stokes.

Al igual que en el caso de la viscosidad, es posible determinar modelos empíricos que muestren el cambio en la densidad, tanto del agua como del crudo, en función de la temperatura. En el caso del agua, dicho modelo aparece a continuación [Fetter, 2004]

$$\rho_w = 868.13944 + 1.17545T - 0.002501T^2 \quad (2.20)$$

Donde:

ρ_w = densidad del agua, [kg/m³]

T = temperatura, [K]

*válida para temperaturas entre 273.15 y 500 K

En el caso del crudo Maya, dicho modelo tendrá que ser determinado a partir de datos experimentales.

2.11.9 Temperatura

El efecto de esta variable resulta de vital importancia en el proceso de desalado de petróleo ya que, como se expuso anteriormente, esta incide directamente en los valores de otras variables de importancia, como lo son la densidad, viscosidad y conductividad.

En el caso de la densidad, se ha observado que la diferencia de densidades disminuye con el aumento de temperatura [Bartley, 1982], lo cual implica una disminución en la velocidad de sedimentación, de acuerdo con la ley de Stokes.

Un aumento en la temperatura implica, también, una reducción en la viscosidad, de acuerdo con la teoría cinética de los líquidos. La disminución en la viscosidad implica un aumento en la velocidad de sedimentación.

Tales hechos indican que el aumento de temperatura da lugar a dos efectos contrarios, sin embargo, estudios realizados muestran que el cambio en la diferencia de densidades es despreciable frente al cambio de viscosidad, como lo muestra la tabla 2.8 [Bartley, 1982].

Tabla 2.8 Efecto del cambio de temperatura en la velocidad de sedimentación

Temperatura (°C)	Δd	$\nu \times 10^4$ (m/s)	Velocidad de sedimentación
93	0.040	28	V
121	0.037	13	2V
149	0.032	7.2	3.1V

*Datos típicos para una alimentación de 15°API

Como se mostró anteriormente, el aumento de la temperatura conlleva un aumento en la conductividad del crudo, tal situación implica una reducción en la resistencia eléctrica del crudo. Así mismo, de acuerdo a la ley de Ohm, para un voltaje dado, una disminución en la resistencia significa un aumento en la intensidad de corriente.

Como se ha dicho, el voltaje proporciona la fuerza necesaria para lograr la coalescencia de las gotas de agua, por lo que se utilizara un voltaje fijo que garantice dicha operación. Dado lo anterior, se tiene que una disminución en la resistencia implicará, solamente, un aumento en la potencia utilizada por el sistema y esto dará un aumento en los costos de operación.

La magnitud de la temperatura utilizada depende de la densidad, viscosidad y contenido de asfaltenos para cada tipo de crudo. En la tabla siguiente se muestran los intervalos de temperatura usualmente aplicados en cada caso [Gutzeit, 2008].

Tabla 2.9 Temperatura usada en cada tipo de crudo

Tipo de crudo	Intervalo de temperatura (°C)
Ligero	95-120
Intermedio	110-125
Pesado	120-150

Anteriormente se explicaron las ventajas de utilizar una temperatura alta, por el contrario, al utilizar una temperatura baja se obtienen beneficios como una minimización de la corrosión en el tanque e incremento de la vida útil del desalador electrostático.

2.11.10 Aditivos químicos

Los agentes químicos que se adicionan en el proceso de desalado electrostático y que promueven la coalescencia de las gotas de agua para su posterior separación se llaman desemulsificantes, sin embargo, vale la pena mencionar que los desemulsificantes son un tipo de tensoactivo, los cuales se caracterizan por tener influencia en la reducción de la tensión superficial o interfacial en una interfase líquido-líquido.

Los tensoactivos o surfactantes cuentan con una estructura anfipática, grupos apolares o lipofílicos (hidrofóbicos) conectados a grupos polares o hidrofílicos, como se muestra en la figura 2.46. El comportamiento general de los surfactantes depende de la importancia relativa de las dos tendencias hidrofílica o lipofílica.

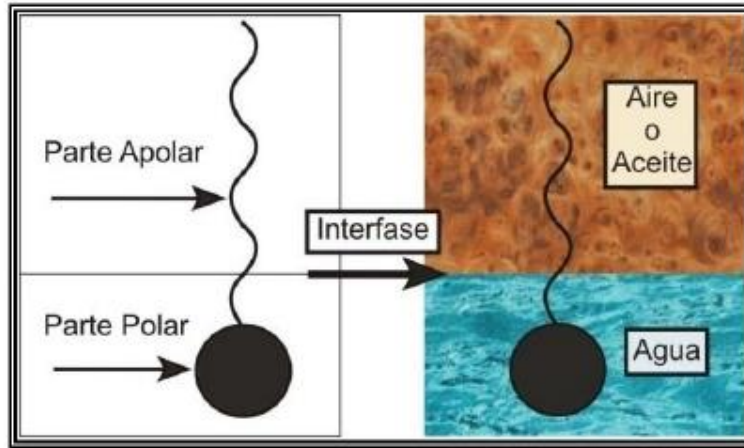


Figura 2.46 Estructura anfipática de los tensoactivos [Flores, 2014]

La molécula que se muestra en la figura 2.46 es de tipo anfifílica, esta anfífilo consta de dos partes: grupo polar y apolar, debido a que posee una doble afinidad.

El grupo polar es generalmente un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N, P que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, amina, etc., o en grupos de polióxido de etileno y propileno. Poseen afinidad por los solventes polares en especial el agua y se le denominan comúnmente la parte hidrófila.

El grupo apolar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil (parafínico) o alquil benceno (alquil-aromático) y que puede contener átomos de halógeno u oxígeno. Se le denomina la parte hidrófoba o bien lipofílica.

Debido a su doble afinidad las moléculas de anfífilo muestran una fuerte tendencia a migrar hacia las interfases, de forma tal, que su grupo polar se encuentra dentro del agua y su grupo apolar se encuentra orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie.

2.11.10.1 Parámetro Crítico de empaquetamiento de los tensoactivos

El modo en que un tensoactivo participa en la desemulsificación de emulsiones es actuar directamente en la película interfacial de asfalto, situada entre las gotas

de agua en una emulsión agua en aceite. Para explicar este fenómeno, se puede utilizar el concepto de Parámetro Crítico de Empaquetamiento (CPP, por sus siglas en inglés). Este concepto indica el grado de cohesión que se puede tener entre las partículas del tensoactivo que forman las películas interfacial. Para visualizar de mejor manera este concepto, se muestra la siguiente figura.

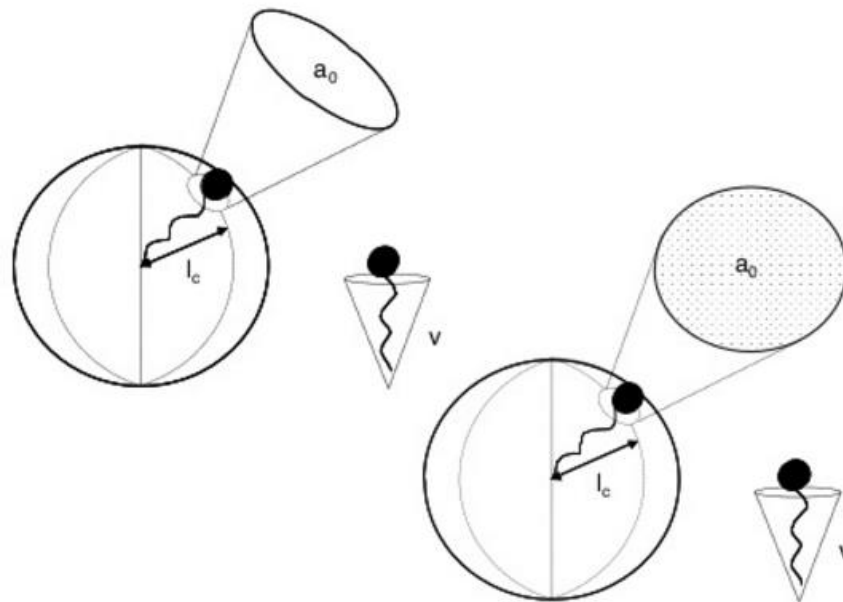


Figura 2.47 Parámetro Crítico de Empaquetamiento (o número de surfactante)
[Cosgrove, 2010]

Como se puede ver en la figura anterior el Parámetro Crítico de Empaquetamiento (P), relaciona el área de la cabeza o parte hidrofílica del tensoactivo (a_0), la longitud extendida (l_0) y el volumen de la parte hidrofílica (v) en una ecuación, la cual es:

$$P = \frac{v}{a_0 l_0} \quad (2.21)$$

El parámetro v varía con el número de grupos hidrofóbicos, insaturaciones en la cadena y ramificaciones, mientras que a_0 , es dependiente de interacciones electrostáticas y grupos de cabeza hidrofílica con hidratación. P también es usado para predecir el tipo de agregado a formarse, así como su tamaño. Las

características predichas de los emulsificantes cubren un gran rango de posibilidades geométricas, las principales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.10 Características de los agregados de emulsificantes en relación con el Parámetro Crítico de Empaquetamiento (Cosgrove, 2010)

Parámetro Crítico de Empaquetamiento (P)	Tipo de emulsificante	Estructura del agregado
<0.33	Cadenas simples con grandes grupos hidrofílicos	Esférica o micelas elipsoidales
0.33-0.5	Cadenas simples con pequeños grupos hidrofílicos, o iónicos en presencia de electrolitos	Cilindros largos o hexágonos
0.5-1.0	Cadenas dobles y flexibles con grupos hidrofílicos grandes	Dobles capas flexibles
1.0	Cadenas dobles e inflexibles con grupos hidrofílicos pequeños o rígidos	Dobles capas extendidas planas
>1	Cadenas dobles con pequeños grupos hidrofílicos y grupos hidrofóbicos grandes	Micelas y hexágonos invertidos

Para visualizar de mejor manera la forma que tienen los agregados se muestra la siguiente figura, en la que además se indica el valor de CCP y el tipo de emulsión que favorecen en su formación.

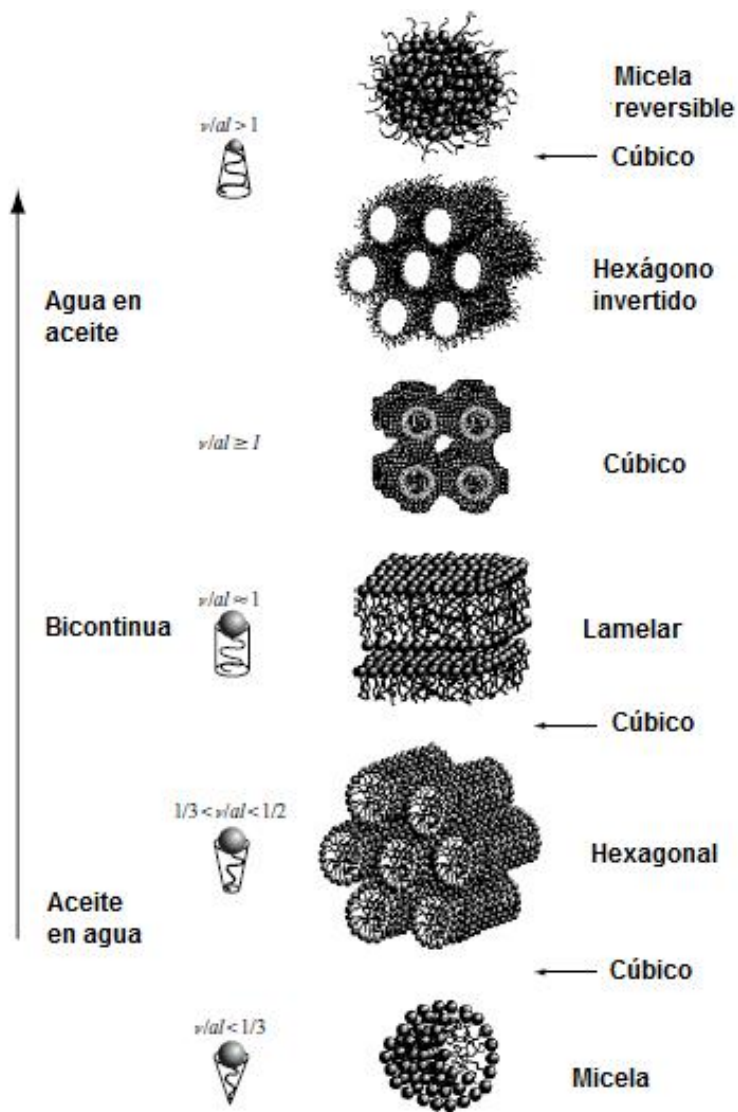


Figura 2.48 Estructuras geométricas de los agregados de emulsificantes de acuerdo a su valor de CCP [Holmberg, 2003]

Para ver como se da la ruptura de una película interfacial, se muestra la figura 2.49, esta película se encuentra como una laminilla o lamela en una espuma.

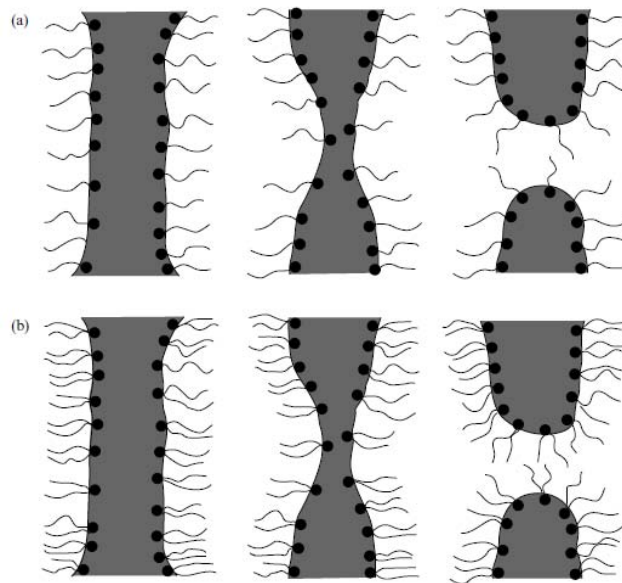


Figura 2.49 Rompimiento de una película interfacial en espuma. (a) Por la acción térmica y mecánica. (b) Facilitada por un sistema de tensoactivos con un valor alto de Parámetro Crítico de Empaquetamiento [Holmberg, 2003]

La figura anterior muestra una comparación de la ruptura de la película por diversos métodos, como se observa en la parte (b), en el hoyo o ruptura, se observa una mayor cantidad de moléculas de tensoactivo actuando en la interfase y participando en la separación de la película en comparación con la parte (a), donde la ruptura solo se da por efectos térmicos y mecánicos.

Un tensoactivo con una magnitud mayor de CCP tenderá a formar emulsiones agua en aceite más estable en comparación con otro tensoactivo, cuyo valor de CCP sea menor, por lo tanto, para desestabilizar emulsiones agua en aceite, se necesitan usar tensoactivos cuyo valor de CCP sea menor que el que presentan los emulsificantes naturales, tales como el asfalteno. Esto con el fin de promover la formación de una emulsión contraria, la cual sería aceite en agua.

Otro concepto que puede ilustrar como se da la formación de emulsiones y su posterior ruptura, es el de la geometría del emulsificante, el cual está relacionado

con la regla de Bancroft. Según este concepto, la forma o geometría que tenga un emulsificante será decisivo en el tipo de emulsión que podrá formar. Los tensoactivos con un valor mayor de CCP necesitan mayor espacio en el lado del aceite, debido a esto, formarán emulsiones agua en aceite. Mientras que los emulsificantes con grupos grandes en sus cabezas tienen un requerimiento opuesto, y formarán emulsiones aceite en agua.

Un resultado del estudio de la geometría de los emulsificantes ha dado también origen a la idea de que la interfase entre el aceite y el agua sea considerada como curvada. Esta curvatura en la interfase está ligada a la velocidad de coalescencia de las emulsiones y sus correspondientes barreras energéticas. En la formación de una película interfacial, se forman dos monocapas altamente curvadas, esto se ilustra en la figura 2.50. Dado un tiempo los radios de las curvaturas comienzan a crecer, pero al mismo tiempo la ruptura de la película es pequeña. Es esta situación intermedia, los emulsificantes con valores alto de CCP forman emulsiones agua en aceite y viceversa.

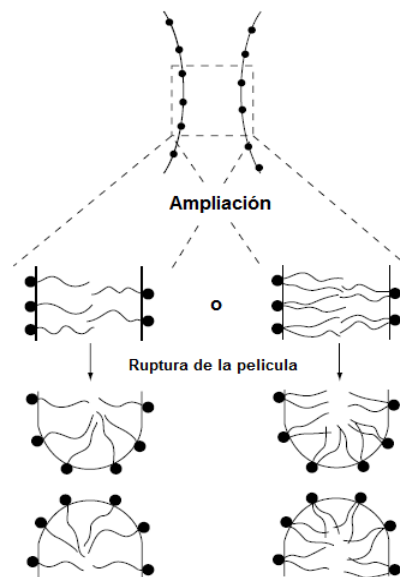


Figura 2.50 Ruptura de una película delgada de aceite en un sistema aceite-agua-emulsificante [Holmberg, 2003]

De acuerdo a la figura anterior, el tensoactivo con doble cadena tiene una geometría inadecuada para estabilizar la nueva ruptura de la película de aceite, sin embargo, sería adecuada para estabilizar la ruptura una película de agua. La energía en la monocapa que hay que vencer es mayor en superficies curvas. Para ejemplificar la relación entre el CCP y la curvatura de los agregados de tensoactivos, se muestra la figura 2.51. Estos agregados de tensoactivo se denominan micelas y están formados de entre 50 a 200 moléculas de tensoactivo.

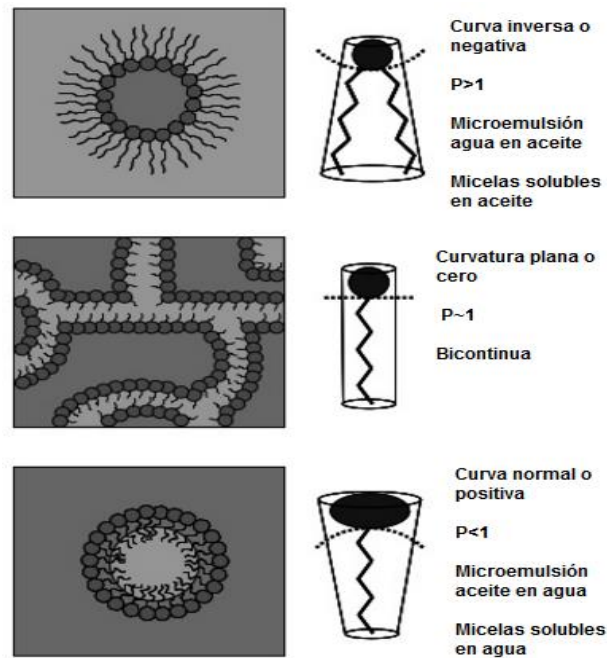


Figura 2.51 Cambios en el Parámetro Crítico de Empaquetamiento de las moléculas del emulsificante que implican diferentes estructuras de agregación

[Cosgrove, 2010]

Otros experimentos relacionan a la curvatura de la emulsión con la temperatura de inversión de fase. Es establecen las siguientes tendencias:

- Por debajo de la temperatura de inversión la curvatura es positiva y se forma una emulsión aceite en agua
- Por arriba de la temperatura de inversión la curvatura es negativa y se forma una emulsión agua en aceite
- Si la temperatura es igual a la temperatura de inversión se tiene la fase bicontinua.

2.11.10.2 Tipos de tensoactivos según su disociación

La clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo y de sus propiedades fisicoquímicas. Pueden ser: iónicos o no-iónicos, y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos. Esta clasificación se muestra en la figura 2.52.

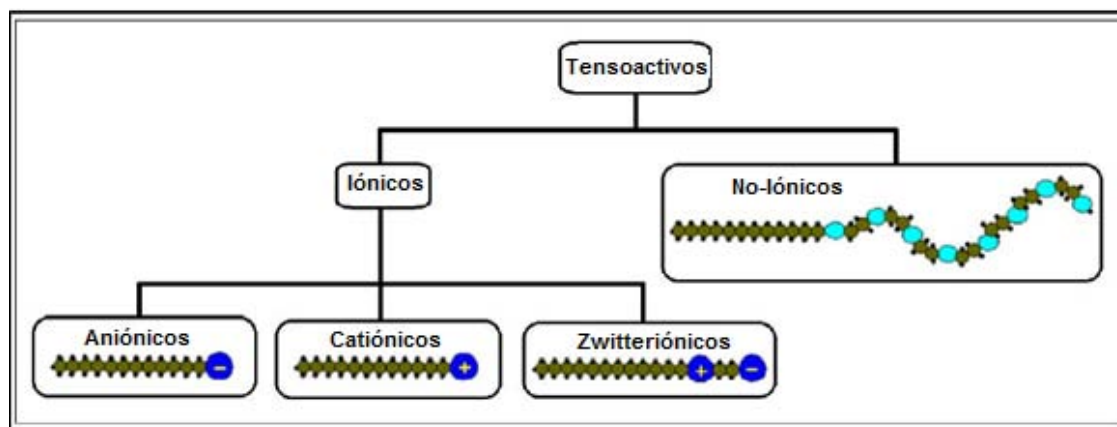


Figura 2.52 Clasificación y representación esquemática de los tipos de tensoactivos según el tipo de disociación [Flores, 2014]

2.11.10.2.1 Tensoactivos iónicos

Los tensoactivos iónicos, presentan una fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos de agua que puede arrastrar consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos. En la siguiente figura se muestran los tensoactivos más comunes pertenecientes a esta clase. Estos tensoactivos se dividen en tres categorías: aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos.

2.11.10.2.2 Tensoactivos catiónicos

Compuestos de por lo menos una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivada de ácidos grasos o de un derivado petroquímico y un átomo de nitrógeno cargado positivamente (grupo iónico con carga positiva), el anión suele ser un átomo de Cl^-

, Br^- , OH^- , SO_4^{2-} , etc. La cadena larga es un grupo hidrofóbico y un grupo pequeño altamente ionizado.

Tanto los productos a base de amonio cuaternario y de amina son comunes. Las aminas sólo funcionan como un agente tensoactivo en el estado protonado; por lo tanto, no pueden ser utilizados con un pH alto. Los compuestos de amonio cuaternario "quats". Por otra parte, no son sensibles al pH. Los compuestos de amonio no cuaternario son también mucho más sensibles a aniones polivalentes.

En la siguiente figura se muestran los tensoactivos más representativos dentro de los catiónicos.

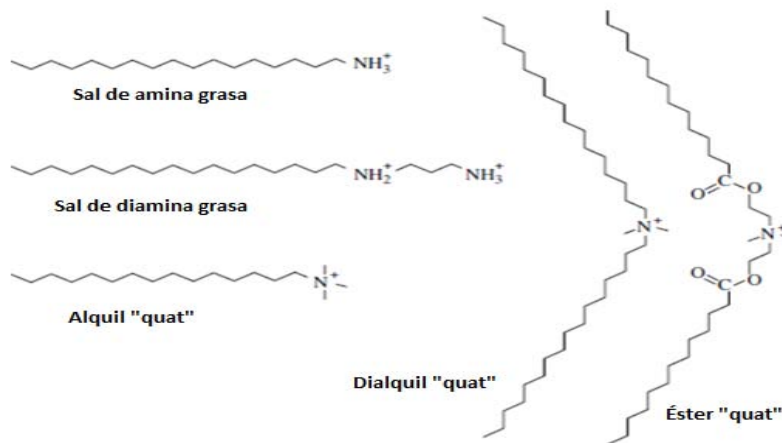


Figura 2.53 Estructuras de algunos tensoactivos catiónicos representativos
[Holmberg, 2003]

El éster "quat" representa un nuevo tipo de tensoactivo, el cual es amigable con el medio ambiente. Este ha reemplazado en gran medida al dialquil "quat" como agente usado en la industria textil.

Otras consideraciones importantes de este tipo de tensoactivos se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 2.11 Consideraciones de los tensoactivos catiónicos

Número	Propiedad
1	Es la tercer clase de tensoactivos más producida
2	No son compatibles con tensoactivos aniónicos (aunque hay importantes excepciones)
3	Hidrolíticamente estables, muestran una alta toxicidad en comparación con los otros tensoactivos
4	Se adsorben fuertemente a la mayoría de las superficies y su principal uso está relacionado a la modificación de superficies in situ

2.11.10.2.3 Tensoactivos aniónicos

Son aquellos que en solución se ionizan, el grupo hidrófilo queda cargado negativamente (grupo iónico con carga negativa). Constituidos por cadenas alquil lineal o ramificada (12-18 carbonos) y en su extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Se caracterizan por la existencia en su molécula de cationes orgánicos e inorgánicos ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$, etc.) unido a la fracción orgánica. En la siguiente figura se muestran las estructuras de los tensoactivos más comunes en esta categoría.

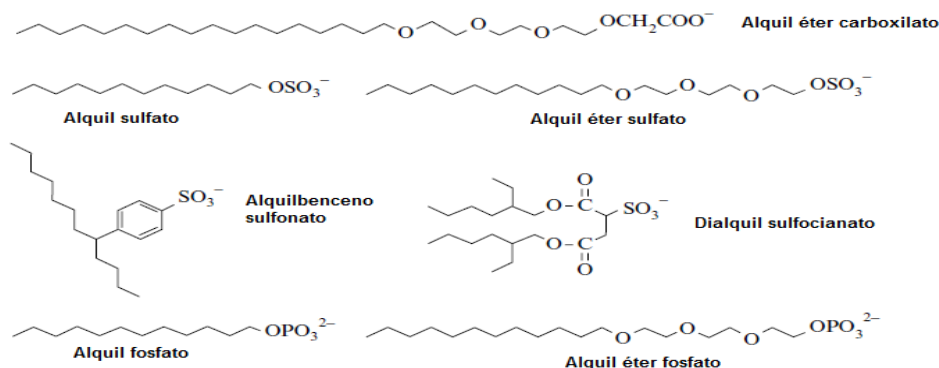


Figura 2.54 Estructura de algunos tensoactivos aniónicos representativos
[Holmberg, 2003]

Los tensoactivos aniónicos son los más producidos, se estima que se producen alrededor de 10 millones de toneladas por año a nivel mundial, de los cuales el 60% corresponden a los aniónicos. Las principales razones de que sean los más producidos son su relativa facilidad y bajo costo de fabricación

Los contraiones más comúnmente utilizados son sodio, potasio, amonio, calcio y varias alquilaminas protonadas. El sodio y potasio facilitan la solubilidad en agua, mientras que el calcio y magnesio promueven la solubilidad en aceite. Las sales de amina y alcanolamina producen compuestos solubles tanto en agua como en aceite. Otras consideraciones importantes de este tipo de tensoactivos se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 2.12 Consideraciones de los tensoactivos aniónicos

Número	Propiedad
1	Son los tensoactivos más producidos
2	No son compatibles con tensoactivos catiónicos (aunque hay importantes excepciones)
3	Son sensibles al agua dura, la sensibilidad decrece en el siguiente orden: carboxilato> fosfato> sulfato> sulfonato
4	La presencia de una cadena pequeña de polioxietileno entre el grupo aniónico y el hidrocarburo incrementa la tolerancia a la sal considerablemente
5	La presencia de una cadena pequeña de polioxietileno entre el grupo aniónico y el hidrocarburo incrementa la solubilidad en disolventes orgánicos (pero reduce su rapidez de biodegradación)

2.11.10.2.4 Tensoactivos zwitteriónicos

Los tensoactivos zwitteriónicos están formados por dos grupos con diferentes cargas. Mientras que la mayoría de las veces la carga positiva es invariablemente amonio, la fuente de carga negativa puede variar, sin embargo, la más común es el carboxilato. Zwitteriónicos a menudo son referidos como “anfotéricos”, sin embargo, estos términos no son idénticos. Un tensoactivo anfotérico es un compuesto que cambia de aniónico vía zwitteriónico a aniónico al incrementarse el pH. Es decir, los compuestos son zwitteriónicos a un cierto rango de pH, mientras que los anfotéricos son aniónicos en medio básico y catiónicos en medio ácido.

Los zwitteriónicos más comunes son de tipo n-alquil, derivados de aminoácidos simples, tales como glicina, betaina y ácido aminopropanoico. A continuación, se muestran las estructuras representativas de los tensoactivos zwitteriónicos.

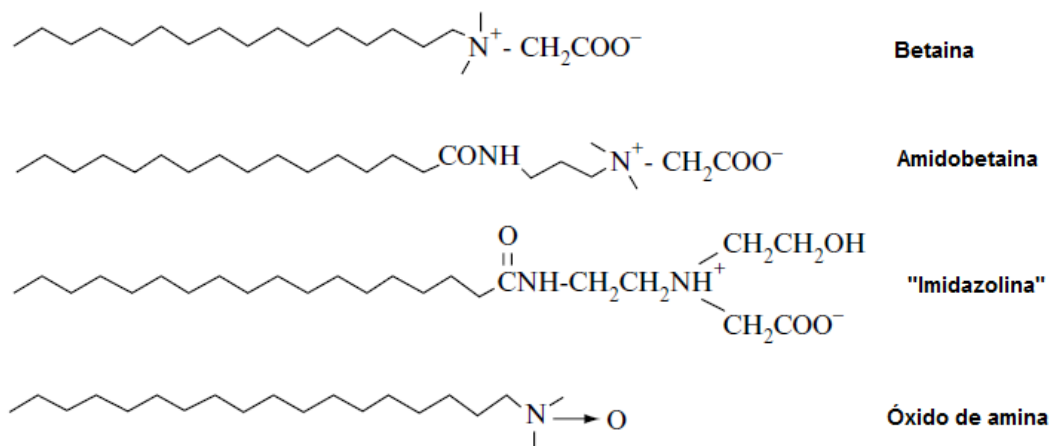


Figura 2.55 Estructura de algunos tensoactivos zwitteriónicos representativos
[Holmberg, 2003]

Otras propiedades de los tensoactivos zwitteriónicos se mencionan en la siguiente tabla.

Tabla 2.13 Consideraciones de los tensoactivos zwitteriónicos

Número	Propiedad
1	Es la clase de tensoactivo menos producida (debido en parte a su alto precio)
2	Son compatibles con las otras clases de tensoactivos
3	No son sensibles al agua dura
4	Son generalmente estables en ácidos y bases, en particular la betaina conserva sus propiedades en valores altos de pH
5	Presentan poca capacidad para irritar piel y ojos, son usados en productos como champú y otros de cuidado personal

2.11.10.2.5 Tensoactivos no iónicos

Una alta proporción de estos tensoactivos son relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena de polióxido de etileno. No se ionizan en solución acuosa (grupo polar sin carga iónica), se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) como éter, fenol OH- y amida. Tienen la ventaja de que son estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo, al no ionizarse en agua, no forman sales con los otros iones metálicos. Su naturaleza química los hace compatibles con otros agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos y coloides cargados + y -. El grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que tiene grupos débilmente solubilizantes, por ejemplo; enlaces etéreos, grupos OH y radicales alquilo o alquil benceno. La repetición de estas unidades tiene el mismo efecto que un hidrófilo fuerte, salvo que no hay ionización.

A continuación, se muestran los tensoactivos no iónicos más comunes.

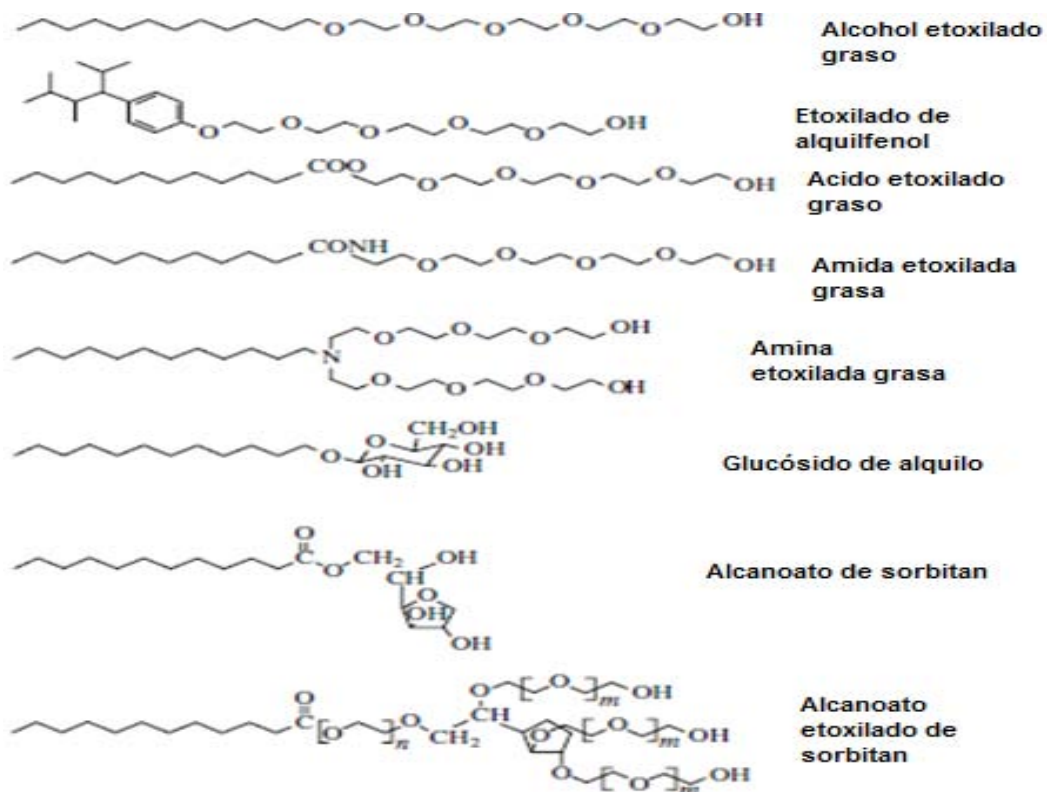


Figura 2.56 Estructura de algunos tensoactivos no iónicos representativos
[Holmberg, 2003]

Otras consideraciones importantes de los tensoactivos no iónicos se mencionan a continuación.

Tabla 2.14 Consideraciones de los tensoactivos no iónicos

Número	Propiedad
1	Es la segunda clase de tensoactivo mas producida
2	Son compatibles con las otras clases de tensoactivos
3	No son sensibles al agua dura
4	Contrario a los tensoactivos iónicos, sus propiedades fisicoquímicas no se ven afectadas por la presencia de electrolitos
5	Las propiedades físicas de los componentes etoxilados son dependientes de la temperatura. Contrario a los componentes iónicos, estos se vuelven menos solubles en agua a alta temperatura (mas hidrofóbicos)

2.11.10.3 Tensión superficial como propiedad física de los tensoactivos

Se define a la tensión superficial como el trabajo que debe realizarse para llevar moléculas en número suficiente desde el interior del líquido hasta la superficie para crear una nueva unidad de superficie. Debido a estas fuerzas la superficie tiende a contraerse y a ocupar el área más pequeña posible. Si se trata de una gota libre tiende a tomar la forma esférica.

La reducción de la tensión superficial depende directamente del reemplazo de moléculas de disolvente por moléculas de emulsificante o tensoactivo. Esto da como resultado que haya un exceso del emulsificante en la interfase y también que haya cambios en la energía de la interfase, debido a los cambios en la energía de interacción.

En la presencia del tensoactivo en la interfase, las fuerzas resultantes son entre: la cabeza del tensoactivo con las moléculas de agua, la parte lipofílica o cola hidrocarbonada con las moléculas de aceite, las moléculas de agua con las de aceite y las moléculas de aceite con las de agua. Estas interacciones se muestran en la figura 2.57. Las últimas dos interacciones están presentes entre los huecos o espacios que hay entre las moléculas del tensoactivo. También son las únicas dos interacciones sin la presencia de tensoactivos en la interfase (Figura 2.57a). Las fuerzas de atracción entre el tensoactivo y las moléculas de los dos líquidos (Figura 2.57b) es mucho más fuerte que la presente entre las moléculas de los dos líquidos. Como consecuencia, hay una reducción en la energía libre debida a que hay una mayor atracción cuando el tensoactivo está adsorbido en la interfase. La reducción de la energía libre se manifiesta como una reducción en la tensión interfacial.

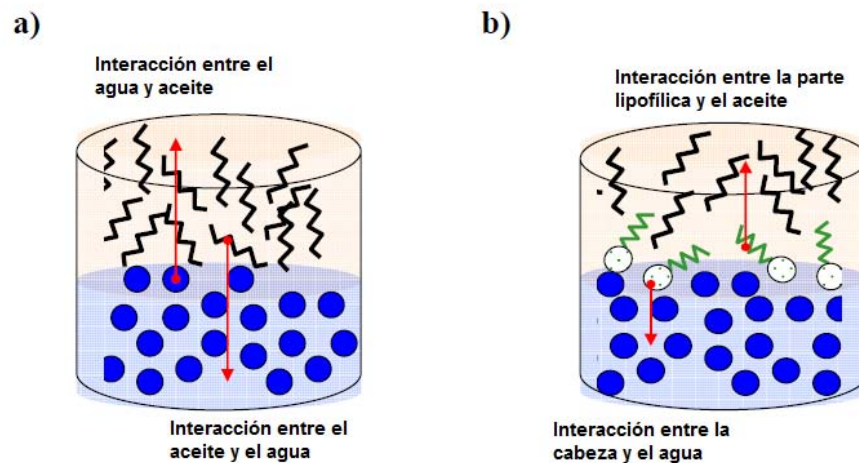


Figura 2.57 Representación de la interfase de dos líquidos inmiscibles (a) Sin tensoactivo (b) Con tensoactivo [Ortiz, 2009]

La efectividad para reducir la tensión interfacial se debe en gran medida al grado de cobertura que puede tener un tensoactivo en la interfase y a la concentración a la cual forma agregados, la cual es, la concentración micelar crítica.

El proceso explicado anteriormente es análogo al mecanismo utilizado en la desemulsificación, a excepción de que, en lugar de desplazar a un disolvente en la

interfase, se desplaza a los emulsificantes naturales, tales como asfalto y arcillas.

2.11.10.4 Tipos de agentes químicos desemulsificantes para el crudo

Los agentes químicos desemulsificantes pueden caracterizarse como sigue:

- Esteres, son buenos deshidratadores, provocan un asentamiento lento de las gotas de agua, pero al sobredosificarse pueden producir emulsiones inversas (O/W)
- Di-epóxicos, son excelentes deshidratadores, pero provocan un asentamiento lento de las gotas de agua
- Uretanos, buenos deshidratadores, provocan un asentamiento lento de las gotas de agua
- Resinas, son buenos deshidratadores, provocan un asentamiento rápido de las gotas de agua, dan un agua separada limpia
- Polialquilenos, son pobres deshidratadores, lento asentamiento de las gotas de agua
- Glicoles, requiere mezclarse con otros para aplicarse
- Sulfonatos, buenos humectantes de sólidos y tienen capacidad para el asentamiento de las gotas de agua, sobredosificándose no causa emulsiones inversas (O/W)
- Oxialquilados, buenos agentes humectantes, son usados en mezclas
- Poliaminas, son lentos en el asentamiento de gotas de agua
- Alcanolaminas, son rápidos en el asentamiento de agua

Los desemulsificantes comerciales son una mezcla de varios desemulsificantes básicos (30-60%) más la adición de solventes adecuados, tales como nafta aromática pesada, benceno, tolueno, alcohol isopropílico y etanol para obtener un líquido que fluya a la menor temperatura esperada.

La presencia de agentes desemulsificantes es esencial para desestabilizar la emulsión W/O. dicho desemulsificante deberá promover la formación de una emulsión W/O de tal manera que neutralice las fuerzas que mantienen estable a la

emulsión W/O. La cantidad de dicha sustancia dependerá de la naturaleza química de la misma, por lo que su desempeño deberá ser probado en laboratorio para determinar la concentración adecuada en que debe utilizarse. Comúnmente se dosifican en un rango de 10 a 500 ppm. Generalmente los crudos pesados requieren una mayor dosificación que los ligeros.

2.12 Conclusión de la revisión del estado del arte en el proceso de desalado

Como ya se ha mencionado anteriormente, la acción del desemulsificante consiste en la neutralización del emulsificante natural del petróleo, el cual se relaciona generalmente con la neutralización de cargas polares asociadas con la película del agente emulsificante formado alrededor de las gotas de agua emulsionada. Estas cargas polares se deben principalmente a la presencia de los asfaltenos en el crudo Maya.

Actualmente los desemulsificante que reportan un mejor desempeño en el caso de crudo Maya son del tipo no iónico [Pérez, 2002]. Sin embargo, debido al desarrollo de nuevos desemulsificantes se propone hacer pruebas con otros de diferentes características fisicoquímicas, abriendo la posibilidad de obtener mejores resultados en su aplicación.

Las pruebas de rendimiento en el proceso de desalado electrostático de crudo Maya usando estos nuevos desemulsificantes, se llevarán a cabo a nivel laboratorio con el fin de poder cuantificar su desempeño.

A continuación, se enlistan los emulsificantes usados en el presente trabajo, así como sus características. Los tensoactivos o emulsificantes considerados en el presente trabajo se eligieron con base en sus resultados en trabajos académicos anteriormente realizados, disponibilidad y precio. Por ejemplo, se tenía considerado utilizar el tensoactivo Tritón 100, el cuál por su muy alto costo, tuvo que ser descartado. Por lo anterior, se optó por utilizar Tween 85, el cual fue proporcionado por la USIP de la UNAM [(Honxing, 2015), (Son, 2015), (Roodbari, 2011) (Salmón, 2010)].

Tabla 2.15 Características de los tensoactivos catiónicos

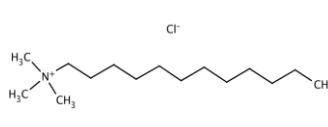
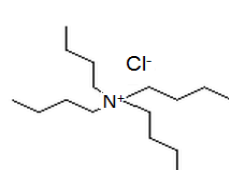
Tensoactivos catiónicos				
Emulsificante	Fórmula química	Estructura	Clasificación	Ion
Cloruro de dodecil trimetil amonio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$		Lineal	RN^+
Cloruro de tetrabutilamonio	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$		Ramificado	RN^+

Tabla 2.16 Características de los tensoactivos aniónicos

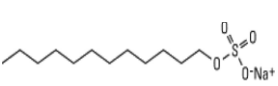
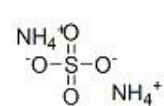
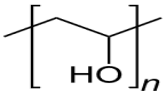
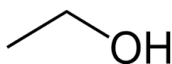
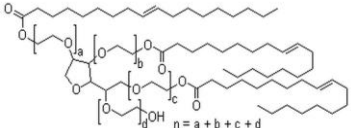
Tensoactivos aniónicos				
Emulsificante	Fórmula química	Estructura	Clasificación	Ion
Dodecil sulfato de sodio	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$		Lineal	RSO_4^-
Sulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Ramificado	RSO_4^-

Tabla 2.17 Características de los tensoactivos no iónicos

Tensoactivos no iónicos			
Emulsificante	Fórmula química	Estructura	Clasificación
Alcohol de polivinilo	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$		Lineal
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$		Lineal
Trioleato de sorbitán polioxietileno (Tween 85)	$\text{C}_{60}\text{H}_{108}\text{O}_8 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$		Ramificado

*R representa una cadena de hidrocarburo

Los efectos comunes que tienen las variaciones de las propiedades de los tensoactivos en su efectividad de adsorción en la interfase líquido-líquido de la emulsión agua en aceite (Rosen, 2012), son los siguientes:

- Un cambio en la longitud del grupo hidrofóbico (de 10 a 16 átomos de carbono) o la introducción de algún grupo ramificado en algún grupo hidrofóbico, tiene un bajo efecto sobre la capacidad de adsorción en los tensoactivos iónicos.

- Si se aumenta el tamaño de un grupo hidrofílico o la distancia con otro grupo hidrofílico en la molécula, entonces se lleva a cabo una disminución en la efectividad de adsorción.
- Para los tensoactivos iónicos un aumento en la fuerza iónica de la solución causa un aumento en la efectividad de adsorción del tensoactivo.
- Los tensoactivos no iónicos mejoran su efectividad de adsorción si aumenta la cantidad de grupos hidrofílicos, como cetonas y ésteres, así como si disminuye la longitud de las cadenas lipofílicas.
- En los tensoactivos no iónicos también se observa una mejor capacidad de desemulsificar conforme aumenta su masa molecular.
- Otro factor que influye es la temperatura, ya que, si esta se incrementa la adsorción de los tensoactivos disminuye ligeramente.

El factor más importante a considerar en el presente trabajo es la forma que tienen las moléculas de desemulsificante, es decir, si es ramificada o lineal. Este factor se eligió como el de principal interés debido a que en la actualidad no hay suficiente información en la bibliografía consultada.

Debido a lo anterior se propone cuantificar el desempeño del proceso de desalado electrostático de crudo Maya en función del desemulsificante utilizado con base en la estructura de sus moléculas.

CAPITULO 3

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL RENDIMIENTO DE LOS DESEMULSIFICANTES EN EL PROCESO DE DESALADO ELECTROSTÁTICO DE CRUDO MAYA

3.1 Descripción del equipo experimental

En este trabajo se pretendió estudiar experimentalmente el efecto que logra la aplicación de diferentes desemulsificantes en la eficiencia del proceso de desalado electrostático de crudo Maya. Para esto se construyó un electrodeshidratador de vidrio pyrex en operación por lotes. A continuación, se muestra la celda de separación, así como sus accesorios.

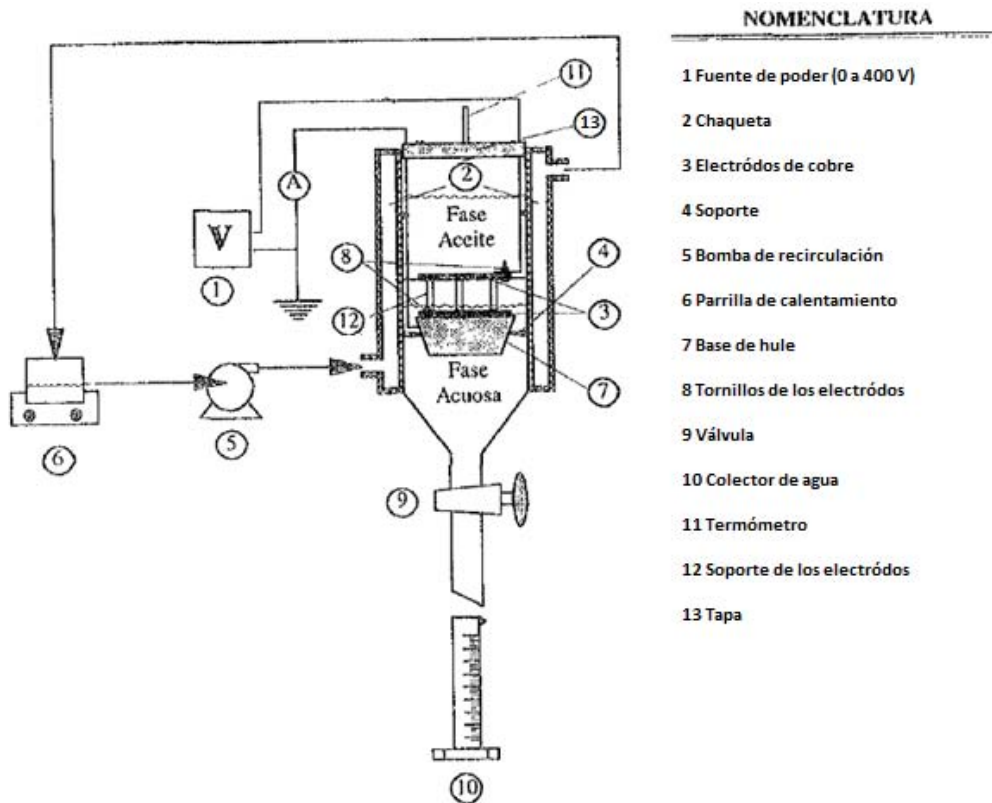


Figura 3.1 Equipo experimental y accesorios [Pérez, 2002]

Este equipo se conformó de dos discos de cobre de 3 cm de diámetro y 1 mm de espesor que sirvieron de electrodos (3). Estos se encontraban a 1 cm de separación, la cual se mantuvo constante en todos los experimentos. El electrodo del fondo se soportó en una base de hule (4) para conservarlo rígido.

Para suministrar el voltaje se empleó un equipo “Regulate H.V. Power Supply Mod. Sp-17” (1). La salida del voltaje de esta fuente estaba en el intervalo de 0 a 400 V en corriente continua, cada terminal de esta fuente se conectó a los

electrodos de cobre, mediante cables que podían resistir hasta 600 V. los cables se conectaron a los electrodos mediante tornillos (8). El espacio entre los electrodos se mantuvo fijo con un espaciador de plástico (13). Este espaciador se ubicó en la circunferencia de los electrodos (fuera del campo eléctrico). El electrodo del fondo (positivo) se ubicó en el fondo del tapón para conservarlo rígido (7), el cual a su vez se fijó a la celda con soportes (4).

Para controlar la temperatura se adaptó una chaqueta (2) con un espacio anular de 0.7 cm conectada a una parrilla con termostato para mantener la temperatura constante (6). El termómetro que permitió observar la temperatura (12), estuvo sujeto a la celda a través de la tapa (13).

Como medio de calentamiento se recircula agua mediante una bomba (5) marca “Cole-Parmed Mod. 7518-10”, la cual se ajustó a un flujo de 150 cm³/min. El agua se calentó mediante una parrilla con agitación (6) marca “Termolyne Mod.10258”, con un intervalo de temperatura de 0 a 300°C.

Para controlar el nivel de la fase acuosa se adaptó una válvula (9) operada manualmente. La cantidad de agua eliminada se colectó en una probeta (10).

La capacidad aproximada del equipo es de 105 cm³, sin embargo, solo se utilizaron 68 cm³ para todas las muestras experimentales. Del volumen utilizado correspondieron aproximadamente 20 cm³ de la emulsión de crudo Maya y 48 cm³ de solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl). Al concluir cada experimento se determinó la cantidad de agua salobre separada del crudo debido a la fuerza eléctrica. Este equipo se construyó en el taller de vidrio de la Facultad de Química.

En la figura 3.2 se muestra una fotografía del equipo utilizado, esta se tomó antes de iniciar el desarrollo experimental.



Figura 3.2 Equipo experimental

3.2 Procedimiento experimental

El sistema de estudio estuvo constituido por dos fases: la primera de ellas es una solución acuosa de sulfato de cobre emulsionada en el crudo Maya. La segunda es la fase acuosa con sal (salmuera). En la figura 3.3 se muestra la ubicación de las fases en el sistema.

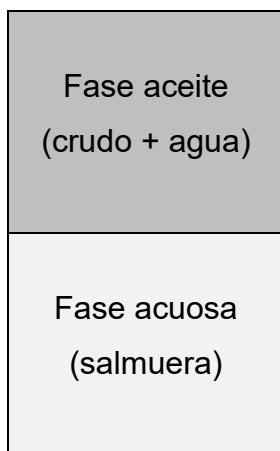


Figura 3.3 Identificación de las fases del sistema

3.2.1 Preparación de la emulsión

El estudio experimental del desalado electrostático de crudo Maya, requirió controlar las condiciones de la emulsión, para esto, se prepararon emulsiones agua en crudo Maya (W/O), el agua empleada para preparar la emulsión de crudo, consistió en una solución acuosa de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con 0.08M de concentración. La adición de sulfato de cobre (electrolito) se empleó con la finalidad de condicionar la carga eléctrica de las gotas de agua emulsionada. Se utilizó este electrolito por facilidad en su manejo, aunque pudieron utilizarse otras sustancias inorgánicas (Pérez, 2000).

Con la solución de sulfato de cobre se prepararon 530cm^3 de la emulsión de crudo Maya, con una proporción en volumen de 11% de solución. La mezcla se agitó a 600 r.p.m en un agitador "Termolyne Mod. 10258", a una temperatura de 45°C durante 4 horas. Después de agitar la emulsión se dejó en reposo por más de 48 horas, periodo en el cual no se observó separación de las fases por sedimentación. El porcentaje de agua se eligió con base en resultados previos en el proceso de desalado electrostático. En la siguiente imagen se muestra el proceso de agitación y calentamiento de la emulsión agua en crudo.



Figura 3.4 Preparación de la emulsión agua en crudo

Para la fase acuosa utilizada en los experimentos llevados a cabo en el electrodeshidratador se preparó una solución de cloruro de sodio (NaCl) con 0.1M concentración.

3.2.2 Agua de dilución

Para llevar a cabo el proceso de desalado del petróleo crudo se requirió diluir la concentración de sal presente en el agua emulsionada, esto se logró añadiendo una cantidad de agua dulce a la emulsión de crudo. Con un mezclado adecuado, el agua de dilución incrementó el tamaño de las gotas del agua emulsionada. El agua utilizada en el desalado de crudo se indicará como agua de dilución.

3.2.3 Efecto de adicionar diferentes emulsificantes en el desalado electrostático

El estudio del efecto que se tiene en el sistema variando el tipo de emulsificante en el desalado electrostático de crudo se llevó a cabo mezclando el agua de dilución al 5%, el desemulsificante al 0.3% (C_s), junto con la emulsión de crudo y agitando a 300 r.p.m, a una temperatura de 20°C durante 15 minutos. Posteriormente esta mezcla se sometió a deshidratación en la celda con un voltaje de 390V y 80°C. El tiempo de deshidratación fue de una hora. Como se mencionó anteriormente, del volumen utilizado correspondió aproximadamente 20 cm³ de la emulsión de crudo Maya y 48 cm³ de solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl), esta última se expresará como C_e .

Para los desemulsificantes utilizados se prepararon 5 ml de disolución 0.1M de cada uno, ya que estos se encontraban en presentación sólida, en el caso del Trioleato de sorbitán polioxietilenado que estaba en presentación líquida se diluyó para que todos los aditivos tuvieran la misma concentración. En la imagen siguiente se muestra el equipo experimental en operación.



Figura 3.5 Equipo experimental durante el desalado de crudo

3.3 Resultados

Las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 muestran los resultados del volumen de agua obtenidos con los desemulsificantes catiónicos, aniónicos y no iónicos. También se muestran los porcentajes de deshidratación correspondientes a cada volumen de agua eliminada, de acuerdo a la ecuación (2.2). El porcentaje de deshidratación está referido únicamente a la cantidad de agua originalmente presente en el crudo. Para esto, al volumen de agua de entrada a la celda que es de 3.2 ml (5% de 20+11% de 20) se le resta el volumen de agua eliminado. Por ejemplo, en el caso del dodecil sulfato de sodio se obtuvo un volumen eliminado de agua de 1.10 ml. Este valor es restado al valor de agua que entro a la celda que es de 3.2 ml, dividido por 3.2, restado a 1 y multiplicado por 100%, resultando un porcentaje de deshidratación de 34.3%.

Tabla 3.1 Desemulsificantes catiónicos

Desemulsificante	Clasificación	Agua eliminada W_2 (cm ³)	Deshidratación (%)
Cloruro de dodecil trimetil amonio	Lineal	0.55	17.2
Cloruro de tetrabutilamonio	Ramificado	0.00	0.00

Valores constantes: $C_e=0.1M$ NaCl, $C_s=0.3\%$, $W_1=11\%$

Tabla 3.2 Desemulsificantes aniónicos

Desemulsificante	Clasificación	Agua eliminada W_2 (cm ³)	Deshidratación (%)
Dodecil sulfato de sodio	Lineal	1.10	34.4
Sulfato de amonio	Ramificado	1.30	40.6

Valores constantes: $C_e=0.1M$ NaCl, $C_s=0.3\%$, $W_1=11\%$

Tabla 3.3 Desemulsificantes no iónicos

Desemulsificante	Clasificación	Agua eliminada W_2 (cm ³)	Deshidratación (%)
Alcohol de polivinilo	Lineal	1.70	53.1
Etanol	Lineal	0.00	0.00
Trioleato de sorbitán polioxietilenado	Ramificado	0.00	0.00

Valores constantes: $C_e=0.1M$ NaCl, $C_s=0.3\%$, $W_1=11\%$

En la siguiente imagen se observa el agua separada de la emulsión al utilizar el alcohol de polivinilo.



Figura 3.6 Comparación del agua extraída de la emulsión (tubo de ensayo) y la solución acuosa de NaCl (probeta) al utilizar alcohol de polivinilo como desémulsificante

En la imagen siguiente se muestra la emulsión aceite en agua obtenida en uno de los experimentos, en donde las gotas de crudo se encuentran en la superficie de la fase acuosa.



Figura 3.7 Emulsión de aceite en agua

3.3.1 Composición de la muestra obtenida con alcohol de polivinilo

Con el fin de conocer la composición de la muestra obtenida en un mayor volumen, se sometió a un análisis con espectroscopia de emisión atómica, en la cual, se midió la absorción y emisión de radiación de la muestra. Se utilizó como medio de atomización la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). En

términos generales, este método consiste en descomponer la muestra en partículas elementales, en estado gaseoso, la cual es transportada por argón a la antorcha de plasma. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES, el cual se muestra en la siguiente imagen.



Figura 3.8 Equipo de espectroscopia ICP-OES

De acuerdo a la composición inicial de la emulsión de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). En este análisis solo se tomó en cuenta la presencia elemental del cobre por ser un elemento que no se encontraba saturado en la muestra y formar parte de la sal de interés. En la tabla siguiente se muestra su concentración inicial en la emulsión, de acuerdo a su porcentaje inicial en el compuesto, y la final en la muestra obtenida, así como, su porcentaje de obtención.

Tabla 3.4 Concentración de cobre

Concentración inicial de cobre (M)	Concentración final en la muestra (M)	Porcentaje de recuperación
0.02	1.32×10^{-05}	0.06

CAPITULO 4

**ANÁLISIS DE RESULTADOS
EXPERIMENTALES**

4.1 Análisis de resultados

De acuerdo a los resultados anteriores se observa que:

- Los tensoactivos aniónicos, tanto el dodecil sulfato de sodio y el sulfato de amonio, presentaron los mejores resultados de rendimiento en términos generales de deshidratación con 34.4% y 40.6% respectivamente.
- En el caso de los tensoactivos no iónicos solo el alcohol de polivinilo presenta resultados favorables, siendo el que mejor desempeño tuvo de todos los aditivos desemulsificantes con un 53.1% de deshidratación, sin embargo, el trioleato de sorbitán polioxietilenado no presentó ningún grado de desemulsificación.
- Los tensoactivos catiónicos obtuvieron los valores más bajos de % de deshidratación, siendo el cloruro de dodecil trimetil amonio el de mejor desempeño con un 17.2%, mientras que el cloruro de tetrabutilamonio no presenta ningún valor favorable.

Los resultados anteriores se muestran en las gráficas 4.1 y 4.2.

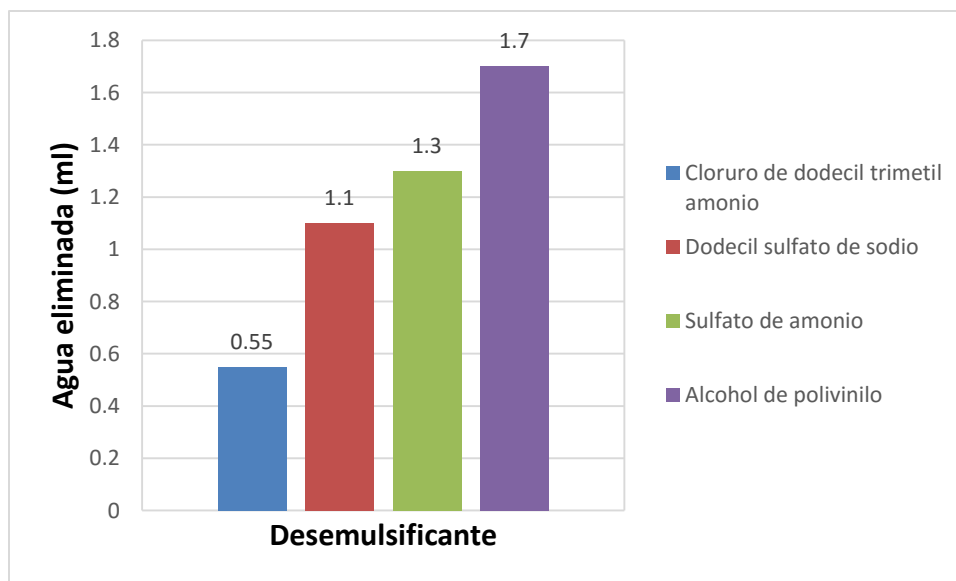


Figura 4.1 Cantidad de agua eliminada en el proceso de desalado electrostático

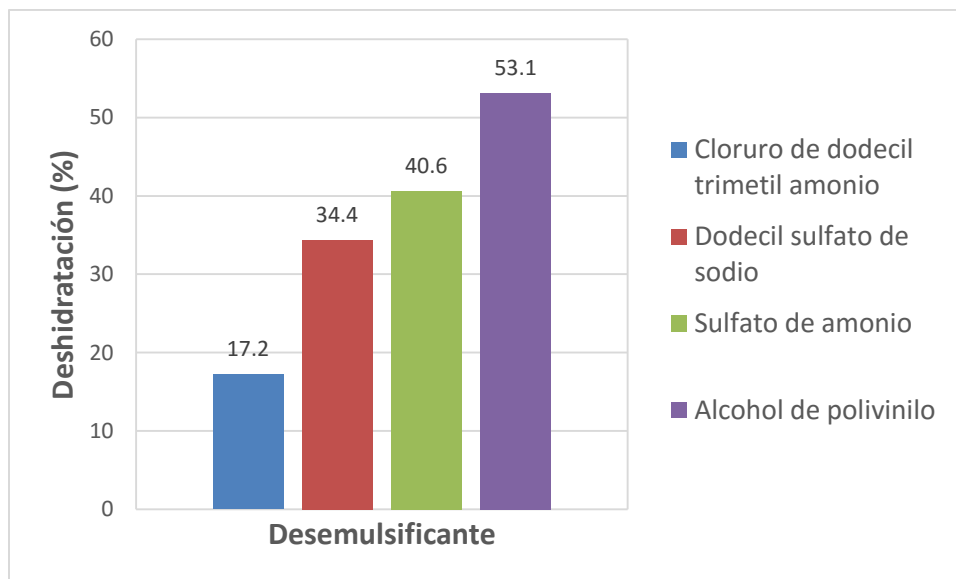


Figura 4.2 Rendimiento de los diferentes tensoactivos en el proceso de desalado de crudo Maya

4.2 Efecto de la estructura de los desemulsificantes utilizados

De acuerdo a los resultados presentados y planteando una respuesta al problema inicial, se proponen las siguientes tendencias en los resultados:

- En el caso de los catiónicos es con una estructura ramificada como el cloruro de dodecil trimetil amonio con la que se observan mejores resultados en comparación con una lineal, en este caso, el cloruro de tetrabutilamonio.
- Para los aniónicos el resultado es muy similar entre el dodecil sulfato de sodio que presenta una estructura lineal y el sulfato de amonio que tiene un mayor grado de ramificación, sin embargo, es este último el que tiene ligeramente un mejor desempeño.
- Para los desemulsificantes no iónicos se obtienen mejores resultados con una estructura lineal que ramificada, en este caso es el alcohol de polivinilo el que resultó ser el mejor desemulsificante de todos los estudiados experimentalmente, mientras que el trioleato de sorbitán polioxietileno y

con estructura ramificada, resulto ser el que tuvo el desempeño más desfavorable, junto con el cloruro de tetrabutilamonio.

4.3 Comparación del rendimiento del alcohol de polivinilo con alcohol etílico

Se realizó una experiencia más con alcohol etílico, ya que al tener características similares al poli-vinílico se buscaba saber el rendimiento de cada uno en base al tamaño de sus estructuras, sin embargo, no se obtuvieron resultados favorables con este alcohol.

4.4 Composición del volumen obtenido

Como se muestra en la composición del volumen obtenido, se obtuvo un valor de 0.84 mg/L de cobre presente en la muestra obtenida con el alcohol de polivinilo. Este valor es muy bajo en comparación con la concentración inicial del cobre al iniciar el experimento. El cobre se eligió ya que el espectrofotómetro solo analiza la presencia de elementos y el sodio presente estaba saturado, por lo que, no era posible medir su concentración. Este valor bajo de concentración de cobre se puede deber a que, este no estaba en su mayoría disuelto como elemento o ion, sino todavía permanecía como sal de sulfato de cobre, por lo que parte de su cantidad pudo no ser cuantificada. Otra posible explicación más viable, es que, la muestra no era del suficiente volumen como para que fuera analizada con mayor precisión a través del equipo de espectroscopia.

4.5 Efectos de otras variables durante el desalado electrostático de crudo

Maya

Durante la realización de este trabajo se observaron diferentes variaciones en el proceso, además de las descritas anteriormente, estas se describen a continuación.

4.5.1 Efecto de la temperatura

En el experimento original se planteaba realizar la electrodeshidratación a 45°C, sin embargo, se decidió cambiarla por una temperatura mayor, esta fue de alrededor de 80°C, debido a la influencia que esta puede tener en una mejor separación de la emulsión de agua en aceite.

4.5.2 Viscosidad y densidad del crudo

El petróleo utilizado se extrajo del pozo Constitución 1117, ubicado en Poza Rica, Veracruz. Este presentaba cualidades de un crudo pesado, ya que tenía un valor de viscosidad de 6036.2cP y una densidad de 17.7°API, medidas a 20°C. La viscosidad fue medida en el reómetro DHR-3. Su imagen se muestra a continuación.



Figura 4.3 Reómetro DHR-3 en el que se midió la viscosidad del crudo Maya

También se puede decir que el crudo era de difícil manejo para llevar a cabo la parte experimental, por lo que cierto volumen de las muestras se pudo perder entre el paso de calentamiento con agitación y su posterior adición a la celda de deshidratación. Sin embargo, se trató de que esta variable influyera lo menos posible en el resultado final.

Otra variación que se tuvo con la viscosidad, fue al recolectar la fracción final que pudo ser identificada como una parte del crudo que disminuyó su viscosidad debido al aumento de temperatura o a una parte emulsionada con agua que no se

separó del todo del resto del crudo. Esta parte no se tomó en cuenta para el resultado final ya que contenía una mayor parte de crudo y no se obtuvo con todos los desemulsificantes.

4.5.3 Volumen de crudo utilizado

Se realizaron varias experiencias previas con un volumen de 30 ml de crudo, sin embargo, se decidió cambiarlo por 20 ml, ya que cuando el crudo era introducido a la celda, la parte que corresponde a la interfase no coincidía en la altura de los electrodos, por los que no se aplicaba todo el voltaje a esta zona.

4.5.4 Volumen de salmuera

Al igual que el volumen de crudo, este se cambió para llevar a cabo la parte experimental, en un principio era de 42 ml y se varió a 48 ml, con la finalidad de que la interfase entre esta y el crudo se colocara entre los electrodos.

4.5.5 Cantidad y concentración de los desemulsificantes

La cantidad de emulsificante que se utilizó se basó en trabajos académicos anteriores, esta cantidad está por arriba de lo que se usaría a nivel industrial, esta cantidad fue el 0.3% de 20 ml que fue la cantidad de muestra de crudo utilizada, la cual da un valor de 0.06 ml de desemulsificante. La cantidad aproximada que se utilizaría en la industria petrolera sería de 0.00028 ml de tensoactivo para 20 mililitros de crudo, dicha cantidad es difícil de medir con el equipo disponible, por lo que se optó por la primera opción.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Las conclusiones se obtuvieron luego de analizar los resultados del rendimiento en el proceso de desalado electrostático de crudo Maya utilizando siete diferentes emulsificantes. En cada caso, se puso especial interés en la clasificación que estos tienen como tensoactivos y en la estructura que presentan (esto es, si sus moléculas son lineales o ramificadas).

El desemulsificante más adecuado de los que se utilizaron para el rompimiento o desestabilización de emulsiones agua en aceite que se producen en el crudo Maya, es el alcohol de polivinilo. Este presenta características de ser un tensoactivo tipo no iónico y lineal en su estructura, además de tener una cadena larga de carbonos. Sin embargo, en contraparte a lo anterior, no se obtuvieron resultados favorables con el otro desemulsificante no iónico utilizado, el cual fue el trioleato de sorbitán polioxietileno (Tween 85), el cual presenta una estructura ramificada.

También se concluyó que, además del alcohol de polivinilo, se obtuvieron resultados favorables en este proceso utilizando tensoactivos aniónicos como el dodecil sulfato de sodio y el sulfato de amonio. Estos tensoactivos tienen una estructura lineal y ramificada, respectivamente.

Por otra parte, los resultados más desfavorables los obtuvieron los desemulsificantes catiónicos, en este caso se usaron: cloruro de dodecil trimetil amonio que tiene una estructura lineal y cloruro de tetrabutilamonio que es ramificado en su molécula.

Entre las explicaciones que se dieron para justificar los resultados, se tiene que en el caso del alcohol de vinilo sus resultados favorables se deben a que, como se mencionó en el segundo capítulo, este tipo de tensoactivos no iónicos tienden a formar estructuras con formas miscelares que promueven la formación de emulsiones aceite en agua, lo cual es lo más deseable, ya que se invierten las fases en la emulsión original. Otro factor es su mayor peso molecular, lo cual, aumenta su capacidad de adsorción entre las dos fases. Esto está relacionado con

un mayor tamaño de la cadena lipofílica de este alcohol, en contraste con uno de cadena más corta, como lo fue el etanol.

Para dar una explicación al desempeño de los desemulsificantes aniónicos, se concluye que la presencia de grupos ramificados tiene un bajo efecto en la capacidad de adsorción del tensoactivo.

En el caso de los tensoactivos catiónicos, a pesar de que se obtuvieron resultados favorables con el cloruro de dodecil trimetil amonio, su rendimiento es pobre en comparación con los otros dos tipos de tensoactivos utilizados, por lo que se confirma que la influencia que tiene la presencia de ramificaciones en la capacidad de adsorción de la molécula es baja. Esta cualidad se encuentra de manera generalizada en los tensoactivos iónicos.

En el caso de los desemulsificantes con los cuales no se obtuvieron rendimientos favorables (como el trioleato de sorbitán polioxietileno, cloruro de tetrabutilamonio y el etanol), se corrobora que esto se debe a que provocan el efecto deseado en exceso (esto es, la formación de emulsiones estables aceite en agua), las cuales no se pudieron desestabilizar con el procedimiento realizado. Otra explicación que podría ser considerada es que las condiciones experimentales al ser constantes para todos los casos, no fueron las más adecuadas específicamente para este tipo de tensoactivos.

En lo que respecta a las condiciones de operación a las que se llevó a cabo el trabajo experimental, las variables que se mantuvieron constantes fueron: voltaje, temperatura, por ciento de agua presente en la emulsión, cantidad de agua de dilución o lavado, volumen de crudo, presión, intensidad de corriente, volumen de salmuera, además de la cantidad y concentración de los desemulsificantes utilizados.

5.2 Recomendaciones

Como recomendación para trabajos futuros relacionados con el presente, se menciona lo siguiente:

- En el caso de que se elija hacer pruebas con desemulsificantes, se podrían hacer mezclas de aditivos con el fin de cuantificar su desempeño en conjunto, esto se podría llevar a cabo realizando balances hidrofílicos y lipofílicos, dependiendo de los aditivos elegidos o disponibles.
- Se podrían diseñar diagramas terciarios específicamente para una emulsión de agua en crudo Maya. Esto con el fin de tener una mejor idea teórica de los valores de temperatura y concentración de desemulsificante, con el fin de invertir la emulsión a un aceite en agua de una manera más controlada.
- Investigar más a fondo las características de los desemulsificantes a utilizar, en especial, el Parámetro Crítico de Empaquetamiento (P). Este factor determina en gran medida la estructura que forman los agregados, siendo las estructuras en forma de micelas, las que promueven la formación de emulsiones aceite en agua.
- Incluir las llamadas “pruebas de botella”, en las cuales, las emulsiones tratadas se dejan reposar unos cuantos días, con el fin de apreciar físicamente el grado de separación de las emulsiones. Esto, aunado a que se podría trabajar con un mayor volumen y el análisis de su composición sería más sencillo.
- Para efectos de dilución, se podrían hacer pruebas con disolventes orgánicos en lugar de agua, por ejemplo, con tolueno, el cual de acuerdo a la teoría, es capaz de disolver la película interfacial de asfalteno.
- En la medida de lo posible, tratar de mantener una temperatura cercana a los procesos reales, la cual se encuentra entre 115 y 125°C. Esto se podría lograr utilizando una sustancia diferente al agua como medio de calentamiento.
- Conocer más a fondo las características del crudo utilizado, tales como la densidad, la viscosidad y la composición. Lo anterior, con el fin de tener una

correcta manipulación del propio crudo y una mejor idea del mecanismo que lleva a cabo la formación y desestabilización de las emulsiones, independientemente del método que se elija para este fin.

- Tomar como otro factor a considerar a la presión, con el fin de determinar experimentalmente su influencia en el proceso de desalado, ya que como se indica en la parte teórica de este trabajo, es conveniente aplicar una caída de presión baja en el caso de crudos pesados. Este valor estaría en el intervalo de 3 a 15 psig (20.3 a 103.4 kPa).

LISTA DE TABLAS

Número	Tabla	Página
CAPITULO 1		
1.1	Composición elemental del petróleo crudo	4
1.2	Clasificación del crudo con respecto a su densidad	6
1.3	Clasificación del crudo de acuerdo a su contenido de azufre	6
1.4	Características de los tres tipos de crudo mexicano	7
1.5	Precios de los tres tipos de crudo mexicano	7
CAPITULO 2		
2.1	Remoción de impurezas en el proceso de desalado	16
2.2	Tipos de sistemas coloidales	17

Número	Tabla	Página
2.3	Emulsificantes naturales más comunes en el petróleo	23
2.4	Espesor de la doble capa en función de la concentración de un electrolito	33
2.5	Valores de rendimiento típicos para desaladores de crudos pesados en una y dos etapas	60
2.6	Agua de lavado recomendado de acuerdo a la densidad del crudo	67
2.7	Caída de presión recomendada en la válvula de mezclado de acuerdo al tipo de crudo utilizado	68
2.8	Efecto del cambio de temperatura en la velocidad de sedimentación	77
2.9	Temperatura usada en cada tipo de crudo	78
2.10	Características de los agregados de emulsificantes en relación con el Parámetro Crítico de Empaquetamiento	81

Número	Tabla	Página
2.11	Consideraciones de los tensoactivos catiónicos	88
2.12	Consideraciones de los tensoactivos aniónicos	89
2.13	Consideraciones de los tensoactivos zwitteriónicos	91
2.14	Consideraciones de los tensoactivos no iónicos	93
2.15	Características de los tensoactivos catiónicos	97
2.16	Características de los tensoactivos aniónicos	97
2.17	Características de los tensoactivos no iónicos	98
CAPITULO 3		
3.1	Desemulsificantes catiónicos	106
3.2	Desemulsificantes aniónicos	107

Número	Tabla	Página
3.3	Desemulsificantes no iónicos	107
3.4	Concentración de cobre	109

LISTA DE FIGURAS

Número	Figura	Página
CAPITULO 1		
1.1	Composición relativa de 640 tipos de crudo	5
1.2	Proporción de la producción de petróleo en México, de acuerdo con el tipo de crudo	8
1.3	Proceso de destilación del crudo	11
CAPITULO 2		
2.1	Efecto del contenido de sodio en la eficiencia del catalizador	14
2.2	Energía libre de formación de las gotas de la emulsión	18
2.3	Rompimiento una fase en gotas de emulsión	19

Número	Figura	Página
2.4	Tipos de fases en emulsions	21
2.5	Emulsión contenida en petróleo crudo con agua libre	22
2.6	Estructura de continente de la molécula de asfalteno	24
2.7	Estructura de archipiélago propuesta para el asfalteno	24
2.8	Estructura del asfalteno en el crudo Maya	25
2.9	Estructura hipotética de una molécula de resina	25
2.10	Modelo de agregado de asfalteno	26
2.11	Agregados de asfalteno adsorbidos en la interface agua/aceite	27
2.12	Interpretación dinámica de la Regla de Bancroft en la formación de emulsiones agua en aceite	28

Número	Figura	Página
2.13	Ilustración del mecanismo de elasticidad de una película de espuma	30
2.14	Estabilización de una emulsión por pequeñas partículas	31
2.15	Estabilización de una emulsión por un cristal líquido lamelar	31
2.16	Esquema simplificado de la doble capa eléctrica alrededor de una partícula	32
2.17	Superposición de las dobles capas eléctricas en partículas adyacentes	32
2.18	Fuerzas de interacción entre dos partículas coloidales	34
2.19	Curva total de interacción	35
2.20	Estabilización electrostática y estérica de una emulsión por emulsificantes	36
2.21	Estabilización estérica de gotas de agua en una emulsión agua-crudo por asfaltenos y moléculas emulsificantes	36

Número	Figura	Página
2.22	Desestabilización de una emulsión agua-aceite por acción de una mezcla de alcohol etoxilado graso y dodecil sulfato de sodio	37
2.23	Antes y después del procesos de arrugado o compresión de una gota de emulsión de agua en crudo	38
2.24	Película de asfalteno después de compresión	39
2.25	Presión superficial contra Área	41
2.26	Puentes acuosos y las fuerzas de interacción en un agregado hidratado	43
2.27	Representación de la floculación o agregación	44
2.28	Curvas de energía potencial en la interacción de dos partículas coloidales	45
2.29	Representación de los procesos de cremado y sedimentación	46
2.30	Representación de la maduración de Oswald	48

Número	Figura	Página
2.31	Mecanismo de la coalescencia	49
2.32	Mecanismo de desestabilización de emulsiones	50
2.33	Diagrama de fases simplificado de la fracción volumen de aceite vs Temperatura	52
2.34	Esquema del dipolo inducido en una gota de agua por acción del campo eléctrico	56
2.35	Esquema de la atracción de dos gotas por la acción del campo eléctrico	57
2.36	Vista lateral de un desalador electrostático	60
2.37	Diagrama de flujo para desalado en una etapa	61
2.38	Diagrama de flujo para desalado en dos etapas a contracorriente	61
2.39	Efecto de la proporción de agua de lavado en el contenido de sal en el crudo	62

Número	Figura	Página
2.40	Efecto de la caída de presión en el mezclador sobre la eficiencia de desalado	63
2.41	Vista lateral del desalador de una etapa con equipo de control de nivel interfacial	64
2.42	Corte transversal de un desalador electrostático	65
2.43	Desalador electrostático con separación mecánica del agua y crudo	66
2.44	Agua y sólidos sedimentados en función del voltaje	70
2.45	Efecto de la dilución sobre la conductividad del crudo	73
2.46	Estructura anfipática de los tensoactivos	79
2.47	Parámetro Crítico de Empaquetamiento	80
2.48	Estructuras geométricas de los agregados de emulsificantes de acuerdo a su valor de CCP	82
2.49	Rompimiento de una película interfacial en espuma	83

Número	Figura	Página
2.50	Ruptura de una película delgada de aceite en un sistema aceite-agua-emulsificante	84
2.51	Cambios en el Parámetro Crítico de Empaquetamiento de las moléculas del emulsificante	85
2.52	Clasificación y representación esquemática de los tipos de tensoactivos según el tipo de disociación	86
2.53	Estructuras de algunos tensoactivos catiónicos representativos	87
2.54	Estructura de algunos tensoactivos aniónicos representativos	88
2.55	Estructura de algunos tensoactivos zwitteriónicos representativos	90
2.56	Estructura de algunos tensoactivos no iónicos representativos	92
2.57	Representación de la interfase de dos líquidos inmiscibles	94
CAPITULO 3		
3.1	Equipo experimental y accesorios	101

Número	Figura	Página
3.2	Equipo experimental	103
3.3	Identificación de las fases del sistema	103
3.4	Preparación de la emulsión agua en crudo	104
3.5	Equipo experimental durante el desalado de crudo	105
3.6	Comparación del agua extraída de la emulsión y la solución acuosa de NaCl	108
3.7	Emulsión de aceite en agua	108
3.8	Equipo de espectroscopia	109
CAPITULO 4		
4.1	Cantidad de agua eliminada en el proceso de desalado electrostático	111

Número	Figura	Página
4.2	Rendimiento de los diferentes tensoactivos en el proceso de desalado de crudo Maya	112
4.3	Reómetro DHR-3	114

LISTA DE ECUACIONES

Número	Ecuación	Página
CAPITULO 2		
2.1	Energía libre de Gibbs de formación	18
2.2	Cambio de energía libre de las partículas	28
2.3	Cambio de la presión en las partículas	29
2.4	Compresión de la película	39
2.5	Presión superficial	39
2.6	Ecuación de Young-Laplace	42
2.7	Ley de Stokes	47

Número	Ecuación	Página
2.8	Ecuación de Laplace	48
2.9	Coeficiente de reparto	54
2.10	Eficiencia de deshidratación	59
2.11	Eficiencia de desalado	59
2.12	Fuerza de atracción entre las gotas	69
2.13	Voltaje crítico	69
2,14	Potencia del equipo de desalado	71
2.15	Ley de Ohm	71
2.16	Resistencia eléctrica	73
2.17	Viscosidad cinemática y dinámica	75

Número	Ecuación	Página
2.18	Gravedad específica	75
2.19	Densidad en grados API	75
2.20	Densidad en función de la temperatura	76
2.21	Parámetro Crítico de Empaquetamiento	80

BIBLIOGRAFÍA

- 1) ANDRADE, Jorge. *Apparatus to Investigate Rag Layer Growth*. Master's Thesis: University of Calgary, Canada, 2009
- 2) BARTLEY, Don. *Heavy crudes, stocks pose desalting problems*. Oil & Gas Journal. February 1982, pp. 117-124
- 3) BIRD, STEWART Y LIGHTFOOT. *Fenómenos de transporte*. Reverté, México D.F. 1998, pp.1-1 a 1-34
- 4) CASTELLAN, Gilbert W. *Fisicoquímica*. Addison Wesley Longman, México, 1998, p.806, 811
- 5) CHOI, Dong. *How to buy and operate desalters*. Hydrocarbon Processing. March 2005, pp. 75-79
- 6) COSGROVE, Terence. *Colloid Science*. John Wiley & Sons, LTD. 2nd edition, England, 2010, p.14-19
- 7) EOW y MOJTABA. *Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology*. Chemical Engineering Journal. Elsevier Publishing Company, 2002, p.5
- 8) FETTER y BORREL. *Determinación de la temperatura óptima para realizar el proceso de desalado electrostático de crudo Maya*. Tesis de Licenciatura: UNAM, México, 2004
- 9) FLORES, Marco. *Síntesis de compuestos cuaternarios de amonio como agentes desemulsificantes para su aplicación en el proceso de deshidratación de mezclas de aceite crudo pesado*. Tesis de Licenciatura: UNAM, México, 2014
- 10) GARY y HANDWERK. *Petroleum refining technology and economics*. Marcel Dekker, 3th edition, New York, 2001, p. 5-23, 42-54
- 11) GUTZEIT, J. *Controlling crude unit overhead corrosion by improved desalting*. Hydrocarbon Processing. February, 2008, pp. 119-125
- 12) HARRIS, R. *Use desalting for FCC feedstocks*. Hydrocarbon Processing. August, 1996, pp.63-65

- 13) HOLMBER, JONSSON, KRONBERG y LINDMAN. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons, LTD. 2nd edition, England, 2003, p.10-24
- 14) HONGXING, SHANG-TIAN y ZHILONG. *Phase separation in a salting-out extraction system of ethanol–ammonium sulfate*. Separation and Purification Technology. Elsevier Publishing Company, 2015, p.35
- 15) INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO (IMP). *Acerca del petróleo*. México, 2015, <http://www.imp.mx>
- 16) INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA, GEOGRAFIA E INFORMATICA (INEGI). *Producción, consumo e inversión*. México, 2014, <http://www.inegi.gob.mx>, junio 2015
- 17) ISHIYAMA. *Scheduling cleaning in a crude oil preheat train subject to fouling: Incorporating desalter control*. Applied Thermal Engineering. Elsevier Publishing Company, 2010, p.2
- 18) JANICE, Barbara. *The insolation and characterization of wax from petroleum and its role in emulsion stability*. Doctoral Thesis: Faculty of North Carolina State University, United States, 1998
- 19) KAYALI, LIU y MILLER. *Microemulsions containing mixtures of propoxylated sulfates with slightly branched hydrocarbon chains and cationic surfactants with short hydrophobes or PO chains*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Elsevier Publishing Company, 2009, p.248
- 20) LAIDLER, MEISER. *Fisicoquímica*. Compañía Editorial Continental. Primera edición en español. México D.F. 2002, p 856
- 21) LAL, Nand. *Measurement and Modeling of Emulsion Layer Growth in Continuous Oil-Water Separations*. Master's Thesis: University of Calgary, Canada, 2010
- 22) MANDAL, K. *Improve desalter control*. Hydrocarbon Processing. April 2005, pp. 77-81
- 23) MORO y FALCÓN. *Separación de agua del petróleo por acción del campo eléctrico*. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 2006

- 24)ORTIZ, Diana. *Effect of Surfactants on Asphaltene Interfacial Films and Stability of Water-in-Oil Emulsions*. Master's Thesis: University of Calgary, Canada, 2009
- 25)PÉREZ, Bartolo. *Deshidratación del crudo Maya mediante un campo eléctrico de corriente continua*. Revista de la Sociedad Química de México. 2002, Vol.46, Núm.3.pp.227-234
- 26)PÉREZ, Bartolo. *Efecto de la variación del nivel de la fase acuosa en la deshidratación de emulsiones agua en el crudo Maya mediante campo eléctrico*. Tesis de Maestría: UNAM, México, 2000
- 27)PETRÓLEOS MEXICANOS (PEMEX). *Indicadores Petroleros*. México, 2015, <http://www.pemex.com>, enero, 2015
- 28)PETRÓLEOS MEXICANOS (PEMEX). *Petroleum Monthly Statistics*. México, 2015, <http://pemex.com>, diciembre, 2015
- 29)ROODBAN, N.H. *Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion*. Arabian Journal of Chemistry. King Saud University. Iran 2011.p.1-5
- 30)ROSEN y KUNJAPPU. *Surfactants and interfacial phenomena*. Wiley, 4th edition, New Jersey, 2012, pp.71, 98, 99,245
- 31)SALMÓN, HERERA, VALDÉS y LIRA. *Efecto de la concentración de surfactantes iónicos en el comportamiento electrocinético de asfalteno extraído de un crudo Maya mexicano*. Revista de la Sociedad Química de México. 2010, Vol. 9, Núm.3.p. 345
- 32)Schramm, Laurier. *Emulsions, Foams, and Suspensions. Fundamentals and Applications*. Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,Weinheim. 2005
- 33)SECRETARIA DE ENERGIA (SENER). *Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos*. México, 2013, <http://www.sener.com>, junio 2013
- 34)SON, YOON, LEE, CHO, KIM. *The potential applications in oil recovery with silica nanoparticle and polyvinyl alcohol stabilized emulsion*. Journal of Petroleum Science and Engineering. Elsevier Publishing Company, 2015, p.152

- 35)Urrutia. P. *Predicting Water-In-Oil Emulsion Coalescence From Surface Pressure Isotherms*. Master's Thesis: University of Calgary, Canada, 2006
- 36)WANG.L, WANG.H, ZHU, SONG, LIU.S, LIU. X, y JIANG. *Studies of Interfacial Activities of Four Kinds of Surfactants at Oil/Water Interface*. *Journal of Dispersion Science and Technology*. Taylor & Francis Group, LLC. China, 2012. p.375
- 37)ZAKARIA, M. *Characterization of Destructured Heavy Oil and Study of Asphaltenes Adsorption Over Solid Adsorbents*. Master's Thesis: University of Sherbrooke, Canada, 2009