



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA

E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS.

**“CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS BÁSICOS QUE
CONSTITUYEN UNA FORMULACIÓN COMERCIAL PARA EL
DESHIDRATADO DE PETRÓLEO”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:
LINO JAIR AGUILAR HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. FLAVIO SALVADOR VÁZQUEZ MORENO

ASESOR:
Dra. PATRICIA FLORES SANCHEZ.



CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO.

AGOSTO 2016

T-113-16

Ciudad de México, 4 de agosto del 2016.

Al C. Pasante:

LINO JAIR AGUILAR HERNÁNDEZ

Boleta:

2012320010

Carrera:

IQI

Generación:

2011-2015

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que la C. **Dra. Patricia Flores Sánchez** y el C. **Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno**, sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

“Caracterización y evaluación de los básicos que constituyen una formulación comercial para el deshidratado de petróleo”.

Resumen.

Introducción.

I.- Estado del arte.

II.- Materiales y métodos.


III.- Resultados y discusión.


Conclusiones.

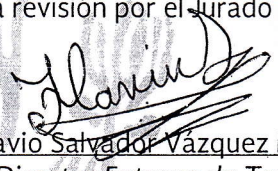
Referencias.


Anexo I.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en C. Rafael Xala Camacho
Presidente de la Academia de
Operaciones Unitarias.


Dra. Patricia Flores Sánchez
Directora Interna de Tesis
Ced. Prof. 1107222


Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno
Director Externo de Tesis
Ced. Prof. 1560197


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

T-113-16

Ciudad de México, a 15 de agosto de 2016

Al C. Pasante:

**LINO JAIR AGUILAR HERNÁNDEZ
PRESENTE**

Boleta:
2012320010

Carrera:
IQI

Generación:
2011-2015

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

“Caracterización y evaluación de los básicos que constituyen una formulación comercial para el deshidratado de petróleo”.

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieran.

Atentamente
JURADO

M. en C. Rafael Xala Camacho
Presidente

Dra. Patricia Flores Sánchez
Secretaria

Dr. Ricardo Santillán Pérez
1er. Vocal

Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno
2º. Vocal

M. en C. Edgar Iván Hernández Carbajal
3er. Vocal



El presente trabajo de tesis titulado “**Caracterización y evaluación de los básicos que constituyen una formulación comercial para deshidratado de petróleo**”, fue realizado en las instalaciones del *Instituto Mexicano del Petróleo* en el marco del proyecto D.61026, bajo la supervisión del Dr. Flavio Salvador Vazquez Moreno.

Ninguna información confidencial fue divulgada en este trabajo de tesis.

Dr. Flavio Salvador Vazquez Moreno

P.I.Q.I. Lino Jair Aguilar Hernández

Agradecimientos.

Agradezco infinitamente a las siguientes personas:

- A mis padres, Lino Aguilar Muñoz y Ma. Luisa Hernández Ruperto, quienes a lo largo de toda mi vida me han enseñado la importancia del estudio, los valores y ética de la persona que soy hoy en día. Quienes con su ejemplo he aprendido a nunca darme por vencido y a continuar adelante en cada problema. Ustedes que son mis pilares y a quienes amo con todo mi ser, muchas gracias por todo su apoyo a lo largo de esta aventura.
- A mis hermanos, Edgar Omar, Aide, Víctor Alfonso y Anallely, con quienes he compartido mis éxitos, mis derrotas, con quienes he llorado de felicidad y de tristeza, ustedes son mi inspiración para ser mejor día a día.
- A Rodrigo de Jesús García Jiménez, quien es uno de mis mejores amigos, a quien conocí en la mejor etapa de mi vida y que me ha demostrado el valor de una verdadera amistad, más que mi amigo, lo considero un hermano. Muchas gracias por todo.
- Al M. en C. Edgar Iván Hernández Carbajal quien me demostró que los mejores amigos, forman excelentes equipos de trabajo, con quien he compartido conocimientos y experiencias, en las cuales he visto que puedo confiar contigo en cualquier circunstancia.
- A mis amigos con los que compartí mi estancia en el IMP, Gabriel Guadalupe Gómez Pineda, Dr. Enrique Cevada Maya, Ing. Eduardo Becerril Romero, Jorge Ruiz, Carolina Espinoza, Jorge Mercado, Marco Chávez con quienes disfruté cada momento, meta y error dentro del Instituto Mexicano del Petróleo, quienes me brindaron en todo momento su amistad, apoyo y conocimiento, sin ustedes este camino hubiera sido difícil y aburrido.
- De igual forma quiero agradecer a Isaac Uriel Migueles Cruz, Miguel Ángel Sánchez Caballero, Marisol Bernardino Chávez, Diana Bernardino Chávez, Brandon Daniel Cermeño Sánchez, Miriam Gabriel Mora, Edher Alejandro Monroy Hernández, Carlos Fernando Dimas López, Ernesto Pedraza Nava, Alejandra Bustos Nieto, Cristian Ahicam Morales Soto, María Mireya Paz Gallardo, María del Socorro Esquivel Angulo, Ricardo Alfonso Salinas Domínguez, Verónica Santana Ortiz, Abel Alejandro Santos Caballero, Oscar Rojas y Marco Antonio Jaramillo Gómez quienes, a pesar del tiempo y la distancia, me demuestran que puedo contar incondicionalmente con ellos.
- Al Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno, quien confió en mí para desarrollar este trabajo de tesis y formar parte del equipo de trabajo para contribuir con el desarrollo tecnológico dentro de la industria petrolera del país.

- Al Dr. César Andrés Flores Sandoval, Dr. Fernando Álvarez Ramírez y al M. en C. Alfonso López Ortega, quienes me asesoraron a lo largo de mi estadía en el Instituto Mexicano del Petróleo aportándome diferentes perspectivas tanto personales como laborales.
- A la M. en C. Guadalupe Intriago Coronel, quien siempre ha mostrado un apoyo incondicional a todos los estudiantes de servicio social, tesis y posgrado del IMP.
- A mis profesores de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas las personas encargadas de forjarme como un Ingeniero Químico Industrial seguro de sí mismo y de lo que puede lograr, alentándome siempre a aprender más.
- Mis compañeros y amigos de generación: Javier Camacho, Giovanni Rodríguez, Daniel Carteño, Ofelia Rodríguez, Selene Aurora Castillo López, Armando Mora, Astrid Almanza, Antonio Díaz, Roberto Lujan, Atzin Rogel, Oswaldo Flores, Aarón Galindo, Miriam Ramírez, Claudia Escartín, Dulce Santillán, Ana Martínez, Abraham Ortiz, Jennifer González, Clara Sánchez, Esaú Murillo, Esaú Álvarez, Esmeralda Avilés, Araceli Jardón, Jesús Gómez, Héctor Javier Ramírez, Daniel Reyes, Amaury García, Andrés Santos, Abimael Steven, Mary Ann Templos, Khalil Estefanny Juárez Saucedo, Azucena Sandre, Elizabeth Arreola, Benedicto Zamora, Karen Armería, Carlos Bojórquez, Nayeli Chávez, Rodrigo Rayo, Diego Contreras, Margarita Vallejo y Guadalupe Solano, a quienes conocí a lo largo de cuatro años y medio, compartiendo todo tipo de experiencias que han marcado mi vida y por lo que jamás los olvidaré, cada uno de ustedes es muy especial para mí, por ello les dedico unas cuantas líneas en esta obra que muestra el esfuerzo y sacrificio que he hecho con y por ustedes.
- Al Instituto Politécnico Nacional, mi *alma mater*, donde a lo largo de siete años y medio ha sido mi segundo hogar, donde aprendí que cada sacrificio tiene una recompensa enorme. A quien siempre defenderé con orgullo y argumentos, porque se es politécnico por convicción y no por circunstancia.
- Al Instituto Mexicano del Petróleo donde este trabajo de tesis fue desarrollado, permitiéndome explotar mis capacidades y habilidades para el desarrollo tecnológico del país.

Espero que cada una de las personas nombradas aquí, estén orgullosas de mí, como yo de ustedes, los quiero mucho y muchas gracias por ser parte de este logro en mi vida, este es un trabajo de todos nosotros.

Introducción.

Debido al aumento de explotación de yacimientos de aceite crudo pesado y la formación de emulsiones de agua-en-aceite muy estables y difíciles de romper con métodos tradicionales, todo ello con el fin de cumplir con los estándares de calidad de PEMEX exploración y producción (contenido de agua menor a 1 % vol.), para ello es necesaria la intervención de agentes químicos que aceleren la desestabilización de dicha emulsión, coalescan las gotas y clarifiquen la fase acuosa.

Actualmente se cuentan con formulaciones comerciales base poliéter, las cuales han sido desarrolladas con base en la experiencia de su comportamiento en diferentes tipos de aceite.

El trabajo de investigación presenta una metodología de caracterización y evaluación de básicos deshidratantes de una formulación comercial, que permite establecer la relación que tienen las propiedades de cada especie química que interviene y el fenómeno de deshidratado.

Un básico deshidratante se define como un componente puro (poliéter), con propiedades y características únicas. Y la formulación se define como el conjunto de diferentes básicos deshidratantes en diferentes proporciones.

El trabajo se efectuó en 4 etapas que fueron:

1. Caracterización de los aceites crudos. Análisis físicos y análisis S.A.R.A.
2. Caracterización de los agentes desemulsificantes mediante técnicas instrumentales analíticas, como lo son la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). La resonancia magnética nuclear (RMN) y la cromatografía por exclusión de tamaños (CET).
3. Evaluación fisicoquímica de los agentes deshidratantes y de la formulación mediante una prueba estática conocida como prueba de botella.
4. Estudio teórico del fenómeno de deshidratado de los aceites crudos mediante simulación computacional de Dinámica de Partículas Disipativas (DPD).

Todo lo anterior tiene por objetivo comprender el efecto de las propiedades de los agentes desemulsificantes de manera individual y de manera conjunta (formulación) y a su vez establecer la relación de dichas propiedades en una formulación comercial con base en la proporción.

Justificación:

El trabajo de investigación que se realizó dentro del Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.), se efectuó con el propósito de estudiar, caracterizar y evaluar un conjunto de básicos comerciales que constituyen una formulación comercial para el deshidratado de petróleo, la cual es la más utilizada en el territorio nacional, en los procesos de acondicionamiento integral de los aceites crudos mexicanos.

Las razones para realizar este estudio fueron tener un fundamento teórico-práctico en el mecanismo de deshidratado, determinar la estructura molecular de los básicos comerciales de la formulación y finalmente, elucidar las variables que dominan el fenómeno de deshidratado.

El cumplimiento de los estándares de deshidratado es un proceso de vital importancia dentro de la refinación, debido a esto, es importante identificar los parámetros necesarios para un deshidratado eficaz, eficiente y rentable que pueda funcionar en cualquier tipo de aceite crudo, disminuyendo los costos de operación, producción y mantenimiento.

Objetivo general

Caracterizar fisicoquímicamente mediante técnicas analíticas instrumentales una serie de poliéteres y evaluar su desempeño como desemulsificantes de petróleo de manera individual y en formulación.

Objetivos particulares

1. Caracterizar fisicoquímicamente un conjunto de emulsiones modelo de agua-en-aceites crudos ligero y pesados (W/O).
2. Caracterizar una serie de básicos deshidratantes tipo poliéter mediante técnicas instrumentales.
3. Evaluar el desempeño individual y formulación de estos básicos deshidratantes como agentes desemulsificantes de aceites crudos.
4. Elucidar el mecanismo de desestabilización de los poliéteres en emulsiones agua/petróleo mediante un estudio teórico de Dinámica de Partículas Disipativas (DPD).

Hipótesis

La combinación adecuada de poliéteres desemulsificantes de diversas composiciones y masas moleculares permitirá incrementar su desempeño como desemulsificantes de petróleo.

Resumen.

En esta investigación se caracterizaron una serie de tres aceites crudos: un ligero y dos pesados, con el fin de determinar las características químicas y físicas de cada uno de ellos, como lo es su composición, gravedad API y contenido de asfaltenos, las cuales repercuten directamente en la estabilidad de la emulsión que forman durante los procesos de extracción y se realizaron mediante emulsiones modelo (30 % vol.) preparadas en el laboratorio

En el trabajo de tesis se analizaron los componentes de una formulación deshidratante comercial en el territorio mexicano con el objetivo de determinar sus propiedades fisicoquímicas y la interacción en las emulsiones modelo que se presentan durante el fenómeno de deshidratado.

Las caracterizaciones fueron las siguientes: A) Gravimetría; esta técnica determino la concentración de cada uno de los compuestos. B) La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), la cual permitió conocer los principales grupos funcionales presentes en los básicos deshidratantes. C) La espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN - ^{13}C) determinó el arreglo de cada uno de los básicos, la relación entre el polióxido de propileno (POP) – polióxido de etileno (POE) y la masa molecular promedio en número (M_n). D) La cromatografía de exclusión de tamaños (CET) corroboró la masa molecular promedio en número y calculo el índice de polidispersidad (I) de los básicos en estudio.

La tercera etapa del trabajo consistió en la evaluación mediante pruebas de botella de la formulación comercial y de cada uno de los básicos en cada una de las emulsiones modelo de los aceites crudos. Esto demostró cuál es la función que posee cada uno de ellos (Rompedor, coalescedor, clarificante) en la formulación comercial y si existe alguna clase de sinergia entre ellos.

Finalmente, se realizó un estudio teórico acerca de la interacción que existe en el sistema "agua/polímero/aceite"; este se basó en las propiedades físicas (como la solubilidad) de cada uno de los componentes entre los demás componentes y entre sí mismos. Dicho estudio aclaró el mecanismo de deshidratado del aceite crudo, el cual se logra mediante la formación de brechas entre las gotas de agua (fenómeno de coalescencia), cubiertas por los copolímeros que desplazaron a los surfactantes naturales del petróleo como lo mostró la simulación de Dinámica de Partículas Disipativas (DPD).

La investigación demostró la sinergia que existe en la formulación comercial de los agentes deshidratantes, la cual está diseñada para trabajar en diferentes clases de aceites crudos mexicanos.

Contenido

Agradecimientos.....	I
Introducción.....	III
Justificación.....	IV
Objetivo general.....	V
Objetivos particulares.....	V
Hipótesis.....	V
Resumen.....	VI
Contenido.....	VII
Lista de tablas.....	XI
Lista de figuras.....	XIII
Capítulo I Estado del arte.....	1
1.1 Definición de polímero.....	2
1.1.1 Historia de los polímeros.....	2
1.2 Clasificación de los polímeros.....	5
1.2.1 Clasificación por su origen.....	5
1.2.2 Clasificación de acuerdo a sus propiedades térmicas.....	6
1.2.2.1 Termoplásticos.....	6
1.2.2.2 Termoestables.....	6
1.2.2.3 Elastómeros.....	7
1.2.3 Clasificación por su estructura molecular.....	7
1.2.3.1 Polímeros lineales.....	7
1.2.3.2 Polímeros ramificados.....	7
1.2.4 Clasificación por su mecanismo de reacción.....	8
1.2.4.1 Policondensación o polimerización por etapas.....	9
1.2.4.2 Síntesis por adición o por crecimiento de cadena.....	9
a) Polimerización iónica.....	10
Polimerizaciones por apertura de anillo.....	10
1) Catiónica.....	11
2) Aniónica.....	11
b) Polimerización vía radicales libres.....	11
1.3 Técnicas de polimerización.....	12
1.3.1 Polimerización en masa.....	12
1.3.2 Polimerización en solución.....	12
1.3.3 Polimerización en suspensión.....	12

1.3.4	Polimerización en emulsión.....	13
1.4	Copolímeros.....	14
a)	Alternado.....	15
b)	Aleatorio.....	15
c)	En bloque.....	15
d)	Injerto.....	15
	Poliéteres.....	15
1.5	Distribución de masas moleculares.....	16
a.	Masa molecular promedio en número (\overline{M}_n).....	16
b.	Masa molecular promedio en masa (\overline{M}_w).....	17
c.	Masa molecular promedio viscosimétrica (\overline{M}_v).....	17
1.5.1	Índice de polidispersidad (I).....	18
1.6	Petróleo.....	19
1.6.1	Definición de petróleo.....	19
1.6.2	Historia del Petróleo.....	20
1.6.3	Composición química del petróleo.....	22
1.6.4	Clasificación de petróleo.....	22
•	Clasificación API.....	23
•	Clasificación según su composición.....	23
1.6.5	Acondicionamiento físico y químico del petróleo.....	24
•	Separación del gas.....	24
•	Destrucción de la emulsión agua-Petróleo.....	25
a)	Emulsión.....	25
b)	Clases de Emulsiones.....	26
1.	“Mousse de Chocolate”, derrame de aceite crudo.....	26
2.	Emulsiones agua en aceite formadas durante la extracción.....	26
c)	Clases de surfactantes.....	26
	Definición de surfactante.....	27
•	No-iónicos.....	27
•	Aniónicos.....	27
•	Catiónicos.....	27
•	Anfotéricos.....	27
1.6.6	Fenómeno del deshidratado.....	28
i.	Acercamiento macroscópico de las gotas.....	30
ii.	Drenaje de la película.....	31
iii.	Coalescencia.....	32
1.7	Dinámica de partículas disipativas.....	33
	Capítulo II Materiales y métodos.....	35
2.1	Materiales utilizados.....	36

2.1.1	Muestras utilizadas.....	36
2.1.2	Baño térmico.....	36
2.2	Técnicas instrumentales analíticas de caracterización.....	37
2.2.1	Gravimetría.....	37
2.2.2	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	38
2.2.3	Resonancia magnética nuclear (RMN).....	41
2.2.4	Cromatografía de exclusión de tamaños (CET).....	45
2.3	Caracterización de aceites crudos.....	50
2.3.1	Técnicas de caracterización más comunes.....	50
2.3.2	Análisis SARA.....	52
2.3.3	Crioscopia.....	53
2.3.4	Osmometría de presión de vapor.....	54
2.4	Evaluación fisicoquímica de básicos deshidratantes.....	55
2.4.1	Preparación de emulsiones modelo de agua en aceite crudo.....	55
2.4.2	Microscopía óptica.....	56
2.4.3	Preparación de disoluciones de agentes deshidratantes.....	57
2.4.4	Prueba de botella.....	57
2.5	Diseño de experimentos.....	60
Capítulo III: Discusión de resultados.....		63
3.1	Introducción.....	64
3.2	Caracterización fisicoquímica de las muestras.....	64
3.2.1	Gravimetría.....	65
3.2.2	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.....	65
3.2.3	Resonancia magnética nuclear de básicos deshidratantes comerciales.....	67
	• Petronic – 03.....	68
	• Petronic – 89.....	71
	• Petronic – 71.....	72
	• Petronic – 14.....	73
3.2.4	Cromatografía por exclusión de tamaños.....	74
3.3	Caracterización de aceites crudos.....	75
3.3.1	Aceite crudo ligero Kavil-7.....	75
	1. Análisis físicos.....	75
	2. Análisis SARA.....	75
3.3.2	Aceite crudo pesado Kavil-8.....	76
	1. Análisis físicos.....	76
	2. Análisis SARA.....	76

3.3.3	Aceite crudo pesado Kavil-9.....	77
1.	Análisis físicos.....	77
2.	Análisis SARA.....	77
3.3.4	Micrografías.....	78
3.4	Evaluación del desempeño como agentes deshidratantes.....	79
3.4.1	En aceite crudo ligero Kavil-7.....	80
	FDH – 01.....	80
	• Petronic - 71.....	81
	• Petronic - 14.....	83
	• Petronic - 03.....	84
	• Petronic - 89.....	85
3.4.2	En aceite crudo pesado Kavil-8.....	88
	FDH - 01.....	88
	• Petronic - 71.....	89
	• Petronic - 14.....	91
	• Petronic - 03.....	92
	• Petronic - 89.....	94
3.4.3	En aceite crudo pesado Kavil-9.....	96
	FDH - 01.....	96
	▪ Petronic - 71.....	97
	▪ Petronic - 14.....	99
	▪ Petronic - 03.....	100
	▪ Petronic - 89.....	101
3.5	Modelización DPD.....	104
	Conclusiones.....	111
	Bibliografía.....	115
	Anexo I.....	121

Lista de tablas.

Tabla 1.1 Ventajas y desventajas de las técnicas de polimerización.....	14
Tabla 1.2 Clasificación API del petróleo.....	23
Tabla 1.3 Clasificación del petróleo según su composición.....	23
Tabla 2.1 Identificación de las muestras.....	36
Tabla 2.2: Regiones del espectro DEPT para integrar.....	44
Tabla 2.3 Análisis físicos más comunes para el petróleo [40], según los métodos ASTM.....	51
Tabla 2.4 Diseño de experimentos realizados para la caracterización de las muestras.....	61
Tabla 2.5 Diseño de experimentos realizados para la caracterización de los aceites crudos.....	62
Tabla 2.6 Diseño de experimentos realizados para la evaluación fisicoquímica de los aceites crudos.....	62
Tabla 3.1 Resultados obtenidos por gravimetría.....	65
Tabla 3.2: Regiones del espectro DEPT a integrar.....	67
Tabla 3.3 Resultados de la integración para la masa molecular en número del básico Petronic - 03.....	68
Tabla 3.4 Fracción mol de los arreglos obtenidos por la adición de OP para el Petronic - 03.....	70
Tabla 3.5 Resultados de la integración para la masa molecular en número del básico Petronic - 89.....	71
Tabla 3.6 Fracción mol de los arreglos obtenidos por la adición de OP para el Petronic - 89.....	71
Tabla 3.7 Resultados de la integración para la masa molecular en número del básico Petronic - 71.....	72
Tabla 3.8 Fracción mol de los arreglos obtenidos por la adición de OP para el Petronic - 71.....	72
Tabla 3.9 Resultados de la integración para la masa molecular en número del básico Petronic - 14.....	73

Tabla 3.10 Fracción mol de los arreglos obtenidos por la adición de OP para el Petronic – 14.....	73
Tabla 3.11 Resultados obtenidos por RMN para los básicos caracterizados.	74
Tabla 3.12 Resultados obtenidos por CET para los básicos caracterizados...	74
Tabla 3.13 Resultados de los análisis físicos para el aceite ligero Kavil-7.....	75
Tabla 3.14 Resultados del análisis S.A.R.A. para el aceite ligero Kavil-7.....	75
Tabla 3.15 Resultados de los análisis físicos para el aceite pesado Kavil-8....	76
Tabla 3.16 Resultados del análisis S.A.R.A. para el aceite pesado Kavil-8....	76
Tabla 3.17 Resultados de los análisis físicos para el aceite crudo pesado Kavil-9.....	77
Tabla 3.18 Resultados del análisis S.A.R.A. para el aceite crudo pesado Kavil-9.....	77
Tabla 3.19 Micrografías de la emulsión agua/aceite a 5 y 10 minutos de emulsificado y a velocidad de agitación máxima para los aceites crudos Kavil-7 y Kavil-8.....	78
Tabla 3.20 Micrografías de la emulsión agua/aceite a 5, 10 y 15 minutos de emulsificado y a velocidad de agitación máxima para el aceite crudo Kavil-9.....	78
Tabla 3.21 Parámetros para la preparación de las emulsiones sintéticas (W/O).....	79
Tabla 3.22 Resultados de la evaluación fisicoquímica de los básicos y de la formulación comercial en el aceite crudo Kavil - 7.....	86
Tabla 3.23 Resultados de la evaluación fisicoquímica de los básicos y de la formulación comercial en el aceite crudo Kavil-8.....	95
Tabla 3.24 Resultados de la evaluación fisicoquímica de los básicos y de la formulación comercial en el aceite crudo Kavil -9.....	102
Tabla 3.25 Resultados de la evaluación fisicoquímica de los básicos de la formulación, mostrando el aceite en el que mejor se desempeña, así como las propiedades que desempeñó en cada tipo de aceite.....	103

Lista de figuras.

Figura 1.1 Formación de un polímero.....	2
Figura 1.2 Hermann Staudinger junto a su modelo polimérico.....	3
Figura 1.3 Línea del tiempo de los polímeros.....	4
Figura 1.4 Materiales de uso común hechos de polímeros.....	4
Figura 1.5 Algodón, ejemplo de polímero natural.....	5
Figura 1.6 Ácido desoxirribonucleico (ADN), ejemplo de un polímero biológico.....	5
Figura 1.7 Artículos de uso común hechos con polímeros sintéticos.....	6
Figura 1.8 Ejemplos de polímeros de acuerdo a sus propiedades térmicas...7	
Figura 1.9 Estructura de los polímeros.....	7
Figura 1.10 Etapas del mecanismo molecular de polimerización radicalar...8	
Figura 1.11 Ejemplificación molecular del sistema de polimerización por condensación.....	9
Figura 1.12 Ejemplificación del sistema de polimerización por adición.....	9
Figura 1.13 Polióxido de etileno comercializado bajo el nombre de carbowax.....	10
Figura 1.14 Mecanismo molecular de la polimerización iónica.....	11
Figura 1.15 a) Copolímero aleatorio, b) copolímero al azar, c) copolímero en bloque, d) copolímero injertado.....	15
Figura 1.16 Ejemplo de Distribuciones de Masas Moleculares.....	19
Figura 1.17 Teoría de la formación del petróleo.....	20
Figura 1.18 Distribución del petróleo en el subsuelo.....	20
Figura 1.19 Influencia de los productos de petróleo en nuestras vidas [23]...21	
Figura 1.20 Composición del petróleo.....	22
Figura 1.21 Tipos de emulsiones.....	25
Figura 1.22 Emulsión del tipo aceite-en-agua.....	26

Figura 1.23 Ejemplo de una molécula surfactante y sus tipos.....	27
Figura 1.24 Micrografía óptima de una emulsión (w/o).....	28
Figura 1.25 Representación de la estabilización de una gota de agua en aceite crudo.....	28
Figura 1.26 a) Efecto del drenaje de la película sobre la concentración de surfactantes naturales, b) efecto de la concentración superficial sobre la variación en la tensión interfacial en el interior de la película drenada.....	31
Figura 1.27 Esquema general de la desestabilización de una emulsión. Los fenómenos que ocurren son: Floculación, Coalescencia y Sedimentación [19].....	32
Figura 2.1 Baño térmico utilizado para las evaluaciones fisicoquímicas de los nuevos agentes deshidratantes.....	37
Figura 2.2 Ejemplo de las diferentes vibraciones que ocurren en la espectroscopia de infrarrojo [10].....	38
Figura 2.3 Imagen del Espectro electromagnético.....	39
Figura 2.4 Diagrama de un espectrofotómetro de infrarrojo.....	40
Figura 2.5 Equipo de FTIR utilizado en la Elucidación Estructural de las muestras analizadas del I.M.P.....	41
Figura 2.6 Imagen de la orientación de los espines de las moléculas sin aplicar un campo electromagnético (izquierda), y efecto del espín al momento de aplicarle un campo electromagnético (derecha).....	42
Figura 2.7 Equipo de RMN del Laboratorio de Resonancia Magnética del I.M.P.....	45
Figura 2.8 Esquema de un Cromatógrafo de Exclusión de Tamaños.....	47
Figura 2.9 Gráfico del tiempo de retención vs Log (masa molecular).....	48
Figura 2.10 Fotografía del Equipo de Cromatografía por Exclusión de Tamaños del laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.).....	49
Figura 2.11 Diagrama experimental del Análisis SARA [36].....	53
Figura 2.12 Microscopio óptico utilizado para la caracterización de las emulsiones de agua en aceite crudo.....	56
Figura 2.13 Microscopía óptica obtenida de una emulsión agua en aceite (30 % vol).....	56

Figura 2.14 Material utilizado para la disolución de las muestras.....	57
Figura 2.15 Botella de vidrio graduada utilizada en las pruebas de botellas.....	58
Figura 2.16: Escala Visual de la Interpretación de la Prueba de Botella:.....	59
a) Ejemplo de una emulsión agua en aceite (W/O) de crudo mexicano.	
b) Fenómeno denominado: “Mordiéndolo el aceite crudo”.	
c) La emulsión apenas comienza a romperse, y a esto se le denominan “trazas”.	
d) Se nota la ruptura de la emulsión en una fase elástica, es decir, el crudo se ve aún mezclado con el agua.	
e) Buena separación del agua, pero se observa AGUA SUCIA.	
f) Excelente separación del agua, y se observa AGUA LIMPIA.	
Figura 3.1 Espectro infrarrojo de uno de los básicos deshidratantes caracterizados (Petronic - 89).....	66
Figura 3.2 Espectro DEPT del básico Petronic - 03.....	68
Figura 3.3. Carbonos susceptibles a sufrir ataque nucleofílico en la adición de molécula de OP.....	69
Figura 3.4 Posibles arreglos por la adición de moléculas de OP.....	69
Figura 3.5 Espectro DEPT de la región de metilos del Petronic - 03.....	70
Figura 3.6 Espectro DEPT del básico Petronic - 89.....	71
Figura 3.7 Espectro DEPT del básico Petronic - 71.....	72
Figura 3.8 Espectro DEPT del básico Petronic - 14.....	73
Figura 3.9. Remoción de agua en función del tiempo de FDH - 01 en el aceite crudo ligero Kavil-7.....	80
Figura 3.10 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella de FDH - 01.....	80
Figura 3.11 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 71 en el aceite crudo ligero Kavil-7.....	81
Figura 3.12 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -71.....	82

Figura 3.13 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 14 en el aceite crudo ligero Kavil-7.....	83
Figura 3.14 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -14.....	83
Figura 3.15 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 03 en el aceite crudo ligero Kavil-7.....	84
Figura 3.16 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -03.....	84
Figura 3.17 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 89 en el aceite crudo ligero Kavil-7.....	85
Figura 3.18 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -89.....	86
Figura 3.19. Remoción de agua en función del tiempo de FDH - 01 en el aceite crudo Kavil-8.....	88
Figura 3.20 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella de FDH – 01.....	88
Figura 3.21 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic – 71 en el aceite crudo Kavil-8.....	89
Figura 3.22 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -71.....	90
Figura 3.23 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 14 en el aceite crudo Kavil-8.....	91
Figura 3.24 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -14.....	91
Figura 3.25 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 03 en el aceite crudo Kavil-8.....	92
Figura 3.26 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -03.....	93
Figura 3.27 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 89 en el aceite crudo Kavil 8.....	94
Figura 3.28 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -89.....	94

Figura 3.29 Remoción de agua en función del tiempo de FDH - 01 en el aceite crudo Kavil-9.....	96
Figura 3.30 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella de la FDH - 01.....	96
Figura 3.31 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 71 en el aceite crudo Kavil-9.....	97
Figura 3.32 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -71.....	98
Figura 3.33 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 14 en el aceite crudo Kavil-9.....	99
Figura 3.34 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic - 14.....	99
Figura 3.35. Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 03 en el aceite crudo Kavil-9.....	100
Figura 3.36 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -03.....	100
Figura 3.37 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 89 en el aceite crudo Kavil-9.....	101
Figura 3.38 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -89.....	101
Figura 3.39 Conjunto mínimo de meso-partículas y nomenclatura empleada para describir al modelo atomístico del cual proviene.....	104
Figura 3.40 Conjunto de mesomoléculas que describen las componentes del aceite crudo (saturado, aromático, resina y asfalteno), agua y copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno. En la Figura también se indican mediante letras las partículas del conjunto mínimo descrito en la Figura 3.39 que constituyen a estas mesomoléculas.....	105
Figura 3.41 Propuesta de mecanismo de desestabilización de la interfase agua/aceite debido a la presencia de agentes deshidratantes.....	106
Figura 3.42 Simulación de sistema blanco (emulsión de agua en aceite pesado Kavil-9 sin ningún agente desemulsificante) a distintos tiempos de simulación DPD. Por claridad en el extremo derecho se muestra el sistema sin agua, lo cual permitió observar la integridad de la película de aceite.....	107

Figura 3.43 Simulación de sistema con polímero (emulsión de agua en aceite pesado Kavil-9) a distintos tiempos de simulación DPD.....	108
Figura 3.44 Simulación de sistema antes de la formación de brechas entre las gotas de agua.....	109
Figura 3.45 Simulación de sistema después de la formación de brechas entre las gotas de agua las cuales aumentaron de tamaño considerablemente, además se formaron conglomerados de asfaltenos (líneas y/o zonas de color gris).....	110
Figura 3.46 Micrografía confocal laser que demuestra el desplazamiento de los asfaltenos fuera de la interfase de agua y aceite crudo, formando aglomerados (filamentos en la figura).....	110

Capítulo I.

Estado del arte.



Mamba negra (*Dendroaspis polylepis*)

La serpiente más venosa de África.

“Jamás desesperes, aun estando en las más sombrías aflicciones, pues de las nubes negras cae agua limpia y fecundante”.

- Proverbio chino.

“Caracterización y evaluación de los básicos que constituyen una formulación comercial para el deshidratado de petróleo”

1.1 Definición de polímero.

Etimológicamente, polímero es una palabra compuesta de las raíces griegas polis (πολύς= muchos) y meros (μερος=partes). Un polímero es una molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples, llamadas monómeros que se repiten a lo largo de la cadena, lo cual genera una alta masa molecular [1].

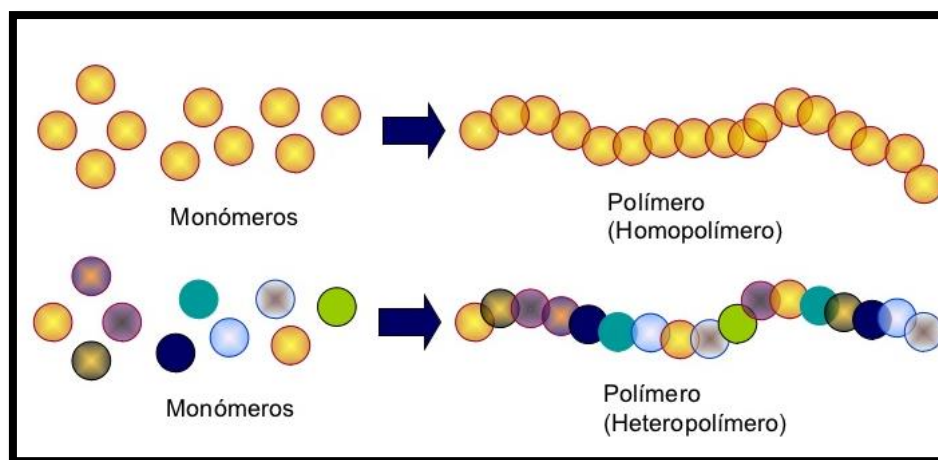


Figura 1.1 Formación de un polímero.

1.1.1 Historia de los polímeros.

Los polímeros han estado involucrados con la humanidad desde su aparición en el planeta; éstos han estado presentes en la naturaleza desde el inicio de la era de los seres vivos, son parte esencial de la genética, por lo cual su estudio, análisis y aplicación ha sido objeto de interés a través de los años.

Algunos ejemplos de polímeros en la vida cotidiana son: proteínas, ácido desoxirribonucleico (ADN), madera, caucho, resinas, etc. Algunos otros son sintéticos, por ejemplo: plásticos, adhesivos, fibras, entre otros.

La masa molecular de un polímero puede variar desde los 10,000 Dalton hasta varios millones de Dalton, estos se denominan polímeros de alta masa molecular. Aquellos que poseen una masa molecular por debajo de los 10,000 Dalton, se llaman oligómeros [2]. El número de unidades que se repiten a lo largo de una cadena determinada se llama grado de polimerización (X_n) [2].

El avance de la industria de los polímeros se intensificó a partir de 1926, cuando el químico alemán Hermann Staudinger (Figura 1.2) expuso su

teoría de los polímeros: largas cadenas de pequeñas unidades unidas por enlaces covalentes y masa molecular extremadamente alta (fundamento de la química de los polímeros) [3].

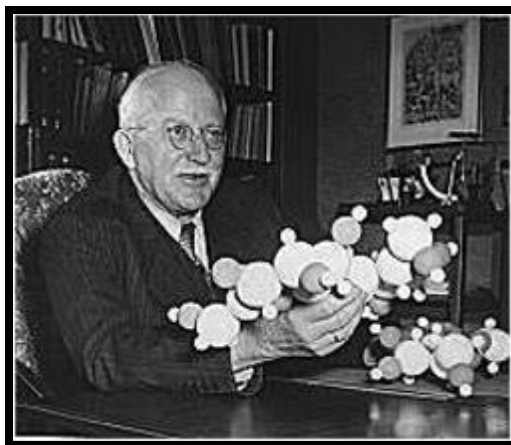


Figura 1.2 Hermann Staudinger junto a su modelo polimérico.

Muchas propiedades de los polímeros dependen de su masa molecular y de la interacción de sus cadenas. Entre estas propiedades pueden citarse: la viscosidad (μ), dureza, temperatura de fusión, resistencia al impacto, elasticidad, resistencia a la tensión, flexibilidad, etc. [4].

Esta industria volvió a sufrir otro gran avance en la segunda guerra mundial. Puesto que la mayoría de los países no recibía materias primas, ya sea porque el país que se la suministraba formaba parte de los países en contra, o porque las rutas de comercio estaban muy controladas, se vieron obligados a desarrollar nuevos polímeros para sustituir las materias primas con las que normalmente hacían los distintos productos o armas de combate. Ejemplo de esto puede ser el caucho sintético usado por Alemania para las ruedas de los tanques y el nylon, desarrollado por los E.E.U.U. Usado para fabricar textiles como paracaídas o prendas combinándolo con lana o algodón.

Durante la posguerra y hasta la era moderna, la industria de los polímeros ha seguido avanzando a pasos agigantados desarrollándose nuevos polímeros como el polietileno o el polipropileno, dos de los polímeros más usados en la actualidad, por mencionar algunos de ellos, las bolsas de los supermercados se encuentran hechas de polietileno, otro de ellos son las tapas-roscas de las botellas de PET (*polyethylene terephthalate*), son hechas de polipropileno. En la Figura 1.4, se muestran productos de uso común hechos de polímeros.

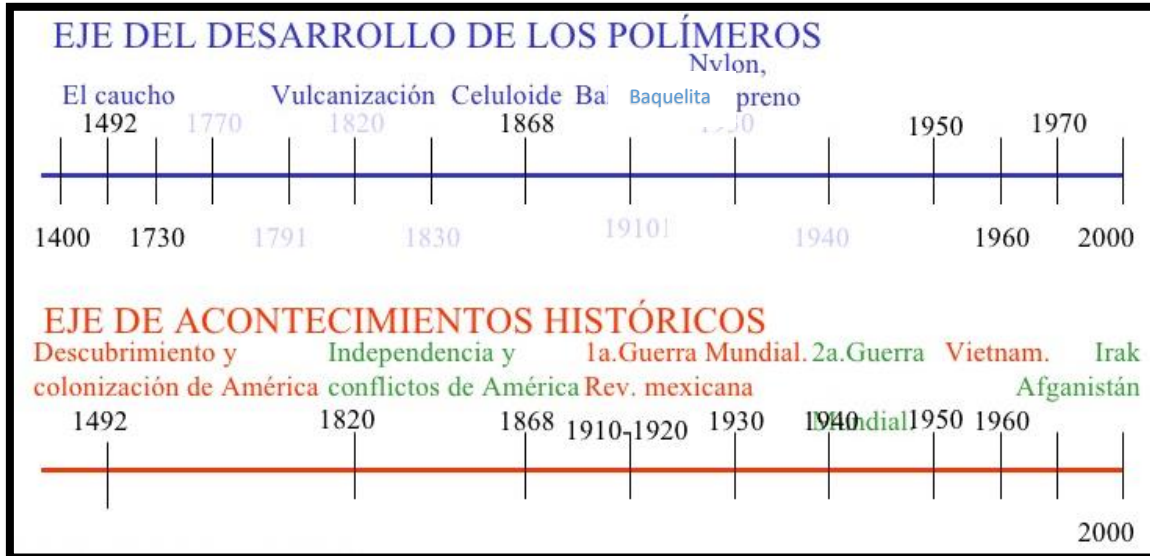


Figura 1.3 Línea del tiempo de la evolución de los polímeros [5].

Los polímeros sintéticos han revolucionado la vida actual. Sin embargo, como varios de estos productos son prácticamente indestructibles en el ambiente, su producción ha creado un problema ambiental muy serio [5].



Figura 1.4 Materiales de uso común hechos de polímeros.

1.2 Clasificación de los polímeros.

1.2.1 Clasificación por su origen.

Polímeros naturales.

Estos suelen ser de origen animal o vegetal, y han tenido aplicaciones domésticas desde hace muchos años. Ejemplo: lana y algodón para tejidos, caucho para calzado, madera para utensilios, etc.



Figura 1.5 Algodón, ejemplo de polímero natural.

Polímeros biológicos (biopolímeros).

Estos tienen una importancia vital en los procesos metabólicos de los seres vivos; proteínas funcionan para transportar las sustancias grasas a través de la sangre, elevando así las defensas del organismo, la celulosa que es la materia prima en la industria del papel y se obtiene principalmente de los árboles, almidón, el ácido desoxirribonucleico (ADN) el cual contiene la información genética necesaria para el desarrollo y funcionamiento de los seres vivos, responsable de características hereditarias (Figura 1.6) [6], [7].

La característica principal de ellos es que tienen una longitud de cadena bien definida.

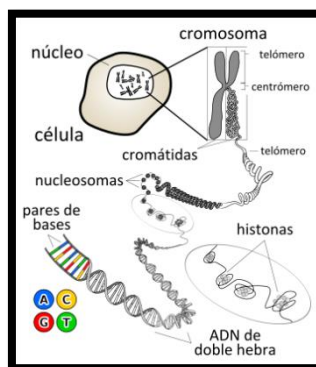


Figura 1.6 Ácido desoxirribonucleico (ADN), ejemplo de un polímero biológico.

1.2.2.3 Elastómeros.

Los elastómeros forman una gran familia de polímeros amorfos con una temperatura de transición vítrea baja. Pueden sufrir deformaciones, pero vuelven a su estado original una vez que cesa la fuerza que provoca su deformación. Están limitados a un cierto límite elástico, el cual, al sobre pasarlo deformara al polímero de forma permanente. Por ejemplo: las siliconas y el neopreno.



Figura 1.8 Ejemplos de polímeros de acuerdo a sus propiedades térmicas.

1.2.3 Clasificación por su estructura molecular.

La estructura molecular de los polímeros es idéntica a la de las moléculas que lo conforman, sin embargo, de acuerdo a la longitud de la cadena se pueden presentar distintas distribuciones.

1.2.3.1 Polímeros lineales.

Son aquellos que no presentan ramificaciones a lo largo de la cadena principal.

1.2.3.2 Polímeros ramificados.

Son aquellos que a lo largo de su cadena principal presenta conexión con otras cadenas en forma lateral. Estas cadenas laterales muchas veces presentan gran influencia en las propiedades del material.

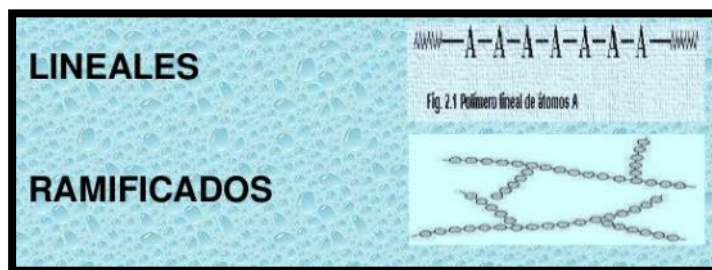


Figura 1.9 Estructura de los polímeros.

1.2.4 Clasificación por su mecanismo de reacción.

La reacción química por la cual se obtienen polímeros se denomina de polimerización. Sin embargo, todos los mecanismos de poliadición coinciden en tres etapas que ocurren en el proceso polimerización. Estas son:

i. Iniciación.

En esta etapa destaca la formación de los centros activos que puedan adicionarse al monómero durante la etapa de la propagación. Según la naturaleza de estos centros activos, será el mecanismo de reacción.

ii. Propagación.

Después de la iniciación, los centros activos buscan un centro de adición (monómero) donde se vuelve a generar el centro activo que a su vez puede atacar una molécula monomérica y adiccionarla, esto sucede hasta que todo el monómero es consumido.

iii. Terminación.

Existen dos mecanismos mediante los cuales, la polimerización por radicales libres puede terminar. Ambos son procesos bimoleculares en los cuales los centros activos se desactivan mutuamente por colisión.

a) Dismutación. Tiene lugar cuando hay transferencia de un hidrogeno.

b) Combinación. En este, dos cadenas moleculares se unen para formar una sola de mayor longitud.

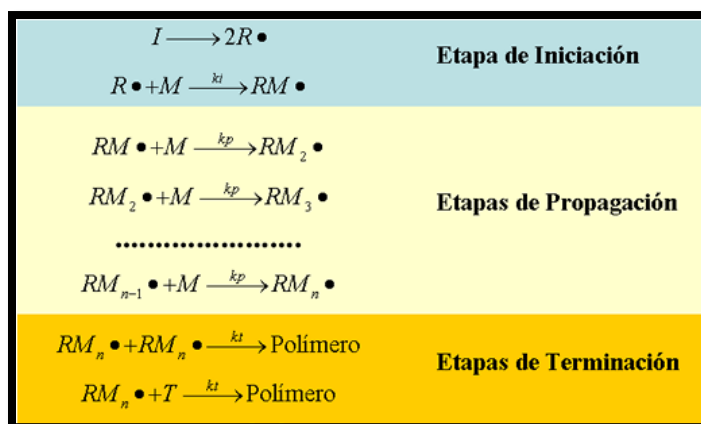


Figura 1.10 Etapas del mecanismo molecular de polimerización radicalar.

1.2.4.1 Policondensación o polimerización por etapas.

Por otro lado, en el sistema de polimerización por condensación, los monómeros presentan grupos funcionales reactivos, que durante la reacción desprende una molécula o subproducto, por ejemplo: H₂O o HCl generalmente.

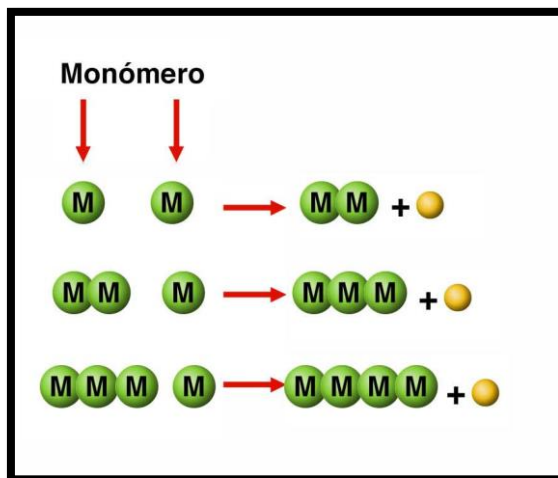


Figura 1.11 Ejemplificación molecular del sistema de polimerización por condensación.

1.2.4.2 Síntesis por adición o por crecimiento de cadena.

Se dice que es una polimerización de adición, ocurre cuando la molécula entera del monómero pasa a formar parte del polímero, es decir, no genera subproducto alguno. Para ello es necesaria la incorporación de moléculas de monómero al centro activo de una cadena en crecimiento. Las moléculas más representativas son las que presentan alguna insaturación y las cíclicas por ejemplo el etileno y óxido de etileno respectivamente.

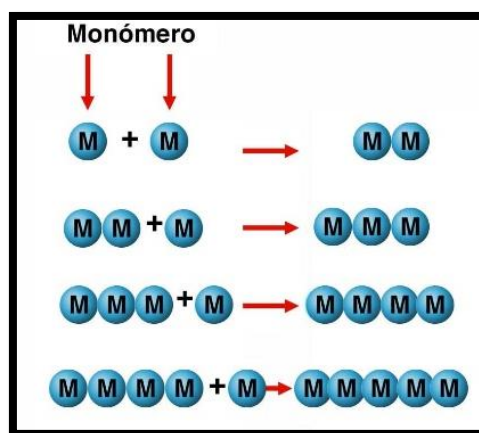


Figura 1.12 Ejemplificación del sistema de polimerización por adición.

a) Polimerización iónica.

Polimerizaciones por apertura de anillo.

Este consiste en la polimerización de monómeros cíclicos, para ello es importante la apertura de su anillo, la cual se logra mediante un iniciador adecuado. La polimerización de monómeros cíclicos, equivale a relajar la tensión de sus anillos moleculares, debido a que mantienen cierta tensión porque su geometría no suele coincidir con la dictada por las longitudes y ángulos de enlace encontrados en las moléculas no cíclicas estables. La cual solo se logra mediante la ruptura de uno de los enlaces [2].

Este tipo de reacción, es de adición pura, ya que no existen subproductos durante el proceso de polimerización, sin embargo, el mecanismo de la etapa de propagación es en realidad uno de sustitución, por lo tanto, muy diferente a la de adición de dobles enlaces.

La unión éter se comporta como una base de Lewis, por lo que la polimerización se inicia atacando dicho enlace con iniciadores iónicos [2].

Un ejemplo de este tipo de reacción, es el polímero del óxido de etileno. Los de masa molecular comprendido entre 1 500 y 20 000 Dalton son grasas o ceras comercializadas con el nombre de *carb Wax*. Los de elevada masa molecular son cristalinos, tenaces, elásticos, de aspecto parecido al polietileno y solubles en agua en todas proporciones a temperatura ambiente. Estos últimos, comercializados con el nombre de *polyox*, se aplican para el embalaje de productos domésticos e industriales como película soluble en agua, en competencia con el poli (alcohol vinílico) y como agente espesante para disoluciones [9].

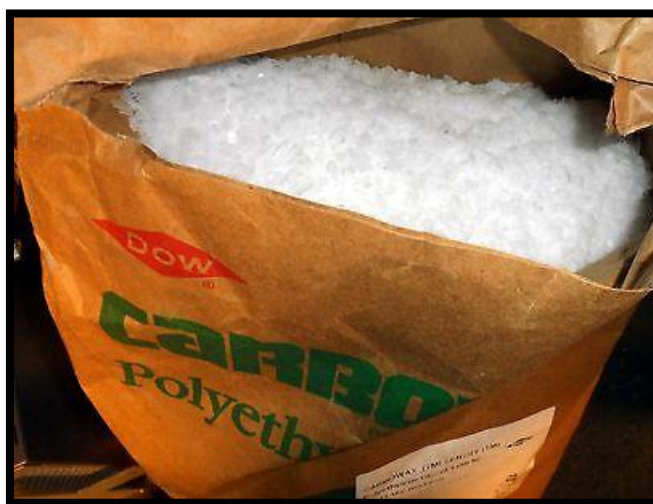


Figura 1.13 Polióxido de etileno comercializado bajo el nombre de *carb Wax*.

La disociación iónica tiene, un carácter diferente en ambos mecanismos, en la reacción catiónica el contra-ión es un anión voluminoso mientras que en la aniónica suele ser un catión alcalino pequeño y muy solvatable [10].

1) Catiónica.

La polimerización por adición puede ser iniciada por un reactivo electrofílico, que abra heterolíticamente el doble enlace monomérico y forme un carbocatión (C⁺) como especie propagadora. La velocidad de polimerización es muy alta y en muchas ocasiones no se puede controlar aunado a la alta limpieza que se necesita en el reactor [11], [12].

2) Aniónica.

Cuando se produce la apertura heterolítica del doble enlace monomérico, provocada por el ataque de un reactivo nucleofílico que genera un ion negativo "carbanión" (C⁻).

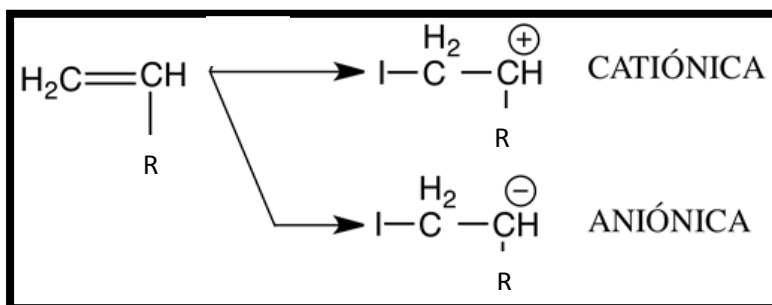


Figura 1.14 Mecanismo molecular de la polimerización iónica.

b) Polimerización vía radicales libres.

La polimerización por radicales libres es el método más antiguo de síntesis polimérica, por este método se sintetizó por primera vez el polietileno y el polipropileno. Es un método de polimerización por el que un polímero se forma por la adición sucesiva de monómeros gracias a la elevada reactividad de los radicales libres. Los radicales libres pueden formarse por medio de un número de diferentes mecanismos que implican generalmente moléculas iniciadoras. Después de su generación, la propagación de radicales libres añade unidades de monómero, con lo que el crecimiento de la cadena de polímero es constante.

La polimerización por radicales libres es una vía de síntesis clave para obtener una amplia variedad de diferentes polímeros y materiales compuestos. La naturaleza relativamente no específica de los radicales libres y sus interacciones químicas hacen de ésta una de las formas más versátiles de polimerización disponible. En 2001, 40 000 millones de los 110 000 millones de libras de polímeros producidos en los Estados Unidos fueron producidos por polimerización de radicales libres [33].

1.3 Técnicas de polimerización.

1.3.1 Polimerización en masa.

En este tipo de reacción, los únicos reactivos son el monómero y el iniciador.

Esta técnica es económica, además de producir polímeros con un alto grado de pureza. Esta polimerización es altamente exotérmica, ocurriendo dificultades en el control de la temperatura y de la agitación del medio de reacción, que rápidamente se vuelve viscoso desde el inicio de la polimerización. La agitación durante la polimerización debe ser vigorosa para que haya la disipación del calor (inhibición del efecto Trommsdorff) de formación del polímero, evitándose puntos sobrecalentados, que dan un color amarillento al producto [14].

1.3.2 Polimerización en solución.

En la polimerización en disolución, además del monómero y del iniciador, se emplea un disolvente, formando un sistema homogéneo. El disolvente ideal debe ser barato, de bajo punto de ebullición (en comparación con el del polímero) para facilitar su separación posterior. Al final de esta polimerización, el polímero formado puede ser soluble o no en el disolvente usado. En caso el polímero sea insoluble, se obtiene una especie de lodo, fácilmente separable del medio de reacción, por medio de filtración. Si el polímero fuese soluble, se utiliza un agente coagulante para precipitarlo en forma de fibras o polvo [15].

La polimerización en disolución tiene como ventaja la temperatura homogénea debido a la fácil agitación del sistema, que evita el problema del sobrecalentamiento. Entretanto, el costo del disolvente y el retraso de la purificación del polímero y disolvente (cuando se requiere) son los inconvenientes de esta técnica.

La polimerización en disolución se utiliza principalmente cuando se desea aplicar la propia disolución polimérica, y se emplea bastante en policondensación [14].

1.3.3 Polimerización en suspensión.

En este caso el iniciador es soluble en el monómero. La polimerización se realiza en un medio continuo, generalmente en agua. La polimerización ocurre dentro de las partículas en suspensión de 2-10 mm de tamaño medio en las cuales se encuentra el monómero y el iniciador. La velocidad de agitación determina el tamaño de las partículas. Además, el sistema cuenta con agentes de suspensión (como el alcohol polivinílico) que mantienen separadas, pero no adheridas entre sí



y evitan su precipitación como perlas. La parte negativa se requiere agitar muy cuidadosamente, en especial al inicio de la reacción y se debe enfrentar la posibilidad de que las partículas de polímeros crecientes tenderán a juntarse en lugar de permanecer como pequeñas partículas discretas separadas.

Al final de la reacción el polímero contendrá una pequeña cantidad residual de agente de suspensión.

Es el proceso más importante para la obtención de policloruro de vinilo, ya que el 80 % de la producción mundial se obtiene por esta tecnología [14].

1.3.4 Polimerización en emulsión.

La reacción se realiza también en agua, con iniciadores solubles en agua pero en lugar de agregarle un agente de suspensión como el alcohol polivinílico, se añade un surfactante, comúnmente es un surfactante de carácter no iónico, aunque también se pueden hacer mezclas de ellos [15].

En esas condiciones el monómero se emulsifica, es decir, forma gotas de un tamaño tan pequeño que solo en microscopio pueden ser vistas (en un intervalo de 0.01 a 1.00 μm). Estas microgotas quedan estabilizadas por el surfactante durante todo el proceso de la polimerización, y acaban formando un látex, del cual se hace precipitar el polímero rompiendo la emulsión.

La polimerización en emulsión tiene una alta velocidad de reacción y conversión, siendo de fácil control de agitación y temperatura. Los polímeros obtenidos con esta técnica presentan altas masas moleculares, más son de difícil purificación por la cantidad de aditivos adicionados. Sin embargo, esta técnica tiene gran importancia industrial y muy empleada en poliadiciones [2].

Algunos ejemplos son: las formulaciones para pinturas y recubrimientos, polibutadieno, adhesivos como el poliacetato de vinilo, etc.

Tabla 1.1 Ventajas y desventajas de las técnicas de polimerización.

TIPO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Masa	<ul style="list-style-type: none"> Alto grado de pureza. 	<ul style="list-style-type: none"> Control de temperatura difícil. Distribución de la masa molecular. Autoaceleración.
Disolución	<ul style="list-style-type: none"> Control de temperatura fácil. La disolución polimérica formada puede ser utilizada directamente. 	<ul style="list-style-type: none"> El disolvente causa reducción en la masa molecular y en la velocidad de reacción. Dificultades en la extracción del disolvente.
Suspensión	<ul style="list-style-type: none"> Control de temperatura fácil. Obtención del polímero en forma de perlas. 	<ul style="list-style-type: none"> Contaminación del polímero con agentes estabilizadores. Requiere agitación continua.
Emulsión	<ul style="list-style-type: none"> Polimerización rápida. Obtención de polímeros de alta masa molecular. Fácil control de la temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> Contaminación del polímero con agentes surfactantes

1.4 Copolímeros.

Si durante la polimerización han intervenido dos o tres monómeros en la formación del polímero, el polímero se denomina copolímero o terpolímero respectivamente, y las unidades estructurales comonómeros.

Los copolímeros son materiales que unen las propiedades de dos o más monómeros, las cuales, en forma conjunta, brindan propiedades diferentes, que no podrían ser obtenidas en forma individual. Esto se logra variando las proporciones relativas de cada monómero, con ello, pueden obtenerse características mecánicas y de procesado adecuadas para aplicaciones específicas.

Las propiedades que pueden controlarse por cambios en la composición del copolímero incluyen:

- Módulo elástico.
- Resistencia al impacto.
- Viscosidad.
- Estabilidad térmica.

La distribución de los respectivos monómeros dentro de las cadenas del polímero también influye en las propiedades del copolímero. La combinación de monómeros diferentes para formar copolímeros puede compararse con la mezcla de metales para formar soluciones sólidas, que es la base de la formación de las aleaciones [16].

Los copolímeros pueden ser:

- a) **Alternado:** en él, los monómeros que lo conforman, se distribuyen a lo largo de la cadena de manera determinada, uno a uno.
- b) **Aleatorio:** Los monómeros se encuentran distribuidos al azar a lo largo de la cadena polimérica.
- c) **En bloque:** Los segmentos de cada uno de los monómeros están bien definidos.
- d) **Injerto:** a lo largo de la cadena principal y sobre sitios específicos, se hace crecer una ramificación de otro monómero.

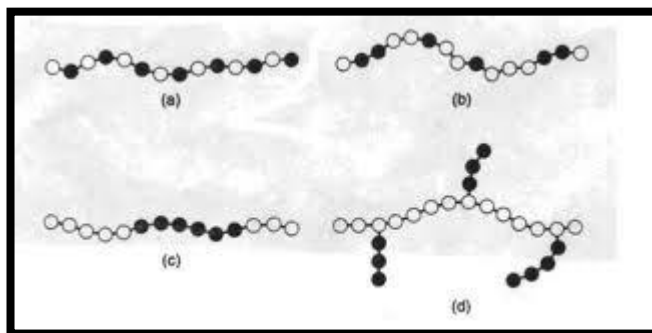


Figura 1.15 a) Copolímero aleatorio, b) copolímero al azar, c) copolímero en bloque, d) copolímero injertado.

Poliéteres.

Esta familia de polímeros pertenece a la clasificación denominada "polímeros de heterocadena" debido a que dentro de su estructura presentan al oxígeno como heteroátomo de unión (R-O-R)_m.

polímero es monodispersa, si $I > 1.3$, la muestra de polímero es polidispersa [10].

En la Figura 1.16, se muestran algunos ejemplos de las distribuciones de masas moleculares, en ella, se muestra los diferentes tipos de polímeros, mono-dispersos y poli-dispersos, además de una muestra homogénea o una heterogénea (bimodal).

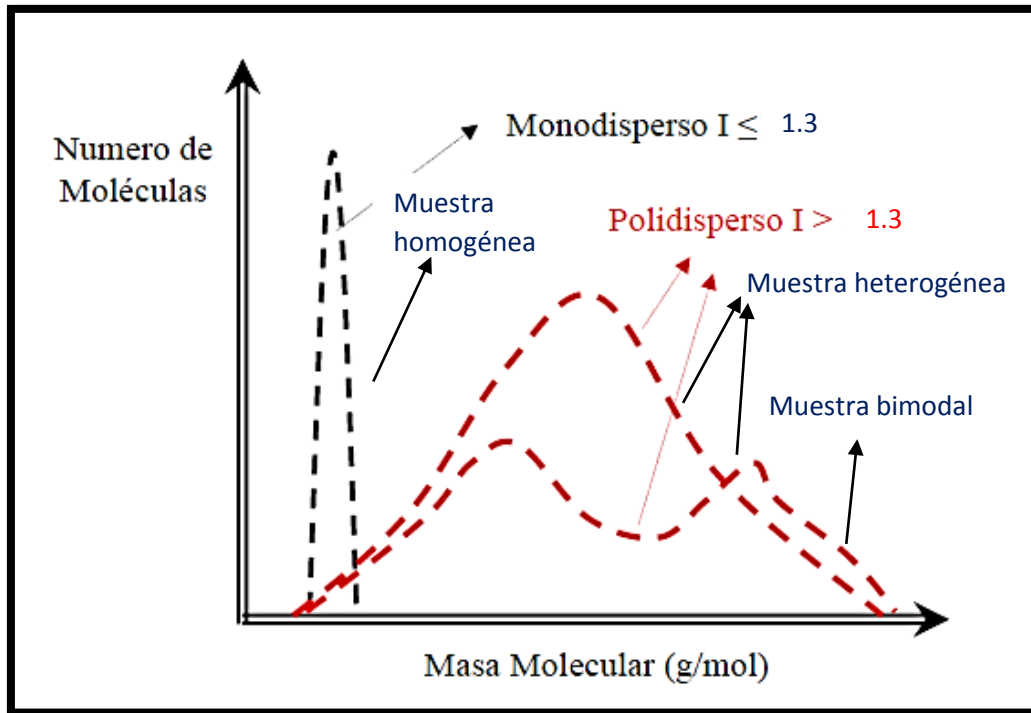


Figura 1.16 Ejemplo de distribuciones de masas moleculares.

1.6 Petróleo.

1.6.1 Definición de petróleo.

Etimológicamente la palabra petróleo proviene del griego: “πετρέλαιον”, que significa “aceite de roca” [10].

Es un compuesto químico complejo, ya que en él coexisten tres estados de la materia, sólido, líquido y gaseoso. Esto se debe a los diferentes materiales que lo conforman, entre ellos se encuentran: los hidrocarburos (compuestos de carbono e hidrogeno), los nitrogenados, sulfurados, sales, compuestos organometálicos e incluso metales como vanadio, hierro y magnesio [19].

1.6.2 Historia del Petróleo.

Se conoce que la formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal, que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos.

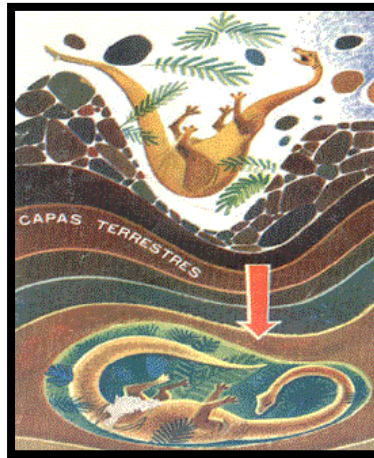


Figura 1.17 Teoría de la formación del petróleo.

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo, deben confluir por lo menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule: 1) una roca permeable, de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca; 2) una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie; 3) el yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos y; 4) debe existir material orgánico suficiente para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.

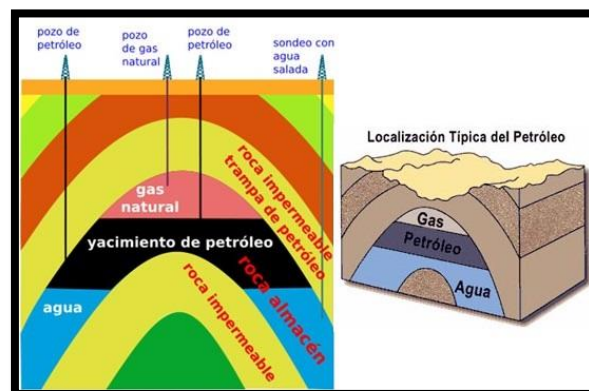


Figura 1.18 Distribución del petróleo en el subsuelo.

En su estado natural se le atribuye un valor mineral; es susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor, como son los combustibles, aceites lubricantes, ceras, disolventes y derivados petroquímicos.

La vida sin el petróleo no podría ser como la conocemos. Del aceite crudo se obtiene gasolina y diésel para los automóviles y autobuses, combustible para barcos y aviones. Se usa para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales y oficinas y diversos aceites lubricantes para maquinaria y vehículos.

La industria petroquímica usa productos derivados de él para hacer plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos.

El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos, motivando el crecimiento de las industrias mencionadas, al igual que la contaminación.

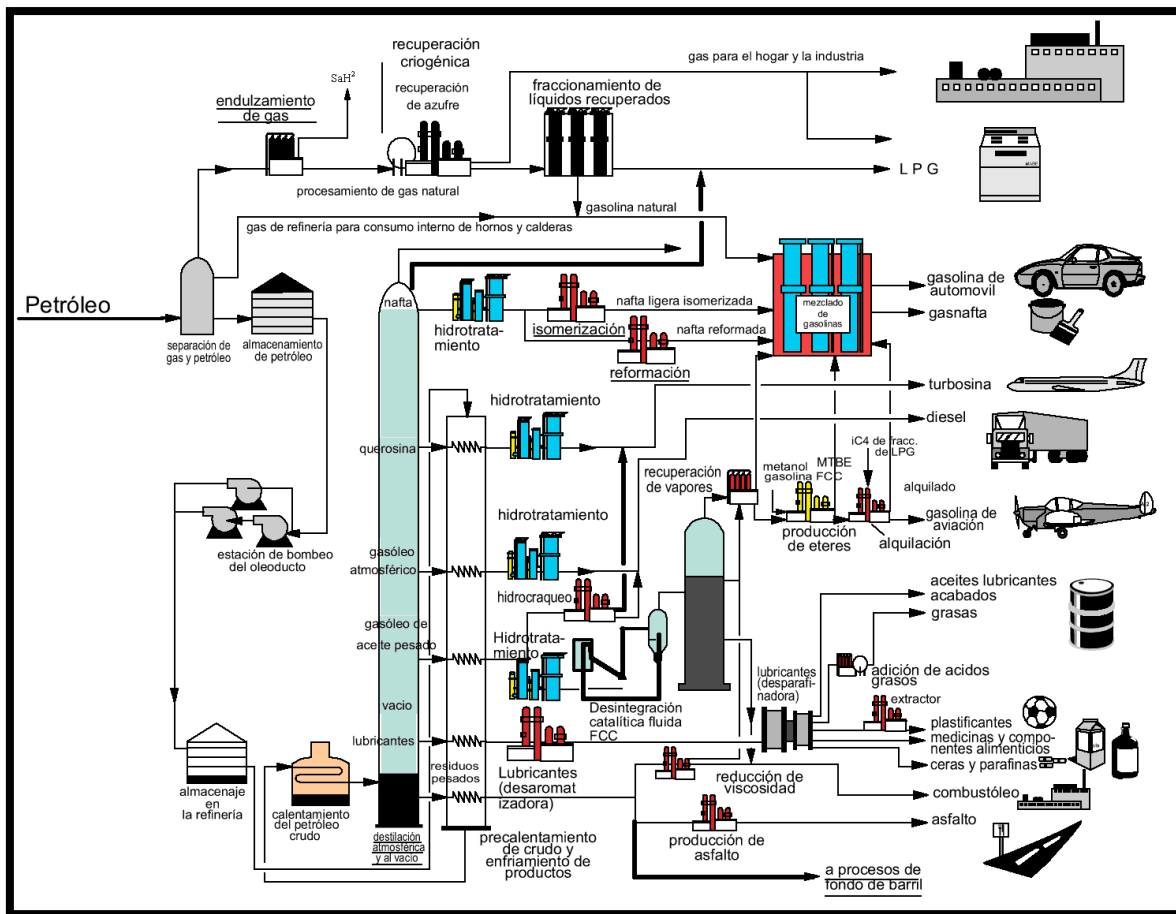


Figura 1.19 Influencia de los productos de petróleo en nuestras vidas [23].

1.6.3 Composición química del petróleo.

Es una mezcla muy compleja de composición variable de hidrocarburos de muchos puntos de ebullición y estado sólido, líquido y gaseoso.

La composición química del petróleo es muy variable, hasta el punto de que cuatro tipos fundamentales de hidrocarburos:

- Parafinas (hidrocarburos saturados),
- Olefinas (hidrocarburos insaturados),
- Naftenos (hidrocarburos cíclicos saturados o cicloalcanos,) e
- Hidrocarburos aromáticos.

Además, contiene:

- Compuestos oxigenados (derivados de hidrocarburos etilénicos, por oxidación y polimerización)
- Compuestos sulfurados (tiofenos)
- Compuestos nitrogenados cíclicos (piridina, pirroles, azocompuestos).

En la Figura 1.20 se muestra un diagrama de la composición general de un aceite crudo, en ella, las composiciones pueden variar [10].

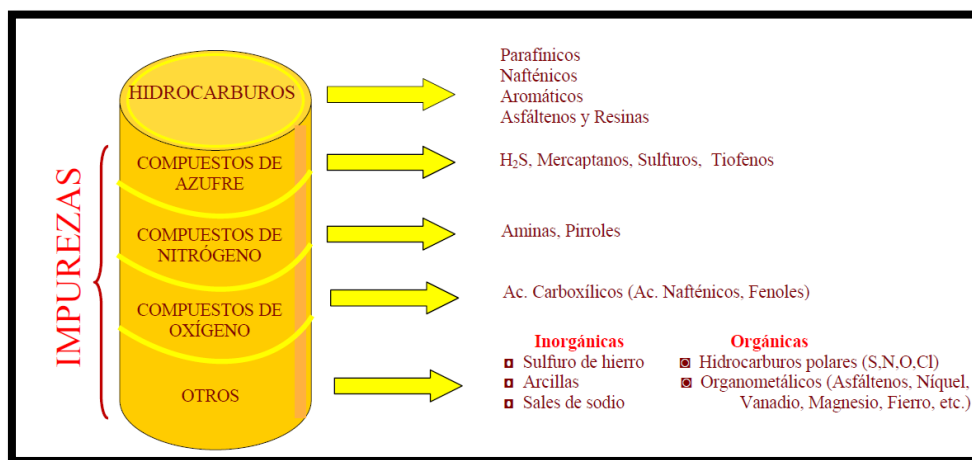


Figura 1.20 Composición del petróleo.

1.6.4 Clasificación de petróleo.

La industria petrolera clasifica el petróleo según su lugar de origen y sus características. Estas clasificaciones pueden variar de acuerdo a los componentes o características que se deseen analizar, entre las más importantes se pueden destacar:

• **Clasificación API.**

Una de las clasificaciones más generales y también la más usada es la relacionada a su gravedad API (American Petroleum Institute). Esta se determina por medio de la siguiente ecuación.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Gravedad\ Específica\ \left(\frac{60}{60}\ ^{\circ}F\right)} - 131.5 \dots \dots \dots (Ecuación\ 1.6)$$

De acuerdo al valor numérico resultante, se pueden clasificar dentro de los siguientes grupos importantes [25].

Tabla 1.2 Clasificación API del petróleo.

Clasificación	Gravedad API (°)
Súper-ligero	> 39.0
Ligero	31.2 – 39.0
Medio	22.4 – 31.1
Pesado	10.0 – 22.3
Extra-pesado	< 10.0

• **Clasificación según su composición.**

Otra de las clasificaciones más utilizadas es con base a la clase de compuestos que predominan en él.

Tabla 1.3 Clasificación del petróleo según su composición.

Clasificación	Características
Petróleo de base parafínica	<ul style="list-style-type: none"> •Predominan los hidrocarburos saturados o parafínicos. •Son muy fluidos, de colores claros y baja densidad (aproximadamente 0.85 kg/L). •Por destilación producen abundante parafina y poco asfalto. •Son los que proporcionan mayores porcentajes de nafta y aceite lubricante.
Petróleo de base asfáltica	<ul style="list-style-type: none"> •Predominan los hidrocarburos etilénicos y dietilénicos, nafténicos, y bencénicos o aromáticos. •Son muy viscosos, de coloración oscura y mayor densidad

	(aproximadamente 0.950 kg/L) •Por destilación producen un abundante residuo de asfalto. Las asfaltitas o rafealitas argentinos fueron originadas por yacimientos de este tipo, que al aflorar perdieron sus hidrocarburos volátiles y sufrieron la oxidación y polimerización de los etilénicos.
Petróleo base mixta	•De composición de bases intermedias, formados por toda clase de hidrocarburos: saturados, no saturados (etilénicos y acetilénicos) y cíclicos (ciclánicos o nafténicos y bencénicos o aromáticos). •La mayoría de los yacimientos mundiales son de este tipo.

1.6.5 Acondicionamiento físico y químico del petróleo.

El petróleo tal como surge, no puede procesarse industrialmente, se trata con productos químicos y calor para eliminar el agua y los elementos sólidos y se separa el gas natural. Posteriormente se almacena el petróleo en tanques desde donde se transporta al Sistema Nacional de Refinación a través de oleoductos o en barco. Todos los campos petroleros importantes están conectados a grandes oleoductos.

Es en esta parte del proceso de refinación donde el acondicionamiento del aceite crudo tiene gran importancia, debido a que, si no presentara las características que PEMEX necesita (contenido de agua < 0.5 % vol. y contenido de sales < 150 lb/1000 barriles) se presentarían problemas de corrosión de ductos y equipos [20].

- **Separación del gas.**

Se efectúa en una batería de tanques, en los cuales, por efecto de diferencia de presión, el gas es separado que a su vez genera espuma, la cual es tratada con agentes químicos.

- **Dstrucción de la emulsión agua-petróleo.**

Definiciones.

a) Emulsión.

Una emulsión es la dispersión de un líquido en otro líquido termodinámicamente inestable, siendo éstos inmiscibles o parcialmente miscibles, comúnmente *agua-en-aceite (W/O)* o *aceite-en-agua (O/W)* en algunas ocasiones se presentan emulsiones complejas ([O/W/O] o [W/O/W]) (Figura 1.21), un ejemplo es, microgotas de agua dispersas en gotas de aceite que a su vez están dispersas en agua.

Aunque se traten de dispersiones termodinámicamente inestables, las emulsiones pueden convertirse en cinéticamente estables gracias a la presencia de surfactantes que presentan la capacidad de absorción en las superficies de las gotas.

Los diámetros de las gotas definen el tipo de emulsión, si las gotas de la fase dispersa, tienen un diámetro de mayor a 1 μm reciben el nombre de macro-emulsión, para diámetros de se llama 10-100 nm nano-emulsión y finalmente para diámetros de 20-200 nm se llaman micro-emulsión [21].

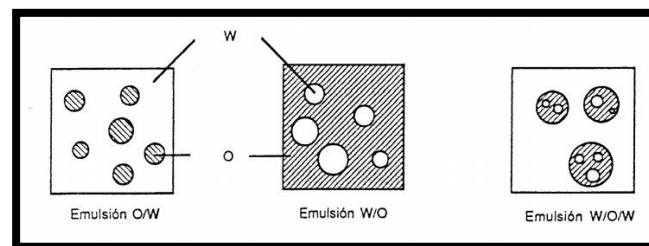


Figura 1.21 Tipos de emulsiones.

Un surfactante está caracterizado por la presencia de dos partes de naturaleza opuesta, una polar y otra apolar. La parte polar o hidrófila de la molécula puede llevar una carga positiva o negativa, y es esta parte la que define al surfactante como catiónico o aniónico respectivamente. Otros surfactantes en cambio, no muestran carga iónica (no-iónicos).

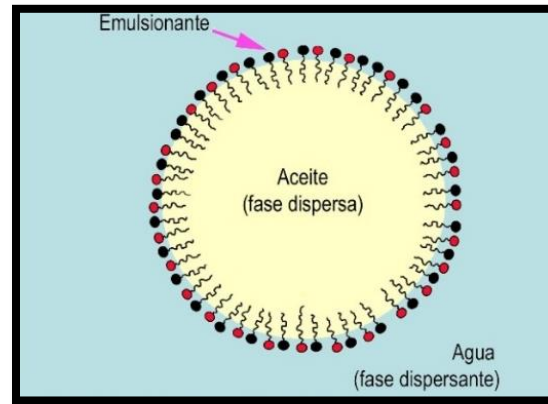


Figura 1.22 Emulsión del tipo aceite-en-agua (O/W).

b) Clases de Emulsiones.

1. “Mousse de Chocolate”, derrame de aceite crudo.

Son emulsiones agua-en-aceite (W/O), resultantes del desgaste del aceite después de un derrame de petróleo. Estas emulsiones viscosas y concentradas complican drásticamente las operaciones de recuperación y saneamiento de lugares contaminados.

Inicialmente en el aceite crudo, los compuestos aromáticos son disolventes de los componentes más pesados. En un derrame de crudo, los componentes aromáticos se evaporan, las resinas y los asfaltenos contenidos en el aceite crudo se concentran, y suelen estabilizar las emulsiones agua-en-aceite (W/O) de los aceites crudos [20].

2. Emulsiones agua-en-aceite formadas durante la extracción.

Durante la extracción del aceite crudo, se presentan todas las condiciones necesarias para la formación de la emulsión las cuales son: 1) La presencia de dos líquidos inmiscibles: agua y aceite crudo, 2) Temperatura ($T > 100$ °C), 3) Agitación vigorosa y 4) Presión.

El fenómeno de emulsificación durante la extracción sucede en la siguiente forma: a) La intensa agitación dispersa el agua en gotas pequeñas, esta agitación generalmente es debida a la turbulencia o fuerzas de cizalla encontradas en los diferentes procesos de extracción y/o producción, b) la presencia de surfactantes naturales en el aceite crudo (asfaltenos contenidos en el aceite crudo) que estabilizan las gotas dispersas, pueden generar emulsiones altamente estables [26].

c) Clases de surfactantes.

Son sustancias que presentan actividad en las superficies reduciendo la tensión superficial del líquido en el que esta disuelto. Para que una

sustancia sea surfactante se requiere que tenga dos grupos: uno polar (hidrófilo) y otro no polar (hidrófobo).

Definición de surfactante.

El término surfactante es un anglicismo, tomado de la palabra *surfactant*, que a su vez es un término que proviene de "*surface active agent*" (agente activo de superficie).

Los surfactantes se pueden clasificar en función de la naturaleza iónica de la cabeza:

- **No-iónicos:** Los surfactantes no-iónicos carecen de grupos polares cargados, pero poseen grupos como los etoxilatos, HO-(O-CH₂-CH₂)_m-OH, que muestran gran afinidad hacia las moléculas de agua.
- **Aniónicos:** se trata de los agentes surfactantes que presentan la cabeza hidrófila con carga negativa. Ejemplo: ácidos carboxílicos y esteres de sulfúrico.
- **Catiónicos:** Los agentes surfactantes presentan una cabeza con carga positiva. Ejemplo aminas cuaternarias y sales de aminas.
- **Anfotéricos:** son aquellos en los que la carga eléctrica de la parte hidrofílica cambia en función del pH del medio. Poseen carga positiva en ambientes altamente ácidos al igual que carga negativa en ambientes altamente básicos. Sus aplicaciones son en el área cosmética [22].

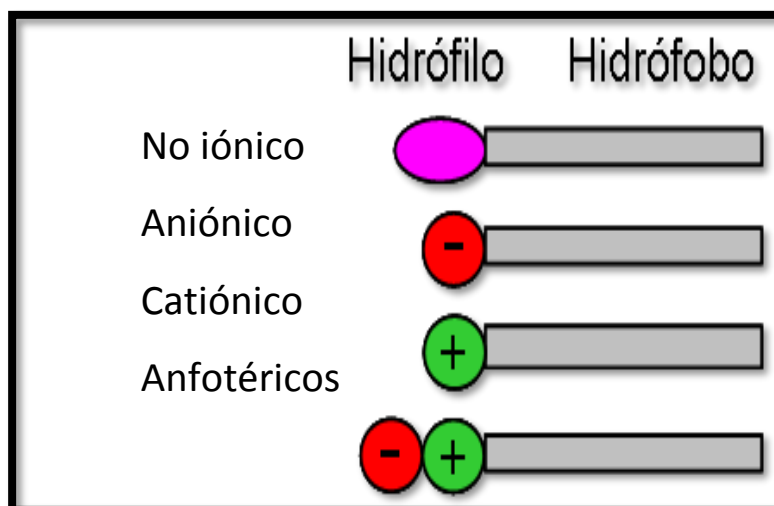


Figura 1.23 Ejemplo de una molécula surfactante y sus tipos.

1.6.6 Fenómeno del deshidratado.

El deshidratado del aceite crudo, es el proceso mediante se separa el agua del aceite crudo hasta llegar a un contenido menor que el 0.5 % vol., esta agua se encuentra en la zona de miscibilidad dentro del pozo petrolífero. Para retirar el agua del aceite crudo, existen diferentes métodos, el primero de ellos consiste en retirar el agua libre, que es aquella que no está mezclada íntimamente con el aceite, esta se retira por acción de la gravedad manteniendo a los líquidos inmóviles.

La segunda clase de agua es el agua emulsionada, esta se encuentra íntimamente mezclada con el aceite crudo, el agua está dispersa en forma de gotas dentro del aceite crudo y debido a la presencia de asfaltenos (surfactantes naturales del petróleo) se forma una emulsión (W/O). En la Figura 1.24, se muestra un ejemplo real de una emulsión a través de un microscopio óptico. En la Figura 1.25, se muestra como se estabiliza la gota de agua [24].

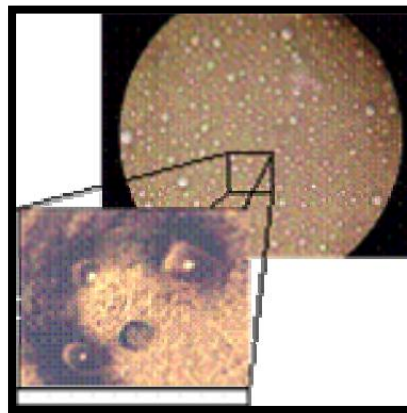


Figura 1.24 Micrografía óptica de una emulsión (W/O) [12].

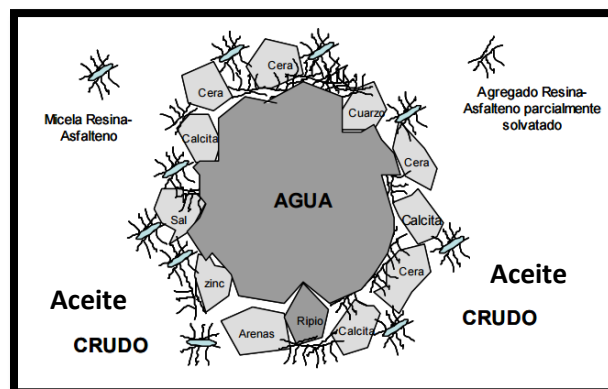
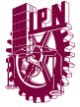


Figura 1.25 Representación de la estabilización de una gota de agua-en-aceite crudo [12].



En los pozos que se producen por levantamiento con gas (gas-lift), la emulsificación es causada principalmente en dos lugares: 1. El punto donde el "gas lift" es introducido y 2. En la cabeza del pozo. Cuando se utiliza un proceso intermitente, la emulsión generalmente es creada en la cabeza del pozo o en el equipo en superficie. Para el proceso continuo, la mayor parte de la emulsión es formada en fondo de pozo, en el punto de inyección de gas.

En los campos petroleros las emulsiones de agua-en-aceite (W/O) son llamadas emulsiones directas, mientras que las emulsiones de aceite-en-agua (O/W) son llamadas emulsiones inversas. Esta clasificación simple no siempre es adecuada, ya que emulsiones múltiples o complejas (O/W/O) o W/O/W) pueden también ocurrir.

En las emulsiones directas, la fase acuosa dispersa se refiere generalmente como agua y sedimento (A&S) y la fase continua es petróleo crudo. El A&S es principalmente agua salina; sin embargo, sólidos tales como arena, lodos, carbonatos, productos de corrosión y sólidos precipitados o disueltos se encuentran también presentes, por lo que A&S también es llamada Agua y Sedimento Básico (A&SB) [23].

La deshidratación es uno de los problemas de difícil solución que afronta la industria petrolera, debido a que en la actualidad dos terceras partes de la producción mundial de crudo se obtiene en forma de emulsión (W/O), que necesariamente debe ser tratada [24].

Se trata de solucionarlo mediante distintas formas:

- Se previene la formación de emulsiones, evitando la agitación de la mezcla de agua salada y petróleo, en las operaciones de extracción.
- Lavado con agua de la emulsión, seguido con una decantación posterior.
- Decantación en tanques de almacenamiento.
- Centrifugado de la emulsión.
- Calentado, por efecto de la temperatura y la densidad se separa el agua del aceite crudo.
- Métodos eléctricos que son los más efectivos para desalinizar, trabaja a 11 000 volts.
- Métodos químicos. Estos se hacen mediante la adición de compuestos químicos que aumentan la tensión superficial de las gotas de agua en el petróleo y que posteriormente coalescen para separarse.

Diversos estudios se han hecho sobre los mecanismos de ruptura de una emulsión W/O. Según el análisis de Jeffreys y Davies en 1971 estas etapas se reducen a tres [25]:

i. Acercamiento macroscópico de las gotas.

Cuando las gotas de fase dispersa son más o menos grandes se aproximan por sedimentación gravitacional, gobernadas por las leyes de Stokes (basada en la suposición de gotas esféricas rígidas, Ecuación 1.7). La Ley de Stokes se refiere a la fuerza de fricción experimentada por objetos esféricos moviéndose en el seno de un fluido viscoso en un régimen laminar de bajos números de Reynolds. En general la ley de Stokes es válida en el movimiento de partículas esféricas pequeñas moviéndose a velocidades bajas. La ley de Stokes puede escribirse como:

$$F_r = 6 \pi R \eta v \dots \dots \dots (Ecuación 1.7)$$

Donde:

R = radio de la esfera [m].

V= velocidad [m/s].

η = la viscosidad del fluido [Pa*s].

Si las partículas están cayendo verticalmente en un fluido viscoso debido a su propio peso puede calcularse su velocidad de caída o sedimentación igualando la fuerza de fricción con el peso aparente de la partícula en el fluido, lo anterior se representa en la Ecuación 1.8

$$V_s = \frac{2 r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\eta} \dots \dots \dots (Ecuación 1.8)$$

Donde:

V_s = velocidad de sedimentación (velocidad límite) [m/s].

g = aceleración de la gravedad [m/s^2].

ρ_p = densidad de las partículas [kg/m^3].

ρ_f = densidad del fluido [kg/m^3].

η = viscosidad del fluido [$m*kg/s$].

r = radio equivalente de la partícula [m].

Una velocidad de sedimentación del orden de 1 mm por día es suficientemente baja para que el movimiento de convección térmica y el movimiento Browniano la compensen. Esto indica que el problema de sedimentación puede volverse muy severo para crudos pesados o extra-pesados (Salager 1987), para los cuales la diferencia de densidad es poca y la viscosidad es alta. De los parámetros incluidos en la ecuación 1.8, la

viscosidad es la que presenta mayor influencia, producto de la gran sensibilidad de este parámetro ante variaciones en la temperatura.

Como puede verse, el efecto de la variación en la temperatura y la gravedad API en el factor de Stokes es drástico para crudos muy viscosos, lo que da lugar a diferencias de varios órdenes de magnitud en la velocidad de sedimentación cuando se considera una pequeña variación en la gravedad API o se incrementa la temperatura.

ii. Drenaje de la película.

Al final de la etapa anterior, las gotas se deforman y se genera una película inter-gota, dando inicio así a la segunda etapa del proceso llamada “drenaje de la película”, donde están involucrados fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos.

Una vez que dos gotas se acercan, se produce una deformación de su superficie (adelgazamiento del orden de 0.1 micras o menos) y se crea una película de fluido entre las mismas, con un espesor alrededor de 500 Å. La velocidad de drenaje de la película depende de las fuerzas que actúan en la interfase de la película. Cuando dos gotas de fase interna de una emulsión se aproximan una a la otra debido a las fuerzas gravitacionales, convección térmica o agitación, se crea un flujo de líquido entre ambas interfases y el espesor de la película disminuye. El flujo de líquido de la película trae consigo moléculas de surfactantes naturales adsorbidas debido al flujo convectivo creando un gradiente de concentración en la interfase. Este gradiente de concentración produce una variación en el valor local de la tensión interfacial (gradiente de tensión) que genera una fuerza opuesta al flujo de líquido fuera de la película, Figura 1.26 (a), (b).

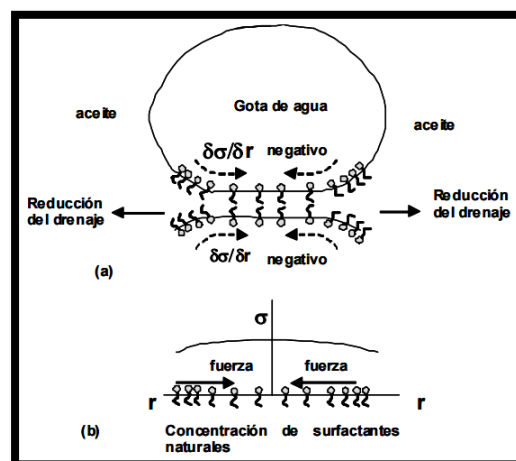


Figura 1.26 a) Efecto del drenaje de la película sobre la concentración de surfactantes naturales, b) efecto de la concentración superficial sobre la variación en la tensión interfacial en el interior de la película drenada [12].

El esfuerzo de corte asociado con el drenaje tiende a concentrar la mayor parte de las moléculas de surfactante natural fuera de la película y a disminuir su concentración en el interior de la película. Las moléculas de desemulsificantes son adsorbidas en los espacios dejados por los surfactantes naturales en la película, Figura 1.26 (a), (b).

Por la variación de la tensión interfacial con el tiempo, la tasa de adsorción de los desemulsificantes en la interfase crudo/agua es más rápida que la de los surfactantes naturales del crudo. Cuando la película llega a ser muy delgada y debido a la proximidad de la fase dispersa, las fuerzas de atracción de Van der Waals dominan y ocurre la coalescencia. Toda vez que ocurre el acercamiento de las gotas se pueden presentar varios tipos de interacciones entre ellas que retrasen o aceleren el drenaje de la película. Por ejemplo, cuando las gotas poseen en la interfase una carga eléctrica, su acercamiento está inhibido por una repulsión de tipo eléctrico. El acercamiento también puede ser demorado por fenómenos electro-cinéticos como el efecto electro-viscoso denominado “potencial de flujo” (fuerza opuesta al drenaje de la película) y/o un aumento de la viscosidad interfacial (formación de una película interfacial rígida e inmovilización de la capa de aceite que solvata las colas lipofílicas). La mejor forma de eliminar estos efectos es anular las interacciones del surfactante natural, lo cual se logra mediante la formulación fisicoquímica (Salager 1987 b).

iii. Coalescencia.

La clarificación se define como un fenómeno irreversible en el cual las gotas pierden su identidad, el área interfacial se reduce y también la energía libre del sistema (condición de inestabilidad). Sin embargo, este fenómeno se produce sólo cuando se vencen las barreras energéticas asociadas con las capas de emulsionante adsorbido y la película de fase continua entre las dos gotas. Esta etapa puede considerarse como instantánea respecto a las dos primeras etapas [26].

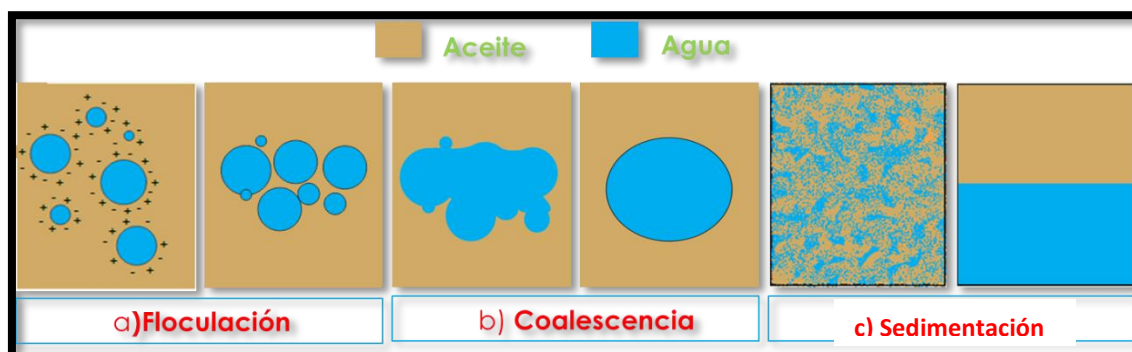


Figura 1.27 Esquema general de la desestabilización de una emulsión. Los fenómenos que ocurren son: a) Floculación, b) Coalescencia y c) Sedimentación [19].



Los procesos de deshidratación utilizan efectos físicos destinados a aumentar la velocidad de la primera etapa, tales como el calentamiento, que reduce la viscosidad de la fase externa y aumenta la diferencia de densidad entre los fluidos; o un aumento de la cantidad de fase interna (reduce el recorrido promedio de cada gota antes del contacto con otra) [27]. También es posible usar fuerzas diferentes a la gravedad natural para aumentar la velocidad de contacto y/o el tamaño de la gota: gravedad artificial por centrifugación (Vold y Groot 1962), fuerzas capilares con filtros coalescedores (Spielman y Goren 1962) o fuerzas electrostáticas (Cottrell y Speed 1911).

Una vez tratado o acondicionado, se lo envía a tanques de almacenaje y de ellos, a las refinerías, por oleoductos u otros medios de transporte (buques cisternas, vagones tanques, etc).

1.7 Dinámica de partículas disipativas (DPD).

La dinámica de partículas disipativas (DPD) es una técnica de simulación estocástica para simular las propiedades dinámicas y reológicas de fluidos simples y complejos [29]. Fue ideado inicialmente por Hoogerbrugge y Koelman. La simulación elige al azar una partícula para aplicar DPD a una regulación de la temperatura lo que reduce la complejidad computacional [30], [31].

DPD es una técnica de simulación mesoscópica que consiste en un conjunto de partículas que se mueven en el espacio continuo y tiempo discreto. Las partículas representan moléculas enteras o regiones de fluidos, en lugar de átomos individuales y atomizados detalles no se consideran relevantes para los procesos abordados [32].

Los grados de libertad internos de las partículas se integran y son reemplazados por fuerzas disipativas y aleatorios por parejas simplificadas, con el fin de conservar el momento a nivel local y garantizar un comportamiento hidrodinámico correcto. La principal ventaja de este método es que da acceso a las escalas de tiempo y longitud más largas que los que permite el uso de simulaciones convencionales. Las simulaciones de fluidos poliméricos en volúmenes de hasta 100 nm de dimensión lineal, con decenas de microsegundos, son más comunes.

En principio, las simulaciones de sistemas muy grandes, acercándose a un micrón cúbico por milisegundo son posibles, usando una aplicación paralela del DPD que se ejecuta en múltiples procesadores en un clúster de un estilo de Beowulf.



Aplicaciones.

Una amplia variedad de fenómenos hidrodinámicos complejos se ha simulado utilizando la DPD. El objetivo de estas simulaciones a menudo es relacionar las propiedades de flujo no newtonianas macroscópicas del fluido a su estructura microscópica. Tales aplicaciones DPD abarcan el modelado de las propiedades reológicas y/o de solubilidad [32].

Capítulo II.

Materiales y métodos.



Poema al Quetzal.

Un quetzal voló,
Del escudo a mi pecho
Allí se quedó
Porque tiene derecho
Su verde ala,
En elegante vuelo,
Llegó hasta el cielo
De mi bella Guatemala

Símbolo de libertad
De quince millones de seres
Por ser lo que tú eres,
Te brindo mi lealtad

Rey de las Verapaces
Símbolo libertador
Libre desde que naces,
Te brindo mi amor.

- Carlos H. Silva S.

*Quetzal viene del náhuatl “quetzalli”, que puede traducirse como:
"cola larga de plumas brillantes".*

Capítulo 2 Materiales y métodos.

En este capítulo, se describen los materiales y métodos utilizados para la evaluación de los agentes desemulsificantes en bloque de óxido de propileno (OP) y óxido de etileno (OE) de una formulación comercial, además de las técnicas de caracterización y de evaluación fisicoquímicas de los aceites crudos.

2.1 Materiales utilizados.

2.1.1 Muestras utilizadas.

Los materiales que fueron utilizados en este trabajo de tesis fueron una serie de básicos base poliéter (productos comerciales 100 % puros) que constituyen a una formulación comercial (combinación de los básicos en diferentes proporciones) que se utiliza en las instalaciones de PEMEX.

Los básicos fueron suministrados por *Poliolles S.A. de C.V.* y la formulación por el Instituto Mexicano del Petróleo. En la Tabla 2.1 se muestra el listado de todos los productos utilizados.

Tabla 2.1 Identificación de las muestras.

Componente	Nombre	Aspecto
Básico 1	Petronic – 03	Líquido color ámbar.
Básico 2	Petronic – 89	Líquido viscoso color ocre.
Básico 3	Petronic – 71	Pasta de color blanca.
Básico 4	Petronic – 14	Pasta de color blanca muy pegajosa.
Formulación comercial	FDH – 01	Líquido color café.

2.1.2 Baño térmico.

En él se realizaron las evaluaciones fisicoquímicas de los básicos desemulsificantes y de la formulación comercial, mediante pruebas de botella, la cual es una prueba estática, donde el aceite crudo solo tiene un flujo convectivo dentro de la botella. Este equipo cuenta con un sistema de recirculación de agua, el cual permite que la temperatura seleccionada sea homogénea durante toda la prueba. El control de

temperatura se realiza mediante una resistencia eléctrica variable. En la Figura 2.1 se muestra el equipo.



Figura 2.1 Baño térmico utilizado para las evaluaciones fisicoquímicas de los nuevos agentes deshidratantes.

2.2 Técnicas instrumentales analíticas de caracterización.

2.2.1 Gravimetría.

Esta técnica consiste en cuantificar la concentración de las muestras (básicos deshidratantes y formulación), se realizó mediante la evaporación del disolvente de cada una de las muestras. El proceso consiste en lo siguiente:

1. Se pesan e identifican charolas de papel aluminio (al menos tres por cada agente desemulsificante), las cuales se registran.
2. En cada una de las charolas, se coloca una cantidad conocida (en masa) de cada uno de los básicos y de la formulación, las cuales son registradas.
3. Se colocan dentro de una estufa a una temperatura de 80 °C hasta que el disolvente es totalmente evaporado.
4. Una vez seca la muestra en la charola, se vuelve a tomar lectura del peso final de la charola que contiene a la muestra, y se registra para su posterior análisis matemático.
5. El análisis matemático consiste en el promedio de la tasa de sólidos del conjunto de charolas de una muestra. La tasa de sólidos se determina mediante la Ecuación 2.1.

$$\% T.S. = \frac{W_{charola + muestra\ seca} - W_{charola\ vacia}}{W_{muestra\ humeda}} * 100 \dots \dots \dots Ecuacion\ 2.1$$

Donde:

$\% T.S.$ = porcentaje de sólidos totales [g/g de disolución].

$W_{charola + muestra\ seca}$ = Peso de la charola más muestra seca.

$W_{charola\ vacia}$ = Peso de la charola vacía.

$W_{muestra\ húmeda}$ = Peso de la muestra húmeda.

2.2.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Se trata de una técnica de análisis para obtener información acerca de los procesos de absorción y emisión sobre moléculas de una sustancia. La espectroscopia de infrarrojo es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula con la radiación de ondas electromagnéticas. Un espectro de infrarrojo es obtenido mediante la incidencia de radiación infrarroja a través de la muestra determinando cual es la fracción incidente de radiación absorbida a una energía en particular, por lo cual, para cada molécula dada, su espectro de absorción/transmitancia constituye una “huella” de la misma.

En la Figura 2.2 se muestran los diferentes tipos de vibraciones que pueden presentar los enlaces de las moléculas.

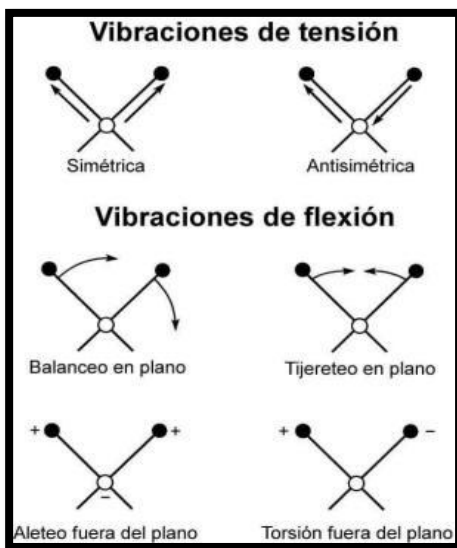


Figura 2.2 Ejemplo de las diferentes vibraciones que ocurren en la espectroscopia de infrarrojo [10].

El espectro de infrarrojo puede ser dividida en tres regiones principales: el infrarrojo lejano ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), el infrarrojo medio que sirve principalmente para identificar para compuestos orgánicos ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) y el infrarrojo cercano ($13\,000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) (Véase Figura 2.3).

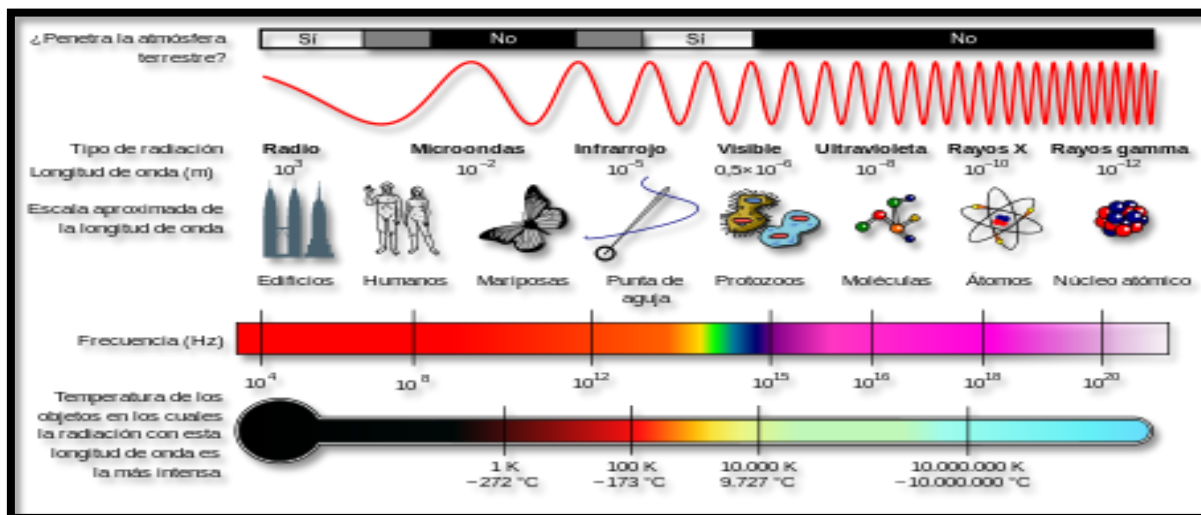


Figura 2.3 Imagen del espectro electromagnético [58].

La mayoría de las aplicaciones de infrarrojo usualmente emplean el infrarrojo medio, de donde se obtiene la mayor información, pero el infrarrojo lejano y cercano también proveen de información importante acerca de otros materiales.

La energía en cualquiera de los picos en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula de la muestra. La espectroscopia de infrarrojo es una técnica versátil y es relativamente sencillo obtener los espectros de las muestras en solución o líquidas, sólidas o gaseosas [36].

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) está basada en la idea de la interferencia de la radiación entre los rayos incidentes que alcanza el interferograma del equipo. Lo resultante de este fenómeno es una señal producida en función de la carga del camino de paso entre ambas fuentes irradiantes. Los dos dominios de distancia y frecuencia son interconvertibles por el método matemático de transformación de Fourier.

El principio del análisis se basa en que la radiación emergente de la fuente de energía es pasada a través de un interferómetro a la muestra antes de alcanzar el detector. Después de la amplificación de la señal, en donde las contribuciones de alta frecuencia son eliminadas por un filtro, la

información adquirida es convertida a una señal digital por un convertidor análogo – digital, llegando así al detector, donde el procedimiento matemático es realizado [36]. En la Figura 2.4 se muestra el recorrido del haz de luz a través del espectrofotómetro de infrarrojo.

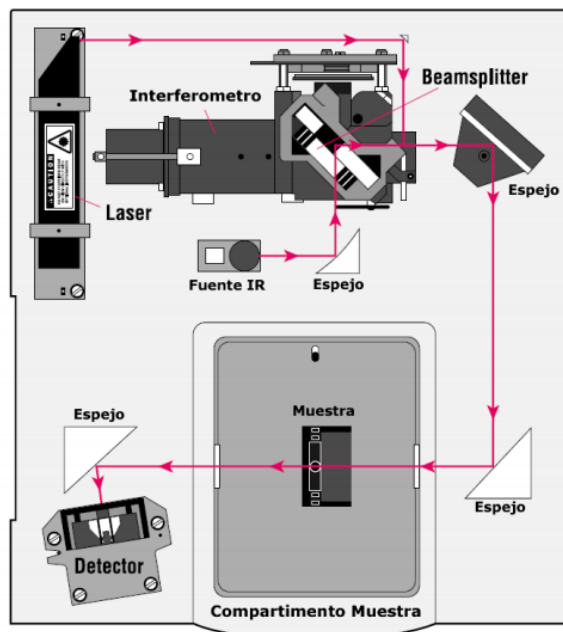


Figura 2.4 Diagrama de un espectrofotómetro de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro marca Thermo Nicolet® modelo AVATAR 330 FT – IR con transformada de Fourier equipado con un detector DTGS de KBr (Figura 2.5). El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa OMNIC Versión 7.0. Los copolímeros analizados son líquidos así que se determinan mediante una película sobre ventanas de NaCl y KCl. Los espectros de IR se graban con 32 barridos en modo de transmisión en un intervalo de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} [39].



Figura 2.5 Equipo de FTIR utilizado en la elucidación estructural de las muestras analizadas del I.M.P.

2.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es el estudio de la estructura molecular a través de la medida de la interacción entre la oscilación de la radio-frecuencias electromagnéticas de un campo con una colección de núcleos inmersos en una molécula con un fuerte campo magnético externo. Los núcleos son parte de los átomos, que, en movimiento, están girando dentro de las moléculas. Un espectro de RMN puede proveer información detallada acerca de la estructura molecular y dinámica de la misma, información que sería imposible de obtener por otras técnicas.

Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos. La aplicación fundamental de la espectroscopia de RMN es la determinación estructural.

La resonancia magnética nuclear se ha convertido en la técnica más utilizada para la elucidación de las estructuras moleculares [41]. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un

movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la Figura 2.6, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α (a favor del campo), mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β (en contra del campo).

Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β , pero, aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado ^0H . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

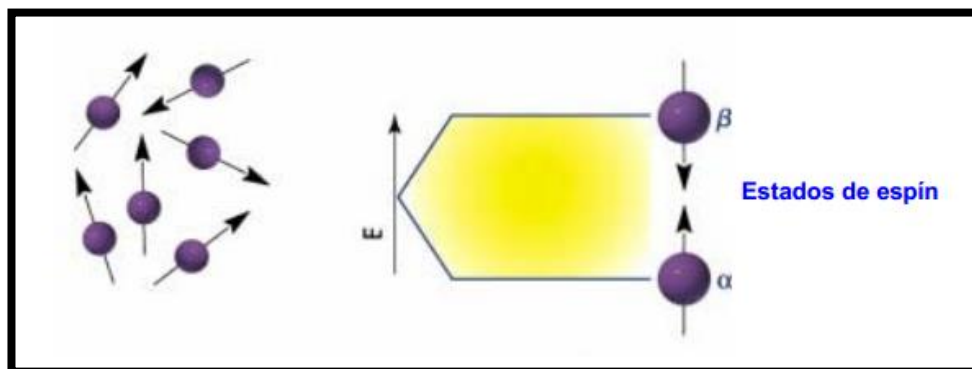


Figura 2.6 Imagen de la orientación de los espines de las moléculas sin aplicar un campo electromagnético (izquierda), y efecto del espín al momento de aplicarle un campo electromagnético (derecha) [34].

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en

resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín α otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. Hoy en día los espectrómetros de RMN trabajan a 200, 300, 400, 500 y 600 MHz.

Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra.

Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades δ o ppm) [38].

En la práctica es difícil medir el campo magnético al que un protón absorbe con suficiente exactitud para distinguir protones individuales ya que las absorciones sólo varían en unas pocas milésimas. Un método más exacto para expresar desplazamientos químicos es determinar el valor respecto a un compuesto de referencia que se añade a la muestra. La diferencia en la intensidad del campo magnético necesario para la resonancia de los protones de la muestra y de los protones de referencia se puede medir, ahora sí, con mucha exactitud.

El compuesto de referencia más común en resonancia magnética nuclear es el tetrametilsilano (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Como el silicio es menos electronegativo que el carbono, los grupos metilo del TMS son relativamente ricos en electrones, es decir, sus protones están fuertemente apantallados. Como consecuencia de este apantallamiento, estos protones absorben a una intensidad de campo mayor que el resto de protones enlazados al carbono o a otros elementos, de manera que casi todas las señales de resonancia magnética nuclear aparecen a campos más bajos (hacia la izquierda de la señal del TMS). Además, todos los protones del TMS absorben con el mismo desplazamiento químico dando una única absorción intensa.

La escala más común de desplazamiento químico es la escala δ (delta) en la que la absorción del tetrametilsilano (TMS) se define como 0.00 δ . La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala δ aumenta hacia los campos menores. La mayoría de las señales de protones (^1H) varían entre 0 y 12 δ , mientras que las señales del ^{13}C varían del 0 a 250 δ [38].

Aproximadamente el 99 % de los átomos de carbono en una muestra natural son del isótopo ^{12}C . Este isótopo posee un número par de protones y un número par de neutrones, por tanto, no tiene espín magnético y no puede dar lugar a señales de resonancia magnética nuclear. El isótopo de ^{13}C menos abundante tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un espín magnético de 1/2, igual al del protón.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C es menos sensible que la de ^1H debido a que sólo el 1 % de los átomos de carbono posee espín y a que, además, la frecuencia de resonancia del ^{13}C , para un campo magnético dado, es la cuarta parte de la que se da en la RMN de ^1H .

Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los del hidrógeno debido a que el carbono está directamente unido a los átomos que resultan ser bien apantallantes o desapantallantes.

Además, las señales en el espectro de ^{13}C son líneas verticales, es decir, no hay desdoblamiento de espín-espín. Esto se debe a que sólo el 1 % de los átomos de carbono entran en resonancia, y, por tanto, existe una probabilidad muy pequeña de que un núcleo de ^{13}C esté adyacente a otro núcleo de ^{13}C [38].

El procedimiento para el cálculo de la masa molecular M_n por medio de la integración del espectro DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) es el siguiente:

1. Obtener los valores de las integrales de cada fragmento descrito en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Regiones del espectro DEPT para integrar.

Fragmento	Desplazamiento químico (δ , ppm)
$\text{CH}_3\text{-CH-}$	16.90-18.60
$\text{HO-CH}_2\text{-}$	61.50
$\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$	70.28-70.82

2. Dividir el valor de las integrales entre el número de carbonos que integran para cada señal. El valor obtenido se denominará **L**.
3. Efectuar el cociente del valor **L** de cada fragmento entre el valor de **L** del fragmento HO-CH_2 (el cual se considera como el fragmento terminal). El valor obtenido se denomina **U**, para el fragmento $\text{CH}_3\text{-CH-}$, el valor de U representa las unidades

repetitivas de óxido de propileno en el copolímero; mientras que el valor obtenido de **U** del fragmento O-CH₂-CH₂ son las unidades repetitivas de óxido de etileno en el copolímero.

4. Para obtener el valor de la masa molecular en número \overline{M}_n se emplea la siguiente fórmula considerando la masa molecular del óxido de propileno, óxido de etileno y la masa molecular de 45g/mol del fragmento terminal HO-CH₂-CH₂:

$$M_n = \left(\text{unidades repetitivas de OP} * 58 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) + \left(\text{unidades repetitivas de OE} * 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) + \left(2 * 45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \dots \dots \dots \text{Ecuacion (2.2)}$$

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en Bruker Avance III a 300 MH. El disolvente utilizado fue cloroformo deuterado (CDCl₃) y tetrametilsilano. (TMS / Si (CH₃)₄). En este caso se disolvieron 70 mg de polímero en 0.5 mL de cloroformo deuterado. Los espectros de los copolímeros obtenidos durante la etapa experimental se referenciaron de manera general respecto a las señales de los disolventes utilizados.



Figura 2.7 Equipo de RMN del I.M.P.

2.2.4 Cromatografía de exclusión de tamaños (CET).

Las técnicas cromatográficas se basan en la separación de los componentes de una mezcla mediante la diferencia de polaridades de las moléculas, aprovechando la distribución de dichos componentes entre dos fases: la fase móvil y la fase estacionaria.

Generalmente, mediante el empleo de una columna que contiene la fase estacionaria, los compuestos a separar son arrastrados por la fase móvil y

son analizados a su paso por el detector. Si la fase móvil es un gas, da lugar a la cromatografía de gases, mientras que, si es un líquido, se denomina cromatografía líquida. La cromatografía de exclusión es un tipo de cromatografía líquida en la cual la fase estacionaria es sólida y la fase móvil es líquida. Se utiliza el término de “Cromatografía de Exclusión por Tamaño” (CET) o también se denomina “Cromatografía de Permeabilidad sobre Gel” (GPC, por sus siglas en inglés) o de permeación en gel. Su principal aplicación es la separación de las moléculas en función de su tamaño con la finalidad de estudiar la masa molecular y distribución de masas moleculares de los polímeros [33].

El inicio de esta técnica se estableció a partir de la preparación de microesferas de geles de compuestos orgánicos y biológicos solubles en agua, los cuales se aplicaron a la separación de polímeros disueltos en disolventes orgánicos utilizando un empaque de poliestireno. En consecuencia, la técnica se denominó permeabilidad en gel (GPC). Actualmente esta tecnología es rápida y permite trabajar a presiones elevadas mediante el empleo de nuevos empaques con una distribución de poros muy precisa y una resistencia mecánica apropiada para altas presiones. Las principales características de esta técnica cromatográfica son:

- Fase estacionaria es inerte, por lo que la columna no se desactiva. Por ejemplo, poliestireno o poliamidas.
- La muestra no interacciona químicamente con la fase estacionaria, ni con la fase móvil.
- Los solutos son generalmente sustancias de masa molecular elevado (mayores de 1000 Dalton).

Dependiendo de su medida y estructura, las moléculas poliméricas se retienen o se eluyen a través de la columna. No se pueden emplear gradientes de elución en la fase móvil porque, cada columna y específicamente cada empaque está fabricado de un polímero que puede disolverse al utilizar dichos gradientes.

En la Figura 2.8 se esquematiza el recorrido de la muestra a través del cromatógrafo de exclusión de tamaños.

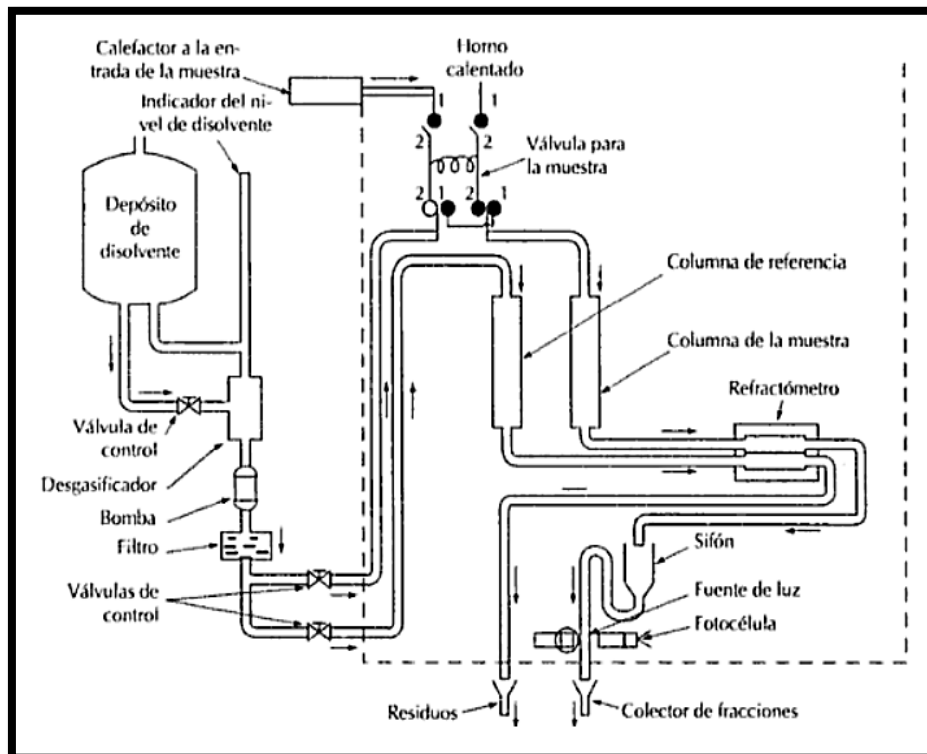


Figura 2.8 Esquema de un Cromatógrafo de Exclusión de Tamaños [35].

El empaque de columna se comporta como un tamiz o filtro dónde se distinguen tres tipos de moléculas:

- Moléculas excluidas: moléculas de medida superior al poro del empaque que no entran en el empaque y pasan rápidamente por él. Son las que eluyen primero.
- Moléculas fraccionables: moléculas intermedias que entran de manera parcial en el empaque poroso.
- Moléculas permeables: moléculas pequeñas que entran el interior del empaque poroso, pasan lentamente y quedan retenidas en el poro. Estas eluyen al final.

En los cromatogramas de exclusión, las moléculas de tamaños más grandes (de mayor masa molecular) dan lugar a los picos iniciales y los más pequeños se fluyen al final (Figura 2.9)

El tamaño de las moléculas está relacionado con su masa molecular, por lo que el tiempo de elución (o el volumen de elución) de un determinado pico proporciona una idea aproximada de ella, aunque deben tenerse en cuenta otros factores tales como la forma o linealidad de la molécula.

La cuantificación se realiza a partir de curvas de calibrado. Mediante mezclas de patrones de masas moleculares conocidos, se evalúan las masas moleculares que corresponden a cada tiempo (o volumen) de retención. Para ello, se representa el tiempo (o volumen) de retención en función del logaritmo de las masas moleculares correspondientes.

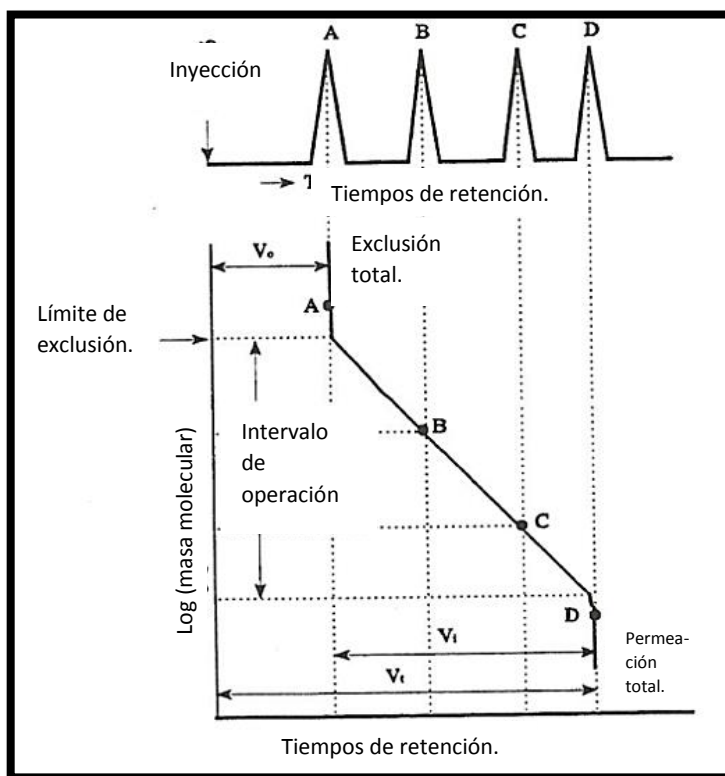


Figura 2.9 Grafico del tiempo de retención vs Log (masa molecular) [35].

El primer pico que sale de la columna corresponde al componente de la muestra cuyas moléculas no son retenidas en ninguno de los poros por ser demasiado grandes (exclusión total), mientras que el último pico corresponde a la molécula más pequeña que penetra en todos los poros disponibles del gel (permeación total) [33].

La cromatografía de exclusión de tamaños (CET) permite estudiar las masas moleculares de los polímeros y su distribución [33]. Las masas moleculares relativas, o estrictamente hablando, los volúmenes moleculares, pueden calcularse a partir de los datos de concentración de polímero como función del tiempo. Se construye una curva de calibración en escala semi-logarítmica usando patrones previamente caracterizados y se obtiene la Ecuación 2.3:

$$\log_{10} M = A_0 + A_1V + A_2V_2 + A_3V_3 \dots \dots \dots \text{(Ecuación 2.3)}$$

Donde:

M = masa molecular.

V = volumen de elución.

$A_0, A_1, A_2, A_3 \dots$ = constantes del tipo virial.

Para obtener la masa molecular exacta, debe trazarse una curva de calibración para cada polímero, disolvente, eluyente y configuración de columna [34].

La determinación de masas moleculares se realizó utilizando un sistema cromatográfico modelo Agilent® Serie 1100 (Figura 2.10) que consta de: una bomba isocrática; una columna lineal Polymer Laboratories PLgel 5 μ m MIXED-C con longitud de 300 mm por 7.5 mm de diámetro interno. El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa ChemStation para MS Windows de Polymer Laboratories. Para el caso de estudio que ocupa, el disolvente de trabajo fue el tetrahidrofurano (HPLC para análisis instrumental), que se bombeo a un flujo de 1 mL/min a 30 °C y empleando un detector de diodos e índice de refracción. En cada ensayo se inyectó un volumen de muestra de 5 μ L.

Las muestras se disuelven en tetrahidrofurano (5 mg de la muestra en 3 mL aproximadamente), posteriormente esta se filtra y se trasvasa en un vial que es el que el equipo inyectara para su análisis.



Figura 2.10 Fotografía del equipo de Cromatografía por Exclusión de Tamaños del laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.)

2.3 Caracterización de aceites crudos.

En este trabajo experimental se utilizaron tres tipos de aceites crudos proporcionados de diferente toma de extracción de PEMEX y del Instituto Mexicano del Petróleo. Por cuestiones de confidencialidad, se agregaron seudónimos para referirse a ellos, estos nombres serán:

1. Kavil – 7.
2. Kavil – 8.
3. Kavil – 9.

En el capítulo de discusión de resultados se mostrarán las características y sus propiedades, las cuales fueron determinadas por diferentes pruebas de caracterización, hechas en el I.M.P.

2.3.1 Técnicas de caracterización más comunes.

El aceite crudo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de masas moleculares diferentes además de que sus componentes varían mucho de acuerdo a su procedencia [35].

Debido a esto, se presenta una gran variación de las propiedades químicas y físicas, por ello es necesario conocer de manera particular el tipo de aceite crudo que se trabaja y poder diferenciar los cambios que pudieran ocurrir en las evaluaciones. Por ello, es necesaria información específica con respecto de las composiciones, propiedades y características de los aceites crudos, la cual solo se obtiene por técnicas de caracterización.

Por medio de una serie de determinaciones elementales bajo normas internacionales, se realizó la evaluación de ciertas propiedades requeridas para la caracterización del aceite crudo.

En la Tabla 2.3, se muestran las pruebas físicas que se efectuaron a los aceites crudos junto a una breve descripción de la técnica.

Tabla 2.3 Análisis físicos más comunes para el petróleo [40], según los métodos ASTM.

PRUEBA	MÉTODO	DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO
GRAVEDAD API	ASTM-D-287	La gravedad específica se define como el peso específico relativo del agua a la misma temperatura. Los petróleos crudos y sus productos son medidos como volumen y luego transformados en peso multiplicando por el peso específico. Se realiza la determinación por medio de un hidrómetro de vidrio. Las gravedades se determinan a 60 °F.
CONTENIDO DE SAL	ASTM-D-3230	Mide la conductividad en el petróleo crudo debido a la presencia de cloruros comunes, como sodio, calcio y magnesio. Generalmente se expresa en libras de sal por cada 1000 barriles de crudo (lmb).
CONTENIDO DE PARAFINA	UOP-46	El porcentaje en peso del material precipitado en una solución de asfalto libre de la muestra en cloruro de metileno se enfrió a -30 °C.
AGUA POR DESTILACIÓN	ASTM-D-4006	Cubre la determinación del porcentaje en volumen de agua en el petróleo por destilación.
AGUA Y SEDIMENTO	ASTM-D-4007	Por medio de centrifugación determina el agua y sedimentos en el aceite crudo.
TEMPERATURA DE ESCURRIMIENTO	ASTM-D-97	Se coloca la muestra en un recipiente estandarizado se observan las temperaturas descendentes hasta que el aceite crudo no denote movimiento.
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 25°C	ASTM-D-445	A través de un viscosímetro capilar de cristal calibrado se mide el tiempo en el que un volumen fluye por gravedad. Se expresa en mm ² /s mejor conocida como centistokes (cst). La viscosidad cinemática es la viscosidad en centipoise dividida por el peso específico a la misma temperatura.
INSOLUBLES EN N-HEPTANO	ASTM-D-3279	Determinación del porcentaje en masa de asfaltenos tal como lo define la insolubilidad en el disolvente n-heptano.
CONTENIDO DE AZUFRE	ASTM-D-4294	A los petróleos con más de 1 %p se los llama "amargos", y a los que tienen menos del 1 %p, "dulces", y es un factor que determina su precio (> 0.5 %p, menor precio). El azufre se determina quemando una muestra pesada del petróleo y analizando los gases de la combustión.

2.3.2 Análisis SARA.

Se denomina análisis SARA debido a los cuatro componentes más abundantes del aceite crudo, las cuales son: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos [42].

El análisis SARA comprende un fraccionamiento, seguido o no, de una cuantificación de cada fracción obtenida. El ensayo SARA comenzó con el trabajo de Jewel y otros en 1972 como resultado de un esfuerzo conjunto del Bureau of Mines y el American Petroleum Institute (API) para desarrollar métodos de caracterización de fracciones de petróleo con punto de ebullición mayor a 400 °C.

Es común emplear análisis por tipo de grupo de hidrocarburos, ya que son necesarios y de mayor importancia para la industria. Con ellos se pueden hacer estudios del yacimiento, migración y maduración del crudo, procesos de degradación, procesamiento del aceite crudo y efectos ambientales. Las cuatro fracciones SARA que con ella son saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A). Dicho fraccionamiento está basado en la solubilidad de los diferentes hidrocarburos contenidos en una muestra de crudo en varios disolventes utilizados en la prueba.

Los saturados son generalmente iso- y cicloparafinas, mientras que los aromáticos, resinas y asfaltenos contienen moléculas que varían con respecto al incremento de masa molecular, aromaticidad y heteroátomos contenidos en ellas. En la fracción de asfaltenos se pueden incluir también metales como el níquel y el vanadio [42].

En la Figura 2.11 se muestra un esquema general del análisis SARA.

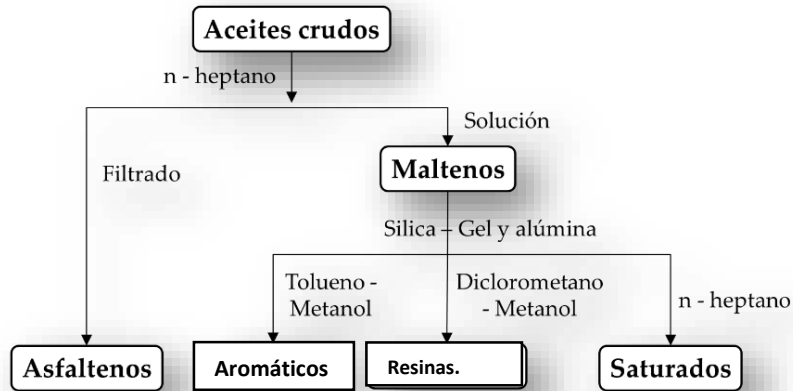


Figura 2.11 Diagrama experimental del Análisis SARA [36].

2.3.3 Crioscopia.

Las propiedades coligativas de las disoluciones dependen de la cantidad de sustancia disuelta (soluto) en relación a una cantidad dada de disolvente y son independientes de la naturaleza del soluto.

Un aspecto fenomenológico que exhiben las disoluciones diluidas es aquel que hace referencia a la disminución de su temperatura de solidificación, o descenso crioscópico, respecto de la temperatura de solidificación del disolvente puro. Este fenómeno es una de las propiedades coligativas de las disoluciones diluidas de solutos no volátiles que pueden medirse con mayor facilidad [37].

Puede demostrarse que, para disoluciones diluidas en las que el soluto ni se asocia ni se disocia, el descenso crioscópico viene dado en valor absoluto por [37]:

$$\Delta T_c = T - T_f = k_c m \dots \dots \dots \text{Ecuacion 2.4}$$

Donde:

m = molalidad de la disolución (número de moles de soluto por 1000 g de disolvente)

$$k_c = \frac{RT_f^2}{1000 L_f} \dots \dots \dots \text{Ecuacion 2.5}$$

k_c = constante crioscópica [°C*kg/mol].

T_f = temperatura de congelación del disolvente puro [°C].

L_f = calor latente de fusión específico [kcal/kg].

R= constante de los gases ideales.

Se observa que la constante crioscópica k_c es una magnitud característica del disolvente y no depende de la naturaleza del soluto. Para el agua destilada, $k_c = 1.86 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$.

Si se disuelven gramos (m_2) de la sustancia problema, en (m_1) gramos de disolvente, la molalidad es:

$$m = \frac{1000 m_2}{m_1 M_2} \dots \dots \dots \text{Ecuacion 2.6}$$

Siendo M_2 la masa molecular del soluto. De las ecuaciones 2.4 y 2.6 se obtiene

$$\Delta T_c = \frac{k_c * 1000 m_2}{m_1 M_2} \dots \dots \dots \text{Ecuacion 2.7}$$

Midiendo el descenso crioscópico (ΔT_c) se puede calcular M_2 a partir de la Ecuación 2.7.

Las pruebas se realizaron en un crioscopio modelo 5008 CRYETTE A™ Automatic High Sensitivity Dual Range Petroleum Cryoscope.

2.3.4 Osmometría de presión de vapor.

La osmometría de presión de vapor es una técnica para la determinación de la masa molecular de las sustancias macromoleculares, en la reducción de la presión parcial de vapor del disolvente de las soluciones de polímero se basa en la comparación a la del disolvente puro.

Esta técnica se basa en la reducción de la presión de vapor de un solvente puro cuando a este se le agrega un soluto. Este comportamiento está descrito por la Ley de Raoult, la cual indica que la presión de vapor de una solución es menor a la presión de vapor de un solvente puro.

El equipo de osmometría de presión de vapor, se compone de dos termistores que hace parte de un puente de Wheatstone, los cuales se encuentran localizados en una celda, en la cual la fase gaseosa está saturada con vapor de solvente puro, la diferencia de temperatura y por lo tanto de potencial entre los termistores es cero, lo cual indica equilibrio en el sistema. La medida consiste en el remplazo de una de las gotas de solvente puro por una de la disolución, la cual generara una diferencia entre la presión de vapor de las dos gotas. Cuando se logra esta diferencia de potencial constante, es posible calcular la masa molecular si se conoce la concentración de la disolución aplicada (Ecuación 2.8) [40].

$$\frac{\Delta E}{C} = k * \left(\frac{1}{M} + A_2 C \right) \dots \dots \dots (Ecuacion 2.8)$$

Donde

ΔE = diferencia de potencial [volts].

C = concentración [g/L].

M = masa molecular [g/mol].

k = constante de calibración.

A = Coeficiente del tipo virial (pendiente de la curva de calibración).

Las osmometrías de presión de vapor se efectuaron en un osmómetro de presión de vapor modelo UIC-JI833.

2.4 Evaluación fisicoquímica de básicos deshidratantes.

2.4.1 Preparación de emulsiones modelo de agua-en-aceite crudo.

Los aceites crudos facilitados por el Instituto Mexicano del Petróleo presentan diferentes concentraciones de agua, por lo cual es necesario hacer un procedimiento estándar para cualquier tipo de aceite crudo y preparar las emulsiones modelo de agua-en-aceite crudo. Para el trabajo de investigación se utilizaron emulsiones modelo con un 30 % vol. sin importar la cantidad de agua congénita.

1. Se realizaron los cálculos necesarios para la elaboración de la emulsión modelo, considerando la cantidad de agua presente en cada tipo de crudo y llevarla a 30 % vol. de agua-en-aceite crudo.
2. Se homogeniza el bidón que contiene el aceite crudo muestreado por PEMEX. Para ello se debe agitar de forma manual durante 20 minutos.
3. Medir en el vaso del mezclador los volúmenes determinados de agua y aceite crudo.
4. Colocar el vaso en el mezclador a una velocidad máxima de agitación (aproximadamente 16 000 RPM) dependiendo del aceite crudo y de la cantidad de agua la mezcla estará un tiempo determinado. Para el trabajo de investigación el tiempo fue de 10 minutos de mezcla para los aceites crudos Kavil-7 y Kavil-8, para el aceite crudo pesado Kavil-9 se utilizó 15 minutos de mezcla.

5. Verificar la estabilidad de la emulsión mediante la técnica de microscopía óptica y prueba de botella la cual se explicará a continuación.

2.4.2 Microscopía óptica.

Esta consiste en observar una gota de la emulsión de agua-en-aceite crudo preparada bajo los objetivos del microscopio (Figura 2.12). Con las microscopías se determinó de una manera sencilla el tamaño de la gota del agua en el aceite crudo (Figura 2.13).

El equipo utilizado fue un microscopio óptico Olympus C3040-ADV con aumentos de 10 X, 50 X, 100 X, 500 X y 1000 X.

La preparación de las muestras consiste en colocar una gota de la emulsión modelo preparada y preparar una película delgada sobre el porta-objetos, una vez enfocada el área a observar, se coloca una gota de aceite mineral para hacer más nítida la imagen.



Figura 2.12 Microscopio óptico utilizado para la caracterización de las emulsiones de agua-en-aceite crudo.

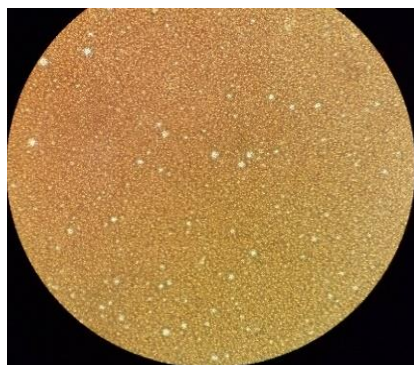


Figura 2.13 Microscopía óptica obtenida de una emulsión agua-en-aceite (30 % vol.).

2.4.3 Preparación de disoluciones de agentes deshidratantes.

Los productos desemulsificantes de este trabajo de investigación, no se pueden aplicar directamente a las emulsiones de extracción. Es por ello que es necesario disolverlas en un medio que sea compatible y no dañe a las tuberías, equipos ni mucho menos a las propiedades de los productos deshidratantes.

Conforme a las propiedades fisicoquímicas del xileno, se determinó que es uno de los mejores disolventes que se pueden utilizar en las plataformas y en los procesos de refinación, debido a la solubilidad que tiene en el aceite crudo y la solubilidad del agente desemulsificantes en él.

Para la disolución de las muestras, se tomó una cantidad de ellas y fue disuelta en un volumen adecuado de xileno; una vez hecha la disolución de 50 000 ppm. se trasvasó y fue debidamente identificada para ser utilizada en la prueba de botella.



Figura 2.14 Material utilizado para la disolución de las muestras.

2.4.4 Prueba de botella.

La prueba de botella consiste en la cuantificación de remoción de agua emulsificada en un volumen determinado de una emulsión modelo y estable de aceite crudo-en-agua (O/W).

Para realizar la prueba, fue necesario hacer uso del baño térmico, el cual proporciona un calentamiento homogéneo de las botellas. Las botellas son de vidrio y están graduadas hasta una capacidad de 160 mL (Figura 2.15).

4. Posterior a ello, las botellas sufren una agitación manual de tres minutos para homogenizar y dispersar la disolución en la emulsión de agua-en-aceite crudo.
5. Volver a introducir las botellas al baño térmico a una temperatura de 80 °C e inicia la prueba.
6. Se tomaron y registraron lecturas visuales con ayuda de la misma botella graduada (Figura 2.16), las cuales consisten en ver el volumen de agua en el fondo de las botellas, a diferentes tiempos para cuantificar la remoción de agua. Las lecturas se realizaron a los 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 240, 300 min y 24 horas. Estas lecturas siempre son comparadas con el blanco de la prueba (xileno a 1500 ppm).
7. Las botellas son fotografiadas cuando cumplen las 24 de la prueba.

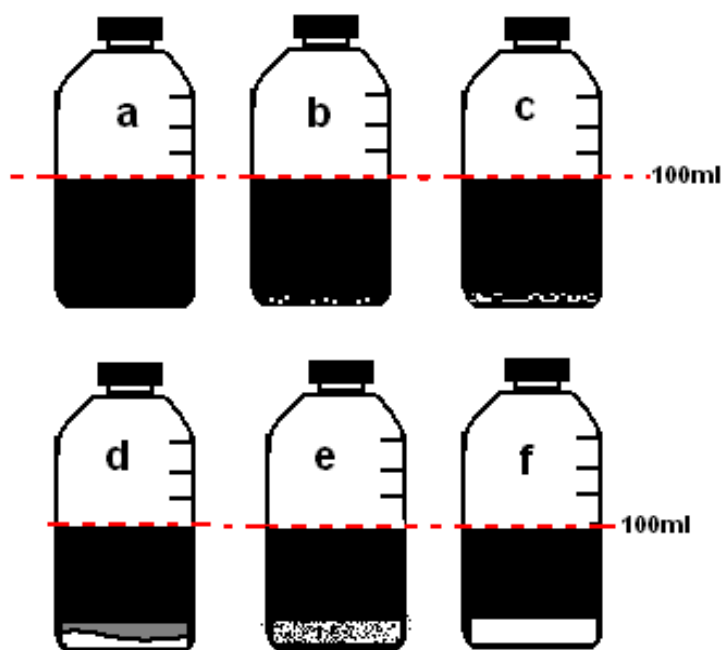


Figura 2.16: Escala visual de la interpretación de la prueba de botella:

- a) Ejemplo de una emulsión agua-en-aceite (W/O) de crudo mexicano.
- b) Fenómeno denominado: "Mordiéndolo el aceite crudo".
- c) La emulsión apenas comienza a romperse, y a esto se le denominan "trazas".
- d) Se nota la ruptura de la emulsión en una fase elástica, es decir, el crudo se ve aún mezclado con el agua.
- e) Buena separación del agua, pero se observa AGUA SUCIA.
- f) Excelente separación del agua, y se observa AGUA LIMPIA.

NOTA: Un buen agente desemulsificante romperá la emulsión en las primeras 2 horas, y formará gotas de agua mediante la separación visible de las fases oleosas y acuosas en el fondo de la botella. Para los productos que tienen una separación la cual refleja únicamente pequeñas rasgaduras del crudo se le denominan “trazas”, y a este fenómeno, en un lenguaje técnico, se dice que la emulsión está “mordiéndolo al aceite crudo”; si el agua separada contiene aceite y no se ve traslúcido como se espera, se denomina “AGUA SUCIA”; si el agua está completamente separada y transparente, sin rastro de aceite se le llama “AGUA LIMPIA”. (Figura 2.16-f)

Posteriormente se construyeron las curvas de deshidratado, estas se mostrarán y discutirán en el capítulo de resultados.

2.5 Diseño de experimentos.

El diseño de experimentos para este trabajo de investigación corresponde a las caracterizaciones de los productos comerciales (básicos y en formulación) como también de los aceites crudos, las evaluaciones que se realizaron y las concentraciones de éstas.

Las caracterizaciones de los básicos (Tabla 2.4) permitió la visualización de las moléculas al igual que su estructura. Para el caso de la formulación, solo fue necesario conocer el % de tasa de sólidos, ya que al estar combinados los cuatro básicos no permite un estudio óptimo.

Para los aceites crudos, su caracterización (Tabla 2.5) consiste en pruebas de rutina, las cuales permitieron conocer las propiedades más importantes de ellos.

Las evaluaciones (Tabla 2.6) se realizaron en tres concentraciones para observar el efecto de este parámetro en la cantidad de remoción de agua.

Tabla 2.4 Diseño de experimentos realizados para la caracterización de las muestras.

Producto	Caracterización de muestras.			
	Gravimetría (% T.S.)	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	Resonancia magnética nuclear	Cromatografía de exclusión de tamaños.
FDH - 01	SI	NO	NO	NO
Petronic - 71	SI	SI	SI	SI
Petronic -14	SI	SI	SI	SI
Petronic - 03	SI	SI	SI	SI
Petronic – 89	SI	SI	SI	SI

Tabla 2.5 Diseño de experimentos realizados para la caracterización de los aceites crudos.

Aceite crudo	Análisis	
	Físicos	S.A.R.A.
Kavil-7	Si	Si
Kavil-8	Si	Si
Kavil-9	Si	Si

Tabla 2.6 Diseño de experimentos realizados para la evaluación fisicoquímica de las muestras.

Producto	Evaluación en aceites crudos		
	Dosificación en ppm.		
	Kavil-7	Kavil-8	Kavil-9
FDH - 01	500	500	500
	1000	1000	1000
	1500	1500	1500
Petronic - 71	500	500	500
	1000	1000	1000
	1500	1500	1500
Petronic - 14	500	500	500
	1000	1000	1000
	1500	1500	1500
Petronic - 03	500	500	500
	1000	1000	1000
	1500	1500	1500
Petronic - 89	500	500	500
	1000	1000	1000
	1500	1500	1500
Blanco (xileno)	1500	1500	1500

Capítulo III.

Discusión de resultados



*Lobo mexicano (Canis lupus baileyi).
Especie en peligro de extinción.*

“El éxito está conectado con la acción, la gente exitosa se mantiene en movimiento, hacen errores, pero nunca se dan por vencidos”.

- Conrad Hilton.

3.1 Introducción.

En el siguiente capítulo, se hablará de los resultados obtenidos a lo largo del trabajo de investigación.

El capítulo se compone de la siguiente forma:

- **Caracterización fisicoquímica de agentes desemulsificantes.**
Las muestras de agentes desemulsificantes (básicos y su formulación) serán caracterizadas mediante las técnicas instrumentales descritas en el capítulo 2.
- **Caracterización de los aceites crudos.**
En esta sección se mostrarán las características físicas de los aceites crudos que fueron hechas en los laboratorios del IMP.
- **Evaluación del desempeño de agentes desemulsificantes en aceites crudos.**
La evaluación cuantificó el poder de remoción de agua de los agentes desemulsificantes, de manera individual y como parte de una formulación comercial, en aceites crudos ligero y pesados.
- **Modelización DPD.**
Estudio y visualización computarizada del comportamiento a nivel mesoscópico de los agentes deshidratantes y el aceite crudo, lo cual ayuda a entender y hacer una posible alteración de las masas moleculares.

3.2 Caracterización fisicoquímica de los agentes desemulsificantes.

La formulación FDH-01 se emplea como agente deshidratante de aceites crudos mexicanos. Esta formulación está compuesta de los básicos comerciales Petronic-03, Petronic-89, Petronic-71 y Petronic-14. La evaluación y caracterización se hizo de manera individual para cada uno de los básicos y para la muestra comercial (FDH – 01) se le realizó gravimetría y evaluación.

Las caracterizaciones de cada una de estas muestras fueron las siguientes:

- Gravimetría.
- Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).
- Resonancia magnética nuclear (RMN - ^{13}C).
- Cromatografía por exclusión de tamaños (CET).

3.2.1 Gravimetría.

Los resultados de gravimetría se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Resultados obtenidos por gravimetría.

Muestra	% T. S. (g/g de disolución.)
FDH – 01	53.5 %
Petronic – 03	100.0 %
Petronic – 89	100.0 %
Petronic – 71	100.0 %
Petronic – 14	100.0 %

La evaluación gravimétrica reveló que las muestras de agentes desemulsificantes proporcionadas por *Poliolés S.A. de C.V.*, se encuentran en estado puro, por lo cual no fue necesario ninguna clase de tratamiento para su evaluación posterior. En el caso de la formulación comercial (FDH – 01) es importante hacer saber que está disuelta en una mezcla de xileno y propanol.

3.2.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica espectroscópica permite conocer los grupos funcionales contenidos en una molécula problema; en este caso, los grupos funcionales concluyente que se esperan tener en las muestras serían para un grupo éter, una banda ancha y pronunciada alrededor de 1100 cm^{-1} , debido a la formación de los enlaces de este tipo por la apertura de los anillos epoxídicos de los monómeros empleados (óxido de etileno y óxido de propileno), además de las terminaciones hidroxilo que se tienen al final de la cadena polimérica, una banda ancha alrededor de los $3100 - 3400\text{ cm}^{-1}$ [43].

Mediante análisis infrarrojo, se obtuvieron las principales bandas de los copolímeros. Todos los espectros de FTIR de las muestras analizadas presentan bandas características similares, por lo cual se decidió ejemplificar con el siguiente espectro:

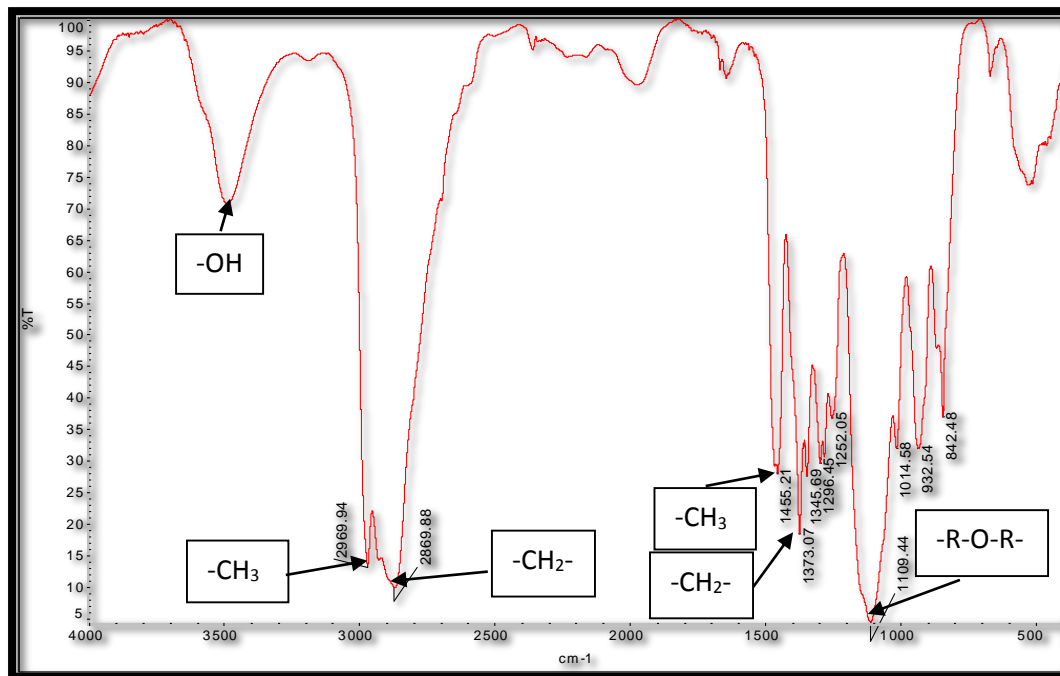


Figura 3.1 Espectro infrarrojo de uno de los básicos deshidratantes caracterizados (Petronic - 89).

En la Figura 3.1, se muestra el espectro de uno de los básicos que constituyen la formulación comercial FDH-01. Se observó la presencia de bandas de intensidad media en la región de 3700 – 3400 cm⁻¹, lo cual indica la presencia de grupos hidroxilo, es decir, grupos pertenecientes a alcoholes (-OH); la banda que aparece alrededor de 1110 cm⁻¹, es la más importante debido a que es la banda indicativa de éteres alifáticos, y está en gran proporción debido a que es la estructura básica que conforma a los polímeros. Por otro lado, la banda que aparece debajo de los 3000 cm⁻¹, que va aproximadamente de 2990 – 2820 cm⁻¹ indica la presencia de metilos y metilenos, confirmadas por las bandas localizadas en 1375 cm⁻¹ que indican la presencia de metilos y 1457 cm⁻¹ que indican la presencia de metilenos, por la torsión asimétrica y simétrica de los hidrógenos de los metilos presentes en la estructura [43].

Con lo anterior, se pudo verificar que la estructura de los agentes deshidratantes es muy similar, la única diferencia entre ellos es la masa molecular, la cual no puede ser detectada mediante esta técnica espectroscópica, de tal manera que se procedió a utilizar otras técnicas instrumentales para la determinación de la masa molecular, como lo es la Resonancia Magnética Nuclear y la Cromatografía de Exclusión de Tamaños.

3.2.3 Resonancia magnética nuclear de básicos deshidratantes comerciales (RMN - ^{13}C).

Debido a que existe un traslape de las señales de protones no se incluyeron los espectros de la resonancia magnética nuclear de protón. La integración para el cálculo de la masa molecular en número (\overline{Mn}) y la relación de OE/OP se realizó mediante el experimento DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). El experimento DEPT permite realizar un análisis semi-cuantitativo de las especies presentes en el básico.

Como primer punto para realizar la integración de las señales, es importante identificar las señales características de los fragmentos del óxido de etileno y óxido de propileno.

Tabla 3.2: Regiones del espectro DEPT para integrar.

Fragmento	Desplazamiento químico (δ , ppm)
$\text{CH}_3\text{-CH-}$	16.90-18.60
$\text{HO-CH}_2\text{-}$	61.50
$\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$	70.28-70.82

En la Figura 3.2, se presenta el espectro DEPT del Petronic - 03. Con respecto al OE, las señales de los carbonos del fragmento $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ aparecen entre 69 a 71 ppm (señal negativa en la Figura 3.2). Para el OP, la señal que es más fácil asignar es la de los carbonos de los metilos, la cual aparece entre 16.9 y 18.6 ppm. La señal en aproximadamente 61.5 ppm corresponde a los carbonos enlazados a los grupos hidroxilos terminales, $\text{CH}_2\text{-OH}$ [44].

Estos tres grupos de señales serán las que se integraron para efectuar el cálculo del promedio \overline{Mn} de la masa molecular. La integración se realiza de directamente de forma manual con el programa MestRec. En la Tabla 3.3 se presentan los valores obtenidos para el básico deshidratante Petronic - 03.

En el espectro se observa la presencia de señales correspondientes a doble enlace, 116.84 y 135.00 ppm, por lo que se tiene producto de reacción de transferencia de monómero durante el proceso de polimerización.

Petronic - 03.

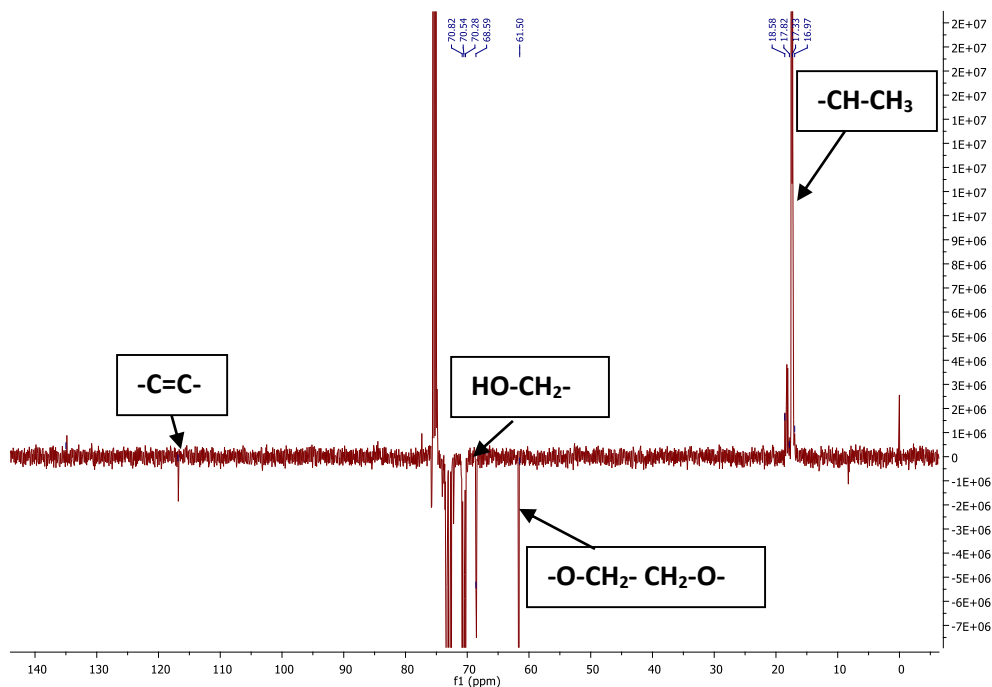


Figura 3.2 Espectro DEPT del básico Petronic - 03.

Tabla 3.3 Resultados de la integración para la masa molecular en número del básico Petronic - 03.

Fragmento	Integral (I)	#C	L	U	\bar{M}_n (g/mol)	POP/POE (p./p.)
CH ₃ -CH-	250.88	1	250.88	61.12	5326.71	68/32
O-CH ₂ -CH ₂	305.48	2	152.74	37.21		
HO-CH ₂ -	8.21	2	4.11			

Por otro lado, con respecto a la polimerización del óxido de propileno, el ataque del oxígeno nucleofílico puede realizarse en el carbono menos sustituido (A) o en el carbono más sustituido (B) (Figura 3.3). De acuerdo al tipo de adición que se lleve a cabo se tendrá un ambiente químico diferente para cada carbono del fragmento de óxido de propileno. Los diferentes tipos de adición se presentan en la Figura 3.4. Considerando la adición subsecuente de dos moléculas de óxido de propileno, cuando esta se lleva a cabo partiendo de un alcóxido obtenido por una adición en el carbono menos sustituido (A), la adición subsecuente de las dos moléculas de óxido

de propileno en el carbono menos sustituido genera el fragmento AAA (BBB, por simetría). Partiendo de un fragmento A, la adición de OP se realiza por el carbono menos sustituido, mientras que la segunda molécula de OP se adiciona por el carbono más sustituido se obtiene un fragmento AAB (BBA). El tercer caso es cuando se tiene un fragmento ABA (BAB), mientras que último caso es un arreglo BAA (ABB). En los cuatro arreglos posibles el ambiente químico de los metilos, metilenos y metinos es diferente, por lo que el desplazamiento químico es diferente para cada caso.

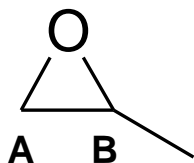


Figura 3.3. Carbonos susceptibles a sufrir ataque nucleofílico en la adición de molécula de OP.

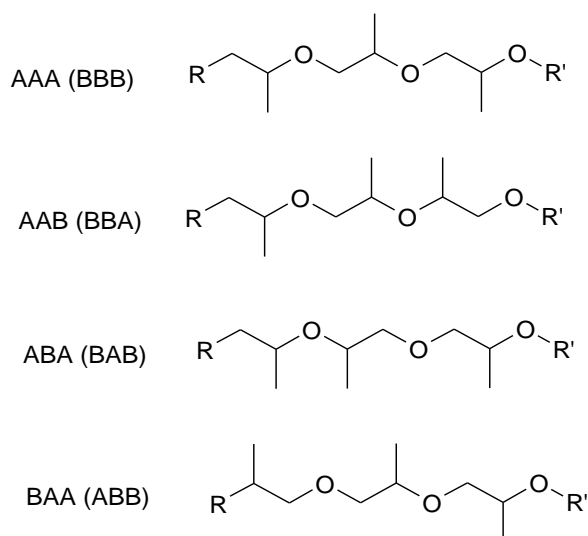


Figura 3.4 Posibles arreglos por la adición de moléculas de OP.

En la Figura 3.5 se presentan los desplazamientos químicos para cada arreglo. De la integración de las áreas de los picos para cada arreglo se obtienen la siguiente fracción mol de cada arreglo el cual se enlista en la Tabla 3.3. El arreglo AAA en el cual la adición es por el carbono menos sustituido es el que se encuentra en mayor proporción, indicando que el efecto estérico juega un papel importante en el proceso de adición. Los otros arreglos son formados debido a que la temperatura de reacción para el proceso de polimerización de OP es superior a los 90 °C, proporcionando la energía necesaria para poder alcanzar el estado de transición.

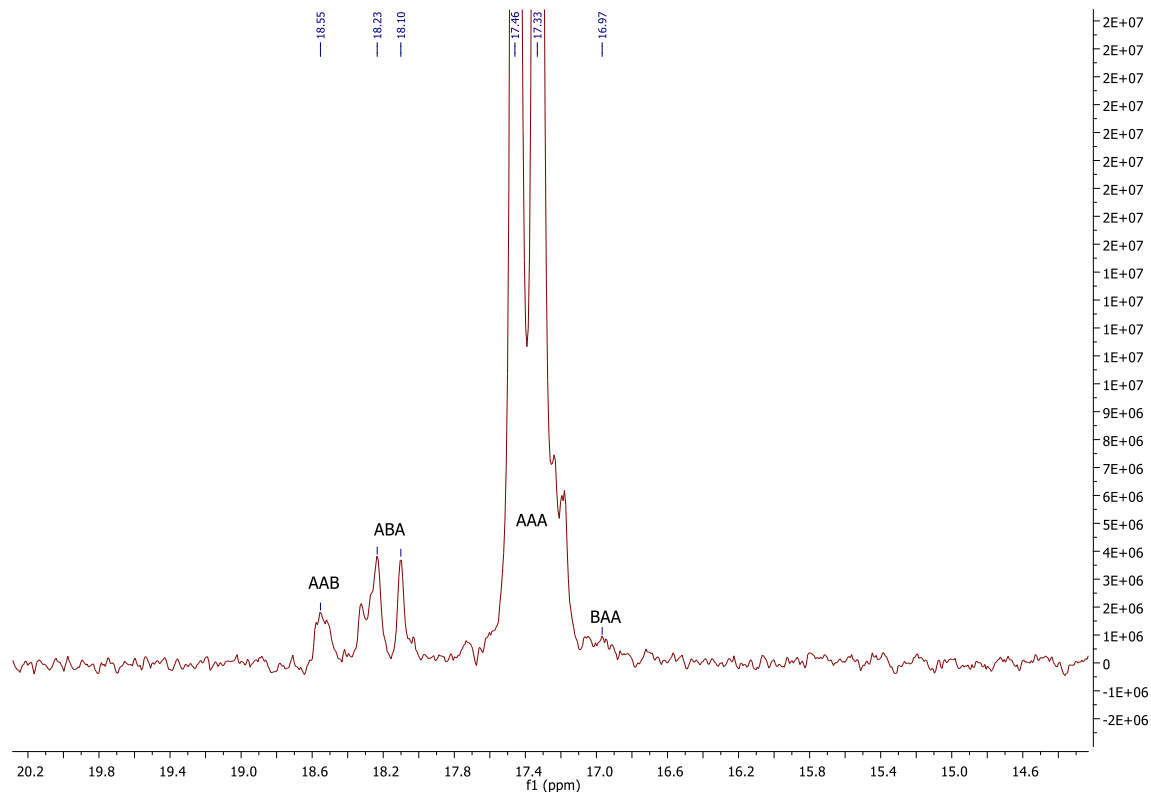


Figura 3.5 Espectro DEPT de la región de metilos del Petronic - 03.

Tabla 3.4 Fracción mol de los arreglos obtenidos por la adición de OP para el Petronic – 03.

Arreglo	Fracción mol
AAA	0.9375
AAB	0.0124
ABA	0.0423
BAA	0.0079

La fracción mol se obtiene al hacer el cociente del área correspondiente a cada tipo de arreglo entre el área total de los metilos (todos los arreglos posibles).

Para el Petronic – 03, se ve un dominio del arreglo AAA, además de poseer una masa molecular superior a los 5000 g/mol y una composición de POP lo que la hace un poco más hidrofóbica.

Petronic – 89

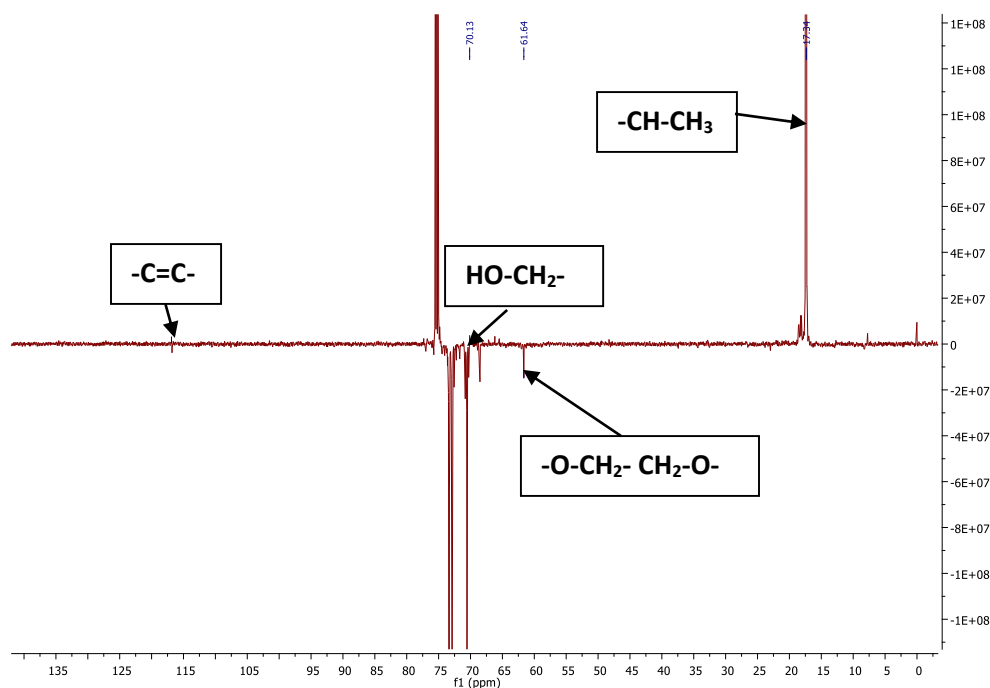


Figura 3.6 Espectro DEPT del básico Petronic - 89.

Tabla 3.5 Resultados de la integración para la masa molecular en número del básico Petronic - 89.

Fragmento	Integral (I)	#C	L	U	\overline{M}_n (g/mol)	POP/POE (p./p.)
CH ₃ -CH-	19778.73	1	19778.73	118.37	7750.86	90/10
O-CH ₂ -CH ₂	5554.26	2	2777.13	16.62		
HO-CH ₂ -	334.18	2	167.09			

Tabla 3.6 Fracción mol de los arreglos obtenidos por la adición de OP para el Petronic – 89.

Arreglo	Fracción mol
AAA	0.9196
AAB	0.0274
ABA	0.0453
BAA	0.0077

Para el Petronic – 89 se observó una gran proporción hidrofóbica, además de ser un compuesto de alta masa molecular comparado con las masas moleculares de poliéteres por apertura de anillo.

Petronic – 71

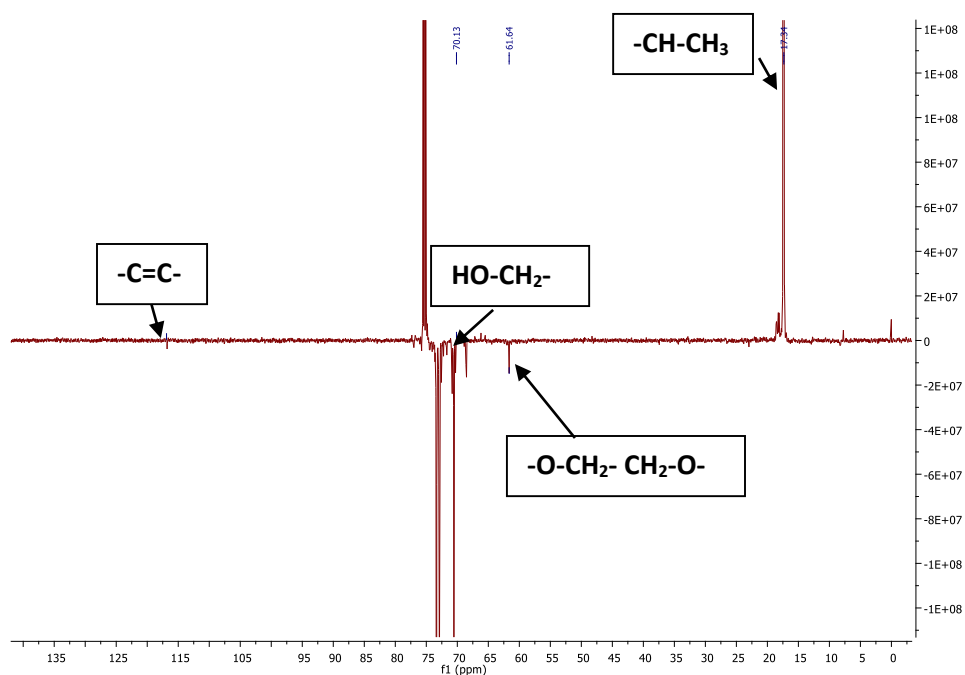


Figura 3.7 Espectro DEPT del básico Petronic - 71.

Tabla 3.7 Resultados de la integración para la masa molecular en número del básico Petronic - 71.

Fragmento	Integral (I)	#C	L	U	Mn (g/mol)	POP/POE (p./p.)
CH ₃ -CH-	2.94	1	2.94	18.97	1396.06	89/11
O-CH ₂ -CH ₂	1	2	0.5	3.23		
HO-CH ₂ -	0.31	2	0.155			

Tabla 3.8 Fracción mol de los arreglos obtenidos por la adición de OP para el Petronic – 71.

Arreglo	Fracción mol
AAA	0.8333
AAB	0.0918
ABA	0.0476
BAA	0.0272

En el caso del Petronic – 71 se ve claramente que es un polímero de baja masa molecular, lo cual le permitirá desplazarse con mayor facilidad en los aceites crudos.

Petronic – 14.

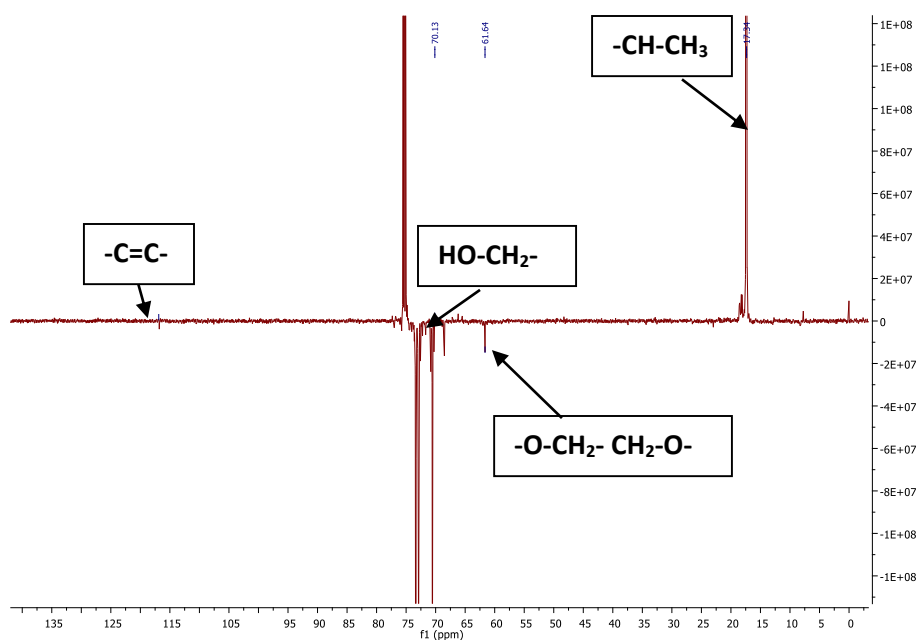


Figura 3.8 Espectro DEPT del básico Petronic - 14.

Tabla 3.9 Resultados de la integración para la masa molecular en número del básico Petronic - 14.

Fragmento	Integral (I)	#C	L	U	Mn (g/mol)	POP/POE (p./p.)
CH ₃ -CH-	8.09	1	8.09	26.52	3041.74	55/45
O-CH ₂ -CH ₂	17.52	2	8.76	28.72		
HO-CH ₂ -	0.61	2	0.305			

Tabla 3.10 Fracción mol de los arreglos obtenidos por la adición de OP para el Petronic – 14.

Arreglo	Fracción mol
AAA	0.9098
AAB	0.0445
ABA	0.0383
BAA	0.0074

Finalmente, el Petronic – 14, es un polímero de masa molecular media, pero singularmente, se puede observar una proporción de OP/OE relativamente igual, lo cual repercute directamente en las propiedades del básico deshidratante.

Mediante la integración de señales características de cada especie, se calculó la masa molecular en número (M_n) y la relación de polióxido de propileno / polióxido de etileno, dichos valores se presentan en la Tabla 3.10.

Tabla 3.11 Resultados obtenidos por RMN para los básicos caracterizados.

Muestra	\overline{M}_n (g/mol)	Relación POP/POE (p./p.)
Petronic – 03	5326	68/32
Petronic – 89	7750	90/10
Petronic – 71	1396	89/11
Petronic – 14	3041	55/45

3.2.4 Cromatografía por exclusión de tamaños (CET).

Mediante esta técnica de análisis, es posible conocer la distribución de masas moleculares de cada uno de los básicos y su índice de polidispersidad.

Como objetivo de comparación para el trabajo de tesis, solo se tomó el valor de la masa molecular promedio en número (\overline{M}_n) y el índice de polidispersidad (I) los cuales permiten establecer una correlación entre la masa molecular y la eficiencia de remoción de agua.

Los resultados obtenidos mediante CET se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.12 Resultados obtenidos por CET para los básicos caracterizados.

Muestra	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	Índice de polidispersidad.
Petronic – 03	5256	5466.24	1.04
Petronic – 89	8002	8642.16	1.08
Petronic – 71	1512	1572.48	1.04
Petronic – 14	2934	3080.70	1.05

Como se observa en la Tabla 3.12, los valores del índice de polidispersidad son menores a 1.20, lo cual garantiza que la muestra es muy homogénea, con respecto a la masa molecular de las cadenas poliméricas.

3.3 Caracterización de aceites crudos.

La caracterización de los aceites crudos consistió en cuantificar las propiedades fisicoquímicas de los aceites crudos. En el caso particular de este trabajo de investigación, se mostrarán los análisis físicos y el análisis SARA, los cuales proporcionan las características del aceite crudo.

Posteriormente se mostrará las micrografías realizadas con el fin de observar el tamaño de las gotas en la emulsión (W/O).

3.3.1 Aceite crudo ligero Kavil-7.

1. Análisis físicos.

Tabla 3.13 Resultados de los análisis físicos para el aceite ligero Kavil-7.

Análisis físicos		
Prueba	Unidades	Resultado
Gravedad API	°API	38.71
Sal en aceite crudo	lb/1000 bls	14.13
Contenido de parafinas	% p.	1.35
Agua por destilación	% vol.	0.10
Agua y sedimento	% vol.	0.90
Temperatura de Ecurrimiento	°C	-27.00
Viscosidad cinemática a 25 °C	mm ² /s	4.87
Insolubles en n-heptano.	% p.	0.30
Mn (crioscopía)	g/mol	242.50
Mw (presión osmótica de vapor)	g/mol	466.20

2. Análisis SARA.

Tabla 3.14 Resultados del análisis S.A.R.A. para el aceite ligero Kavil-7.

Análisis S.A.R.A. (% p.)				
Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Inorgánicos
52.71	36.72	9.85	0.69	0.03

Con los datos de la gravedad API podemos observar que se trata de un crudo ligero, además con la determinación de los análisis físicos (el valor de Mw) y del SARA, se observó la poca cantidad de asfaltenos, lo cual indica que, al formar emulsiones, no serán muy estables [45].

3.3.2 Aceite crudo pesado Kavil-8.

1. Análisis físicos.

Tabla 3.15 Resultados de los análisis físicos para el aceite pesado Kavil-8.

Análisis físicos		
Prueba	Unidades	Resultado
Gravedad API	°API	18.77
Sal en aceite crudo	lb/1000 bls	4275.00
Contenido de parafinas	% p.	3.11
Agua por destilación	% vol.	10.00
Agua y sedimento	% vol.	11.00
Temperatura de Ecurrimiento	°C	-24.00
Viscosidad cinemática a 25 °C	mm ² /s	993.97
Insolubles en n-heptano.	% p.	12.14
Mn (crioscopía)	g/mol	320.01
Mw (presión osmótica de vapor)	g/mol	891.14

2. Análisis SARA

Tabla 3.16 Resultados del análisis S.A.R.A. para el aceite pesado Kavil-8.

Análisis S.A.R.A. (% p.)				
Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Inorgánicos
20.38	39.32	26.71	13.52	0.06

En el caso del aceite crudo Kavil-8, se observó que presenta una cantidad mayor de asfaltenos, lo cual se comprueba con la Mw de los análisis físicos, la cual posee un valor relativamente alto en comparación del valor obtenido para el Kavil-7. De acuerdo a la gravedad API, este corresponde a la clasificación de un aceite crudo pesado [45], [46].

3.3.3 Aceite crudo pesado Kavil-9.

1. Análisis físicos.

Tabla 3.17 Resultados de los análisis físicos para el aceite crudo pesado Kavil-9.

Análisis físicos		
Prueba	Unidades	Resultado
Gravedad API	°API	17.32
Sal en aceite crudo	lb/1000 bls	2732
Contenido de parafinas	% p.	3.90
Agua por destilación	% vol.	1.80
Agua y sedimento	% vol.	1.60
Temperatura de Ecurrimiento	°C	-15.00
Viscosidad cinemática a 25 °C	mm ² /s	2945.15
Insolubles en n-heptano.	% p.	14.78
Mn (crioscopía)	g/mol	415.18
Mw (presión osmótica de vapor)	g/mol	2132.11

2. Análisis SARA.

Tabla 3.18 Resultados del análisis S.A.R.A. para el aceite crudo pesado Kavil-9.

Análisis S.A.R.A. (% p.)				
Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Inorgánicos
20.35	36.17	26.43	16.95	0.10

Finalmente, en el aceite crudo Kavil-9, la caracterización demostró que se trata de un aceite crudo pesado con contenido de asfaltenos considerable, en el caso particular de Mw, se ve que aumentó en comparación del Kavil-8, pero la cantidad de asfaltenos es muy similar, lo cual demuestra que los asfaltenos contenidos en este crudo, son de mayor tamaño, lo cual se reflejaría en una emulsión más estable [47], [48], [49], [50].

3.3.4 Micrografías.

Tabla 3.19 Micrografías de la emulsión agua/aceite (W/O) a 5 y 10 minutos de emulsificado y a velocidad de agitación máxima para los aceites crudos Kavil-7 y Kavil-8.

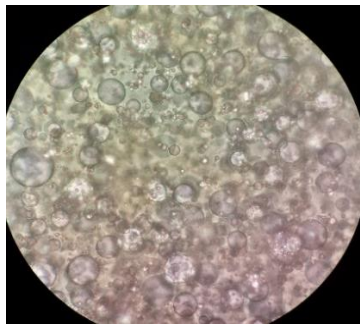
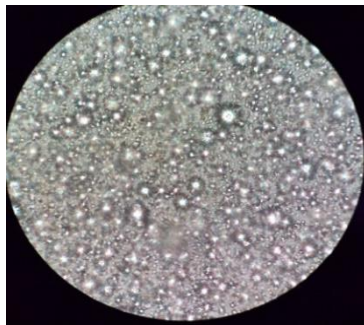
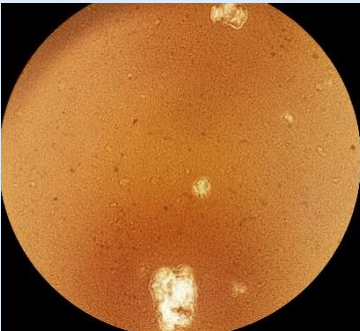

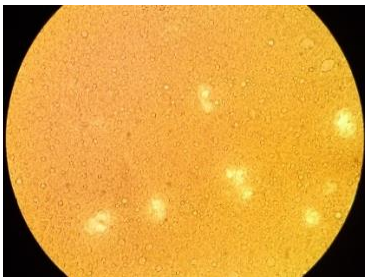
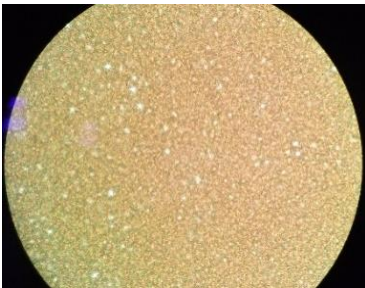
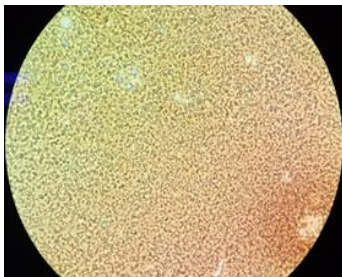
Aceite crudo	Micrografías.	
	5 minutos	10 minutos
Kavil - 7		
Kavil - 8		

Tabla 3.20 Micrografías de la emulsión agua/aceite a 5, 10 y 15 minutos de emulsificado y a velocidad de agitación máxima para el aceite crudo Kavil-9.

Aceite crudo	Micrografías.		
	5 minutos	10 minutos	15 minutos
Kavil - 9			

Con las micrografías tomadas Tablas 3.19 y 3.20, se puede observar que el tamaño de gota disminuye conforme se aumenta el tiempo de mezcla, es por ello que se decidió tomar los siguientes parámetros para la preparación de las emulsiones (W/O) debido a que el tamaño de gota es similar para los tres casos [51], [52]. Véase Tabla 3.21.

Tabla 3.21 Parámetros para la preparación de las emulsiones sintéticas (W/O).

Aceite crudo	Tiempo de agitación (minutos)	Velocidad (RPM)
Kavil – 7	10	16 000
Kavil – 8	10	16 000
Kavil – 9	15	16 000

3.4 Evaluación del desempeño como agentes deshidratantes.

La evaluación de los básicos Petronic y de la formulación comercial en diversos petróleos se realizó mediante pruebas de botella. Dichas evaluaciones se llevaron a cabo variando la dosificación de los agentes deshidratantes y se obtuvieron los siguientes resultados de porcentaje de agua separada en función del tiempo.

3.4.1 En aceite crudo ligero Kavil-7.

FDH - 01.

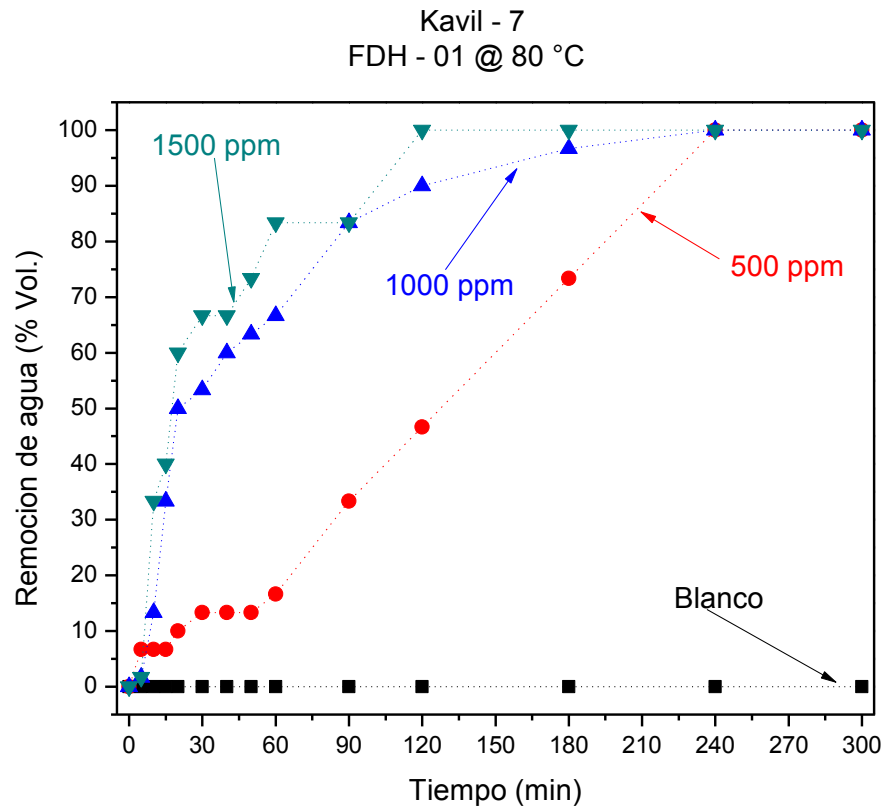


Figura 3.9. Remoción de agua en función del tiempo de FDH - 01 en el aceite crudo ligero Kavil-7.

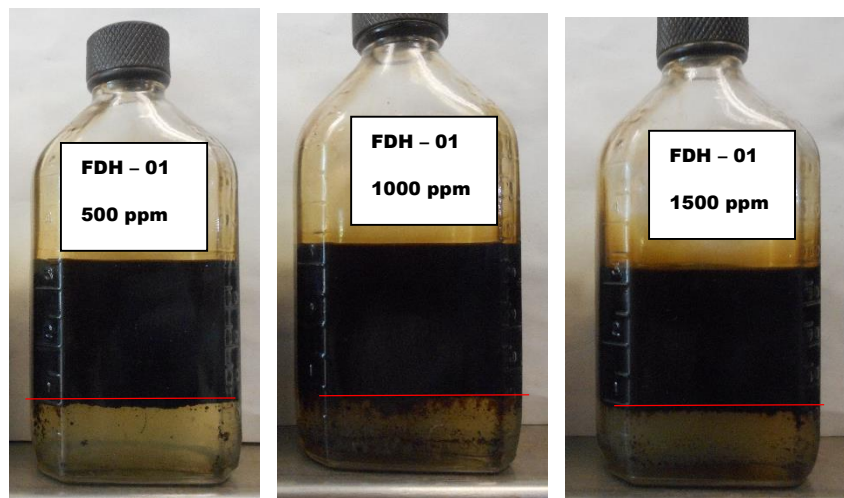


Figura 3.10 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella de FDH - 01.

La formulación deshidratante empleada (FDH – 01), presenta una actividad muy alta en el aceite crudo ligero Kavil-7. Esto se ve en la Figura 3.9, ya que las tres concentraciones empleadas, rompen la emulsión a los 5 minutos. Las concentraciones de 1000 y 1500 ppm, tienen una alta velocidad de coalescencia de gota. Finalmente, la concentración a 500 ppm, presenta una velocidad menor, pero al cabo de 4 horas, retira el 100 % de agua. La concentración que presentó una clarificación notable es a 500 ppm debido a la proporción de cada uno de los básicos en la formulación comercial. A mayor concentración de la formulación comercial se re-estabiliza la emulsión modelo. (Figura 3.10) [53], [54].

Petronic - 71.

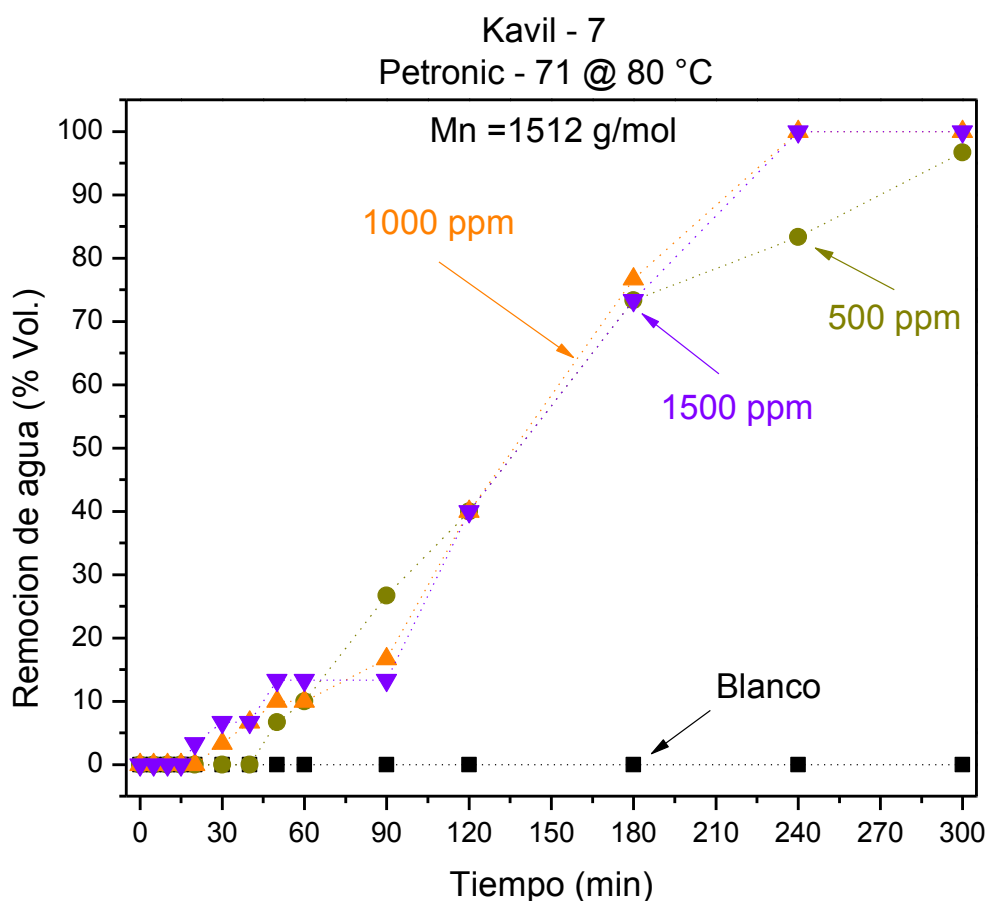


Figura 3.11 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 71 en el aceite crudo ligero Kavil-7.

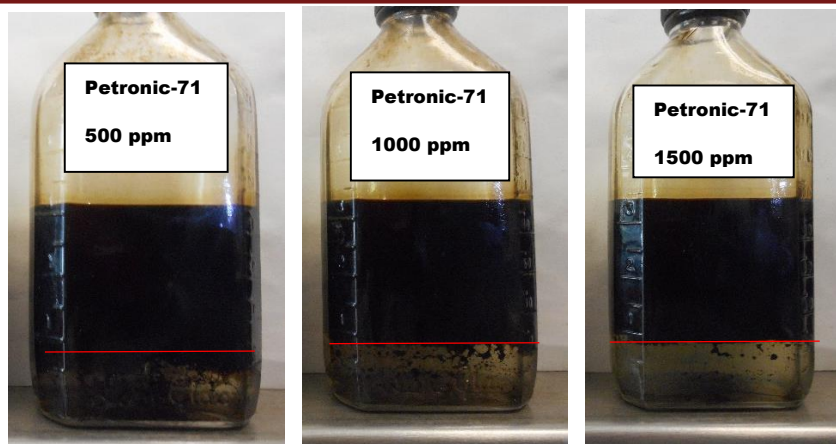


Figura 3.12 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -71.

El Petronic – 71 deshidrata el 100 % del agua a las concentraciones de 1000 y 1500 ppm (Figura 3.11), sin embargo, se observó una velocidad de coalescencia de gota relativamente lenta lo cual se atribuye a la difusión lenta del básico a través de la interfase aceite-en-agua, lo cual se ve en la pendiente de la Figura 3.11, debido a que la pendiente de las tres curvas de deshidratado es muy semejante. Por otro lado, la clarificación del agua retirada no es buena (Figura 3.12) en ninguno de los tres casos, en consecuencia, presenta una tonalidad verdosa, lo cual indica presencia de hidrocarburos.

Petronic - 14.

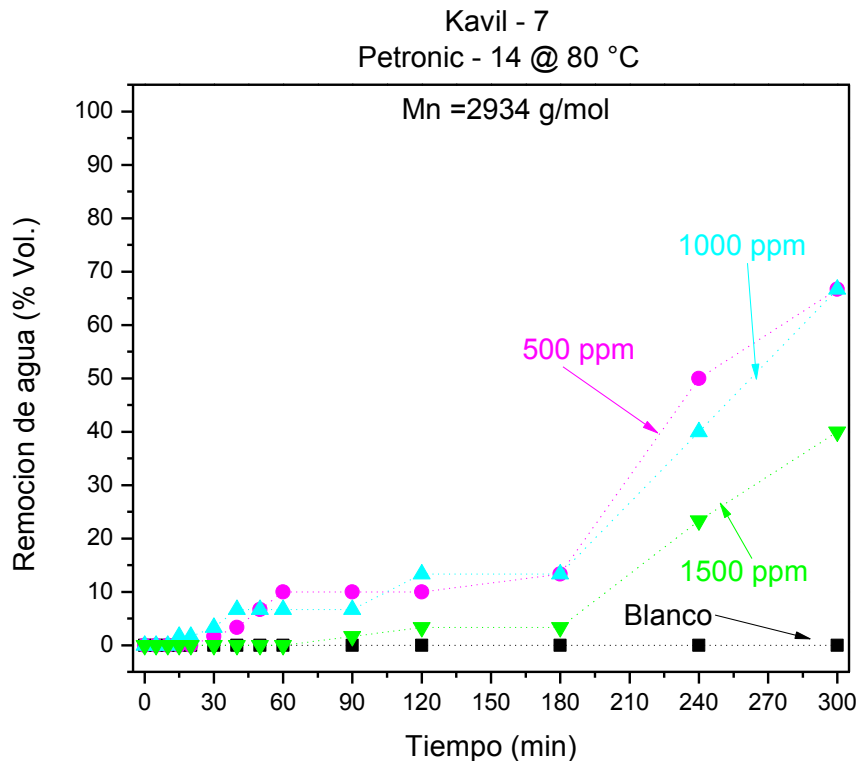


Figura 3.13 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 14 en el aceite crudo ligero Kavil-7.

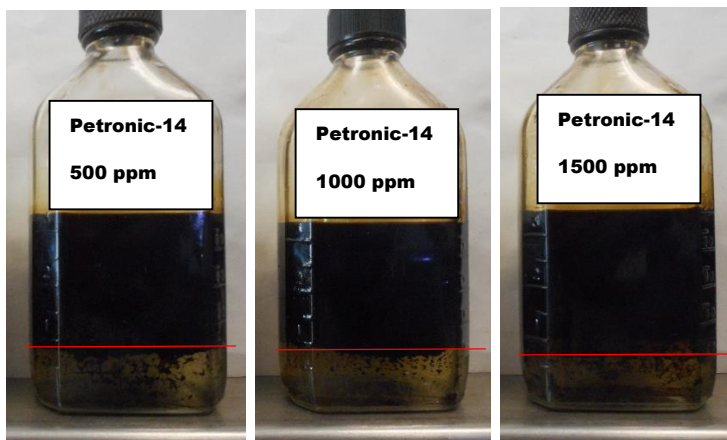


Figura 3.14 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -14.

En el caso del Petronic – 14, se observa que es un buen rompedor de la emulsión, ya que lo hace antes de los 30 min (Figura 3.13). En cualquiera de sus tres concentraciones, sin embargo, presenta una velocidad de coalescencia de gota demasiado lenta además de que no alcanza a retirar

el 100 % del agua. Finalmente, al analizar la calidad del agua (Figura 3.14) retirada se observó una gran cantidad de hidrocarburos presentes en ella.

Petronic - 03.

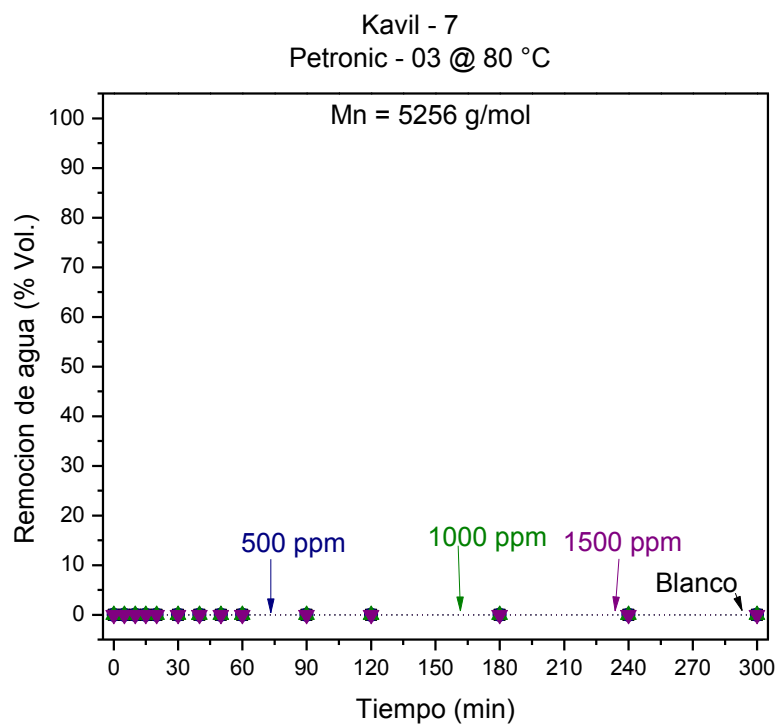


Figura 3.15 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 03 en el aceite crudo ligero Kavil-7.

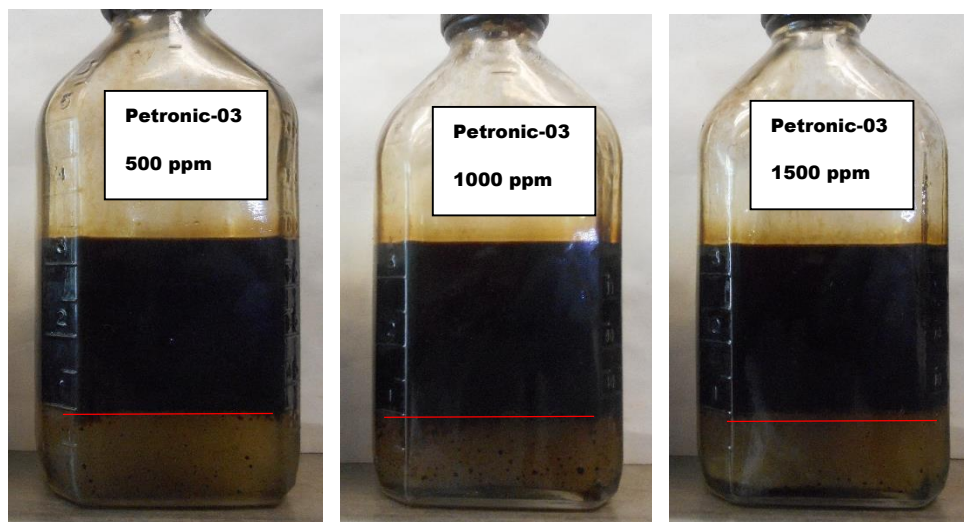


Figura 3.16 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -03.

Durante la prueba de botella, el Petronic – 03 no presentó ninguna actividad a las tres concentraciones durante la prueba de botella (Figura 3.15). Luego de 24 horas iniciada la prueba, se observó que retira más de 80 % del agua presente en la emulsión, lo cual no es bueno, un buen agente desemulsificante debe hacerlo dentro de las primeras 2 horas. Finalmente, se observó que la calidad del agua retirada es muy deficiente (Figura 3.16).

La poca actividad del Petronic-03, se debe a su masa molecular (5256 g/mol) que, al ser grande, este no se difunde rápidamente durante la prueba de botella lo hace en el transcurso de las 24 horas posteriores.

Petronic - 89.

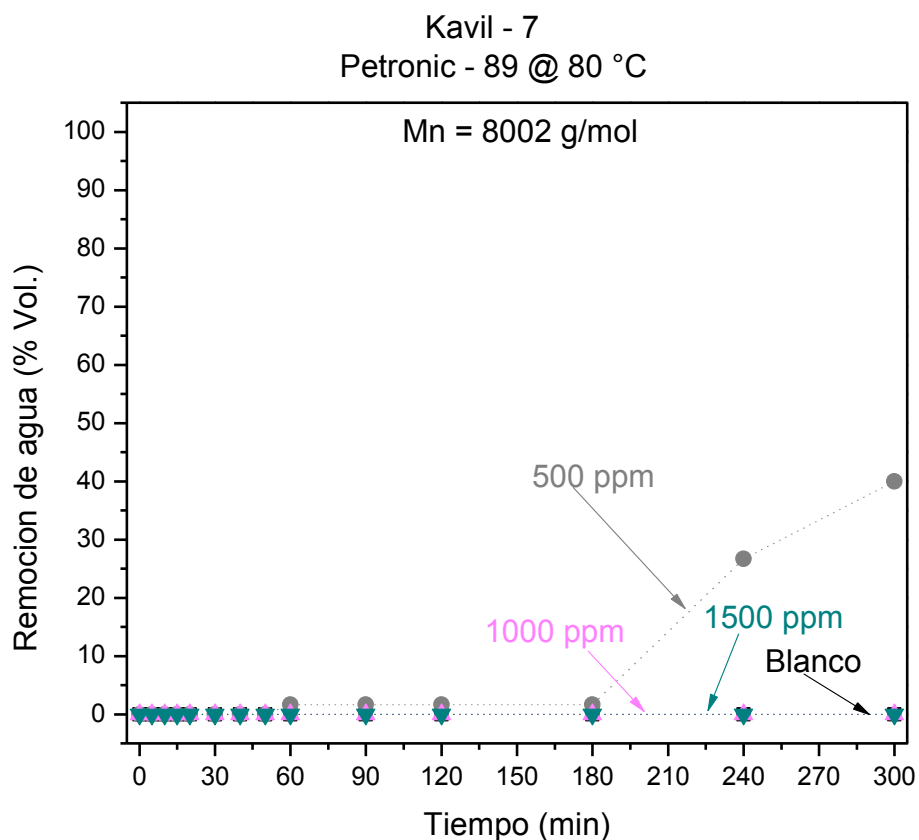


Figura 3.17 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 89 en el aceite crudo ligero Kavil-7.

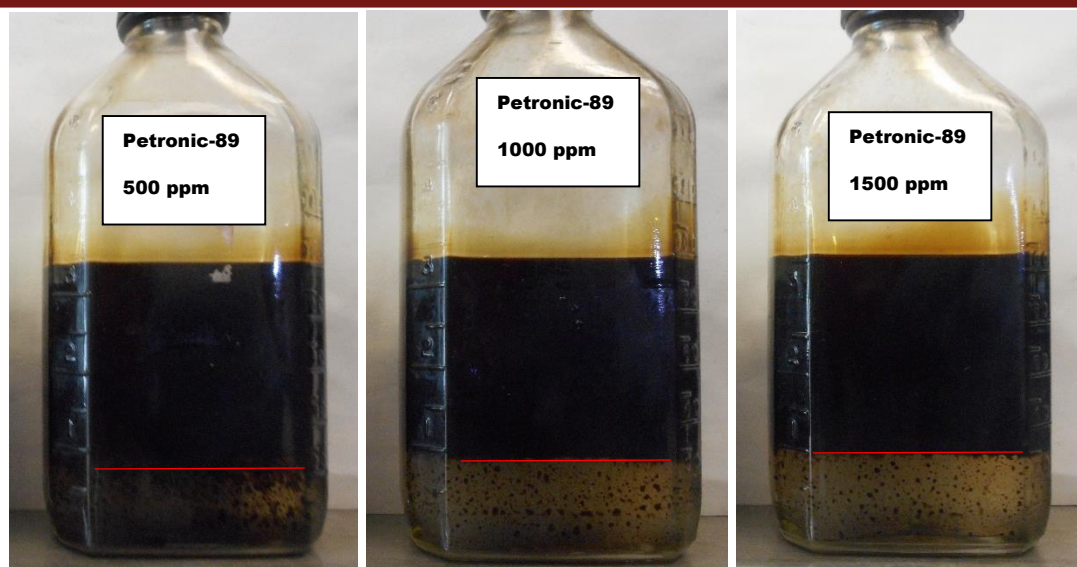


Figura 3.18 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -89.

El Petronic – 89 presenta una actividad muy pequeña a la concentración de 500 ppm durante las primeras horas de la prueba de botella, pero transcurridas las 5 horas de la prueba, esta retira una cantidad menor al 50 % vol. (Figura 3.17) Su masa molecular de 8002 g/mol dificulta su desplazamiento hasta la interfase aceite-en agua, por lo cual no es un buen agente desemulsificante para este tipo de aceite crudo. Por otro lado, presenta un efecto clarificante casi nulo en cualquiera de sus tres concentraciones (Figura 3.18).

Tabla 3.22 Resultados de la evaluación fisicoquímica de los básicos y de la formulación comercial en el aceite crudo Kavil – 7 durante las primeras 5 horas de prueba.

Producto	Remoción de agua (% vol.)		
	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm
FDH – 01	100	100	100
Petronic - 03	0	0	0
Petronic - 89	40	0	0
Petronic - 71	97	100	100
Petronic - 14	67	67	40

Las pruebas realizadas demuestran que la formulación comercial FDH – 01, donde se observó una alta actividad en el deshidratado del aceite crudo ligero Kavil 7.

De manera individual cada uno de sus componentes se comporta de manera diferente. El Petronic – 71, presentó el mejor deshidratado a las tres concentraciones realizadas además de su poder clarificante para los aceites ligeros, esto se debe a su baja masa molecular (1512 g/mol), por lo que se difunde a través de las fracciones del aceite crudo con mayor rapidez. Seguido se encuentra el Petronic – 14 con una masa molecular de 2954 g/mol (un valor intermedio de los 4 básicos deshidratantes), el cual presenta actividad en sus tres concentraciones, sin embargo, no es posible deshidratar más del 67 % de agua con una clarificación muy pobre. El Petronic – 89 que es el poliéter de mayor masa molecular (8002 g/mol), solo deshidrata un 40 % del agua, pero a una concentración de 500 ppm con una nula clarificación del agua, demostrando una alta concentración de hidrocarburos. Finalmente se observó que el Petronic – 03, no presenta actividad en ninguna de las concentraciones utilizadas.

Con base en los resultados, se observó que los básicos que tienen un gran efecto en el deshidratado para el aceite crudo Kavil-7, son los básicos Petronic – 14 y Petronic – 71, lo cual se observa en los resultados obtenidos los cuales son muy similares a los de la formulación FDH – 01.

3.4.2 En aceite crudo pesado Kavil-8

FDH - 01.

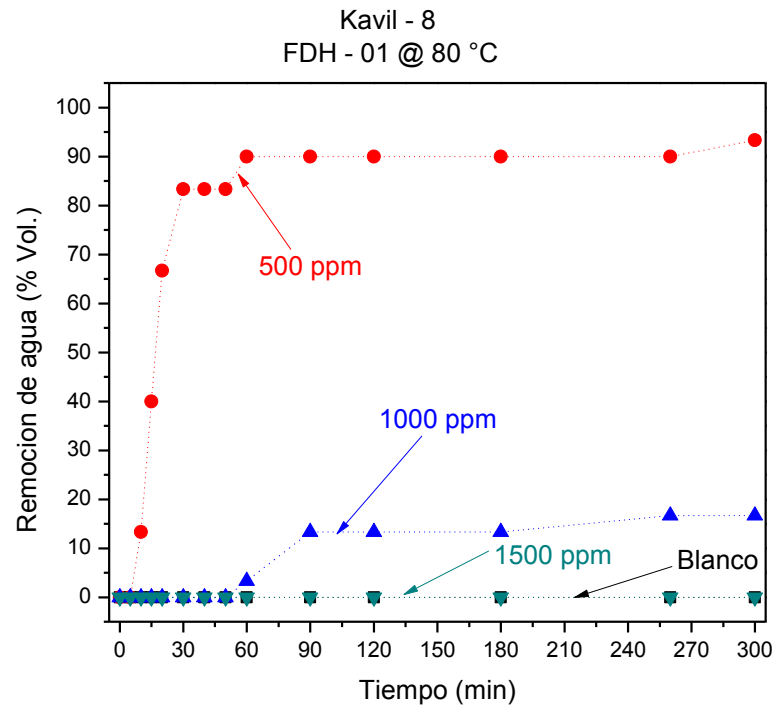


Figura 3.19. Remoción de agua en función del tiempo de FDH - 01 en el aceite crudo Kavil-8.

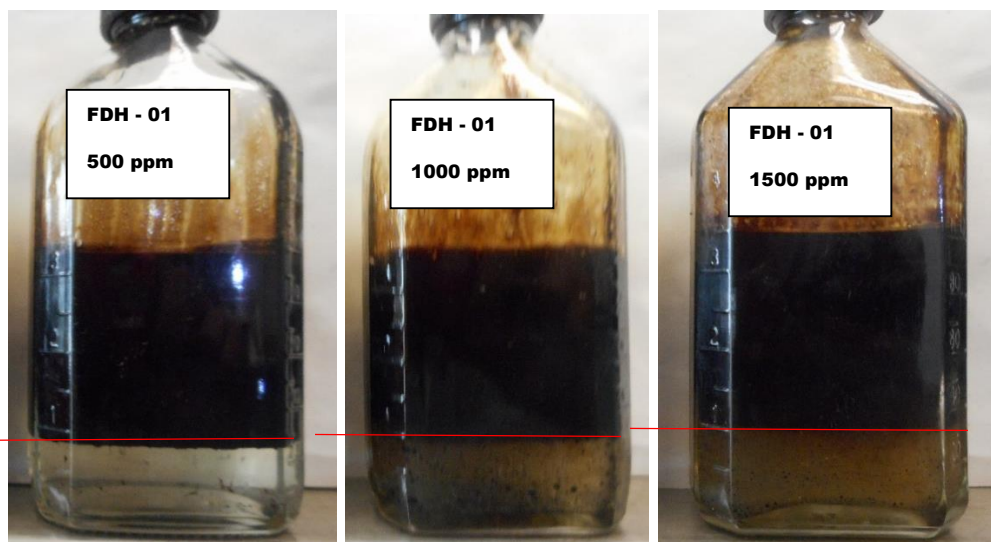


Figura 3.20 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella de FDH - 01.

La formulación comercial (FDH – 01), a la concentración de 500 ppm, presenta un buen desempeño en el aceite crudo pesado Kavil 8, esto se atribuye a la rápida difusión (debida a su baja masa molecular) de los básicos ligeros (de masa molecular baja) que constituyen a la formulación, es un buen rompedor (presenta actividad antes de los 30 min.) mostró una alta velocidad de coalescencia y además clarifica muy bien, sin embargo, solo deshidrata el 93 %.

Petronic - 71.

Kavil - 8 Mn = 1512 g/mol
Petronic - 71 @ 80 °C

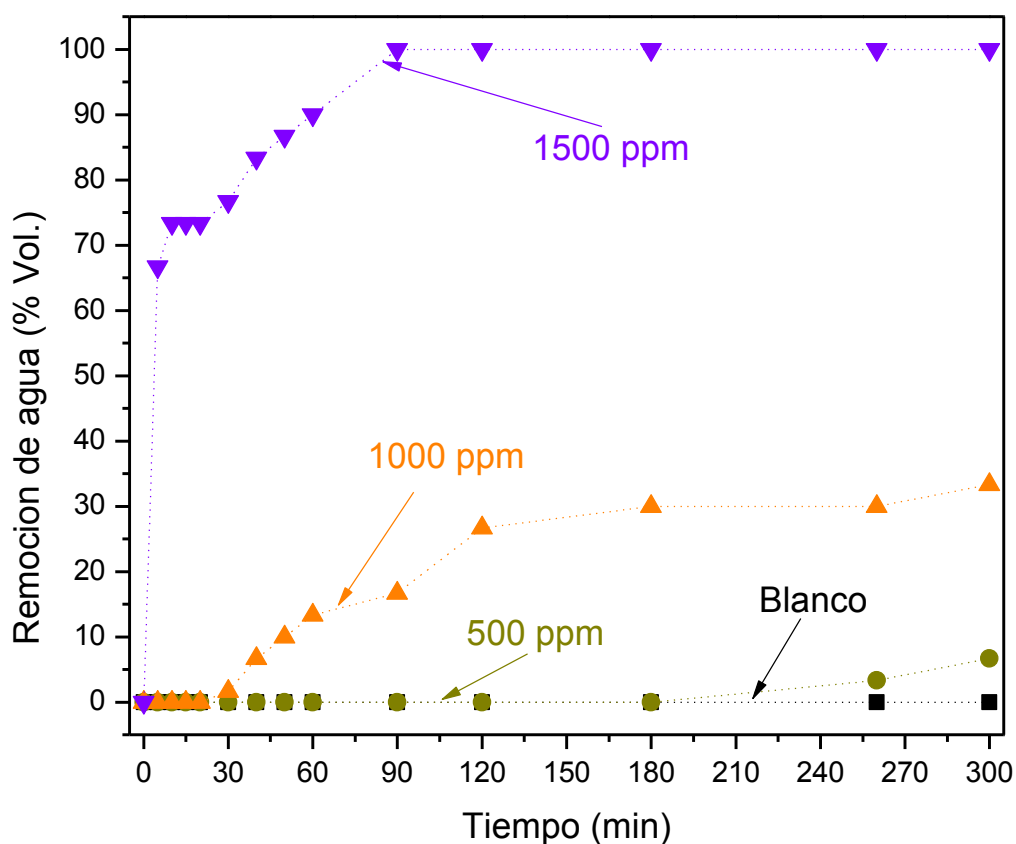


Figura 3.21 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic – 71 en el aceite crudo Kavil-8.

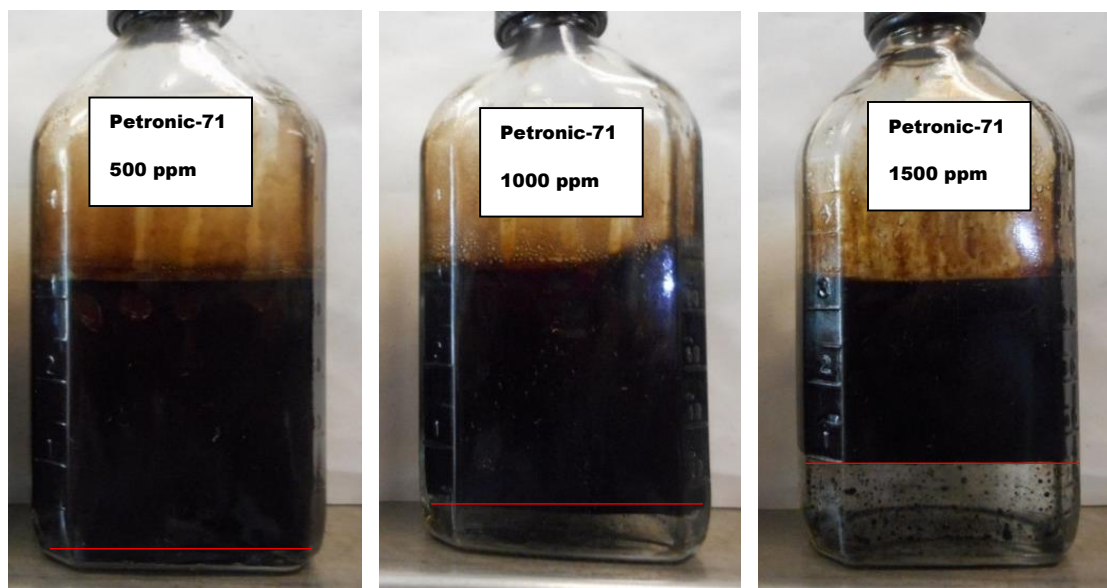


Figura 3.22 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -71.

La masa molecular del Petronic-71 es de 1512 g/mol (la más pequeña de todos los básicos) por lo que fue necesario aumentar la concentración a 1500 ppm para acelerar la desestabilización de la emulsión, además esta concentración mostró el mejor desempeño debido a que rompe inmediatamente la emulsión y presenta una coalescencia muy rápida y retira el 100 % del agua presente en la emulsión; finalizada la prueba, se puede notar una alta clarificación de la fase acuosa en las tres concentraciones.

Petronic - 14.

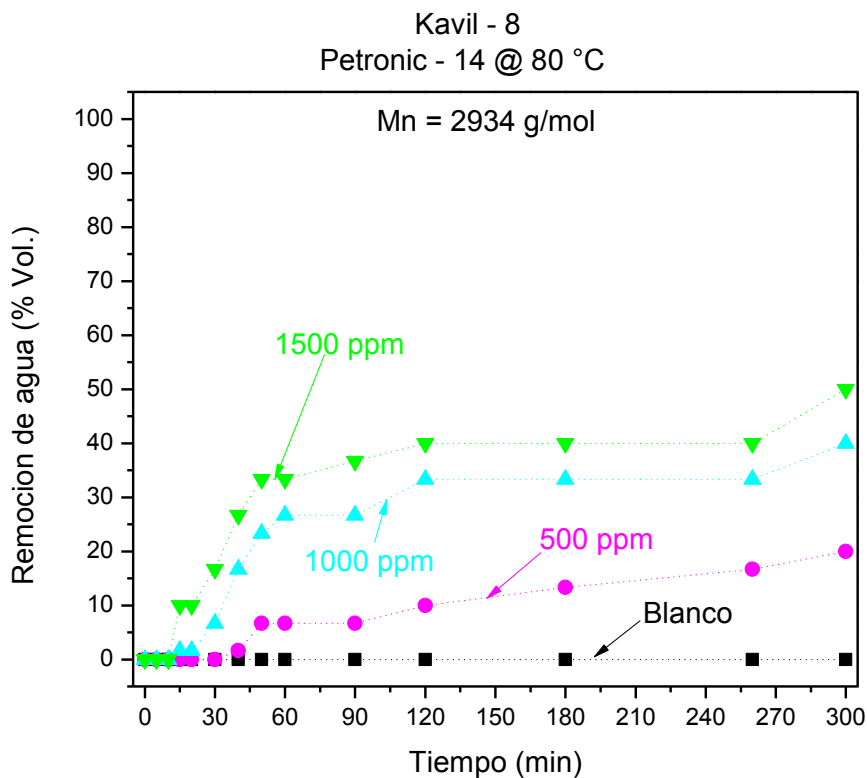


Figura 3.23 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 14 en el aceite crudo Kavil-8.

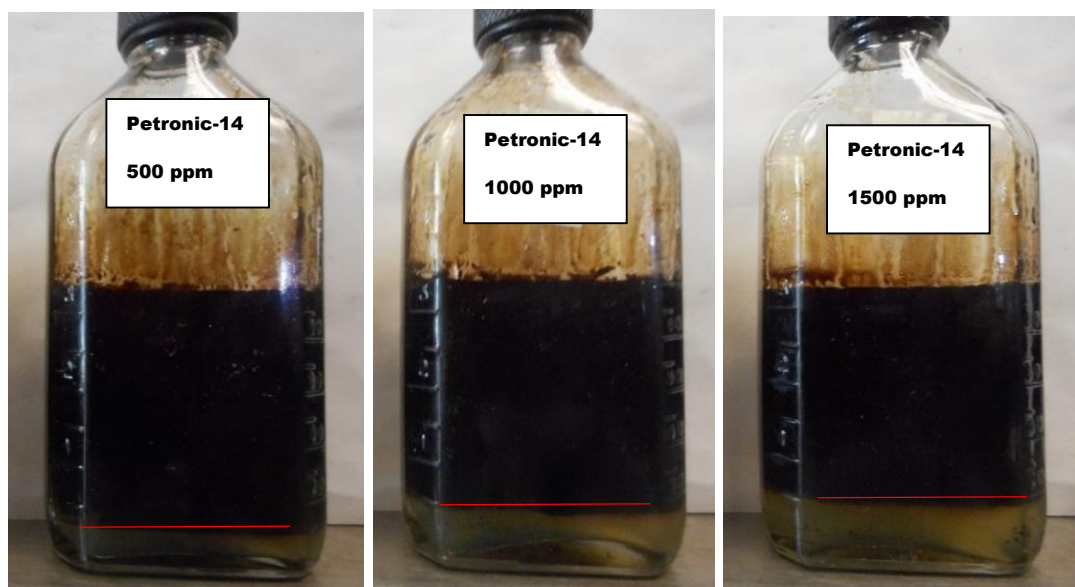


Figura 3.24 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -14.

El Petronic -14 no se desempeña adecuadamente en ninguna de sus tres concentraciones ya que su masa molecular es cercana a los 3000 g/mol necesita un mayor tiempo para mostrar actividad, escasamente retira solamente el 50 % del agua emulsificada. Sin embargo, lo destacable de este básico es su capacidad de romper la emulsionen un tiempo menor a los 45 min.

Petronic - 03.

Kavil - 8
Petronic - 03 @ 80 °C

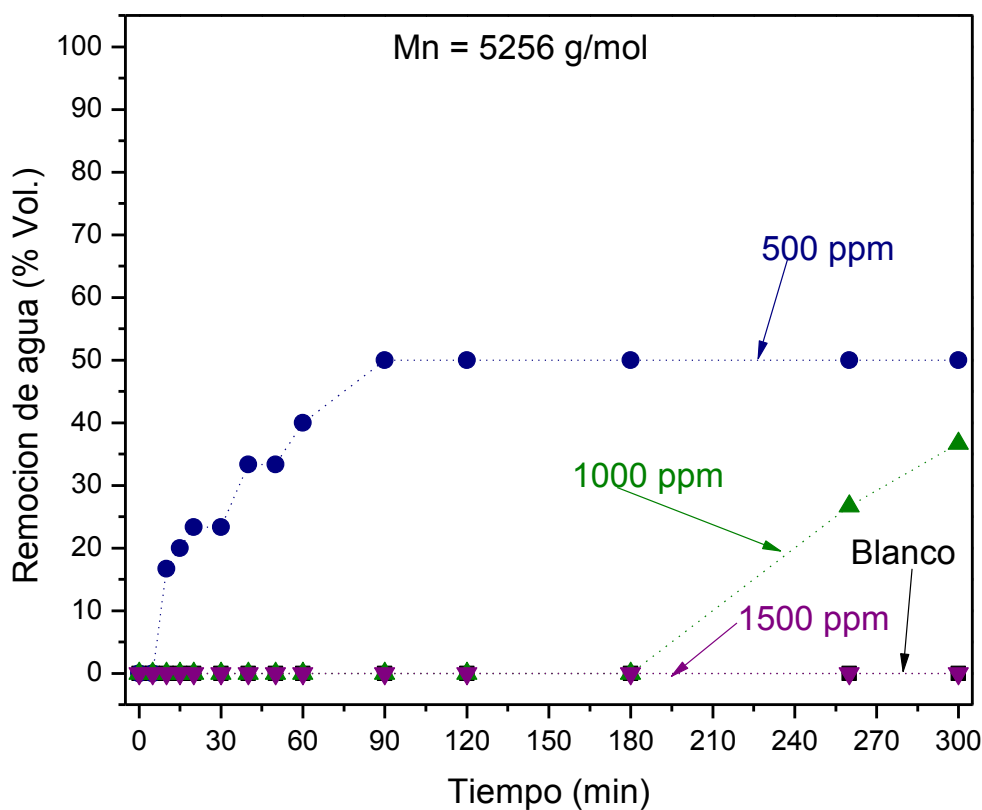


Figura 3.25 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 03 en el aceite crudo Kavil-8.

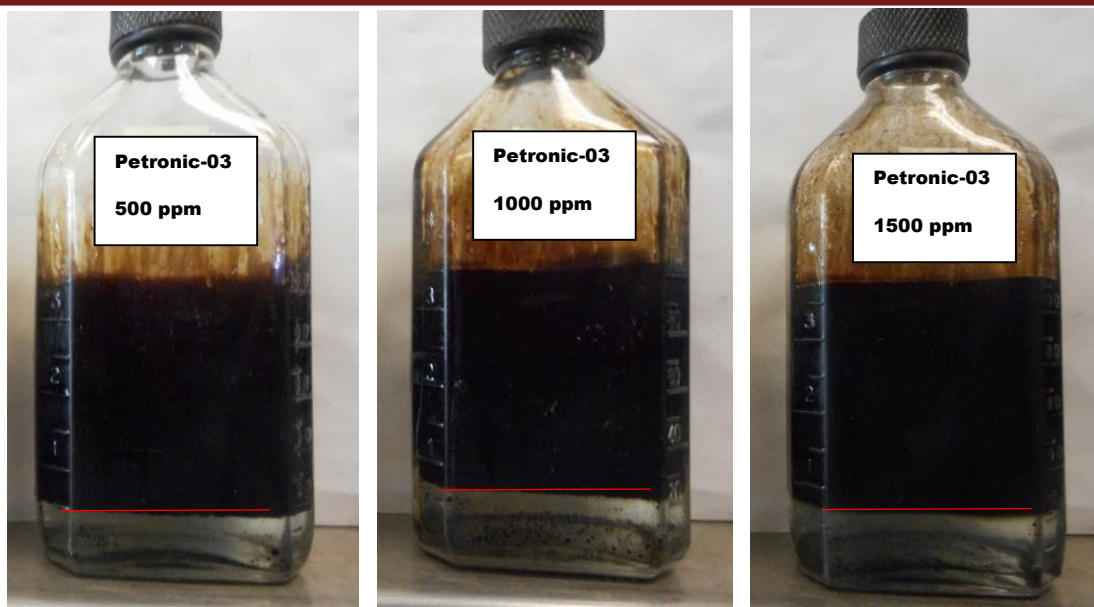


Figura 3.26 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -03.

El Petronic - 03 posee una masa molecular de 5256 g/mol una gran capacidad de clarificación en el aceite pesado, esto se observa en las Figura 3.26 ya que la calidad es muy similar en cualquiera de las tres concentraciones utilizadas, por lo cual permite pensar que es el agente clarificante en la formulación comercial (FDH - 01) para el aceite pesado Kavil-8.

Petronic - 89.

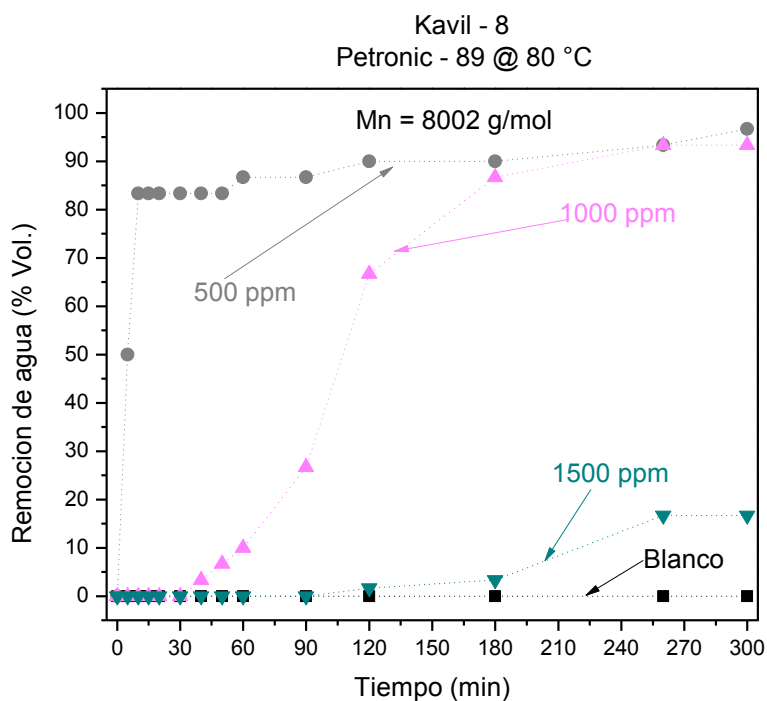


Figura 3.27 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 89 en el aceite crudo Kavil 8.

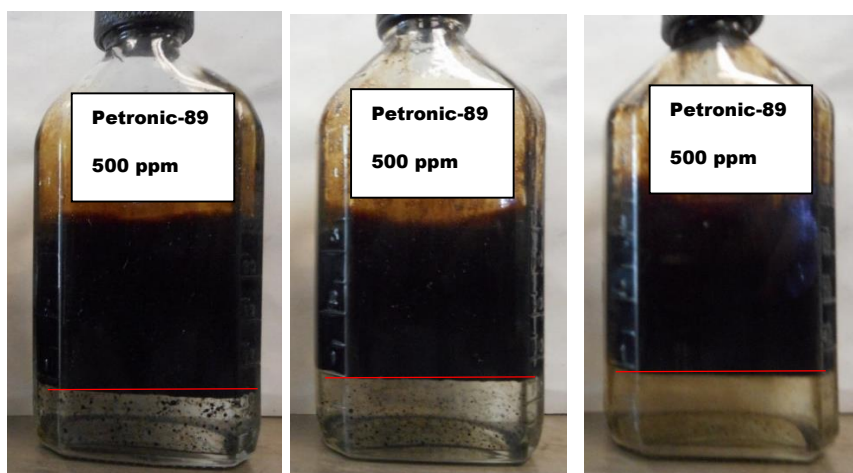


Figura 3.28 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -89.

En la Figura 3.23 se observa el buen desempeño del el Petronic – 89 a las concentraciones de 500 y 1000 ppm, con lo cual, se observa que a una menor concentración se obtiene un rompimiento de la emulsion más rápido debido no se satura la interfase de aceite/agua y facilita el deslizamiento del polimero con una masa molecular de 8002 g/mol, seguido de una

coalescencia de gota mayor. Además de que a cualquier concentración se observó una claridad muy similar en la Figura 3.24. La claridad se atribuye a su alta masa molecular de 8002 g/mol y ser de cadena lineal larga, esté abraza a los compuestos orgánicos, impidiendo su paso a la fase acuosa.

Tabla 3.23 Resultados de la evaluación fisicoquímica de los básicos y de la formulación comercial en el aceite crudo Kavil-8 durante las primeras 5 horas de prueba.

Producto	Remoción de agua (% vol.)		
	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm
FDH – 01	93	17	0
Petronic – 03	50	37	0
Petronic – 89	97	93	17
Petronic – 71	7	33	100
Petronic – 14	20	40	50

En la formulación comercial (FDH – 01) Figura 3.20, se observó que la concentración de 500 ppm se desempeñó con mayor eficiencia y eficacia sobre el aceite crudo Kavil-8 debido a que la interfase de aceite/agua no se satura y facilita el deslizamiento de los agentes desemulsificantes, en consecuencia, presenta una excelente claridad y velocidad de deshidratado. Al analizar los datos de cada uno de los componentes en el aceite crudo, se determinó, que el Petronic – 89 (Figura 3.27) es el que tiene un comportamiento en el fenómeno del deshidratado similar a la formulación (FDH – 01), con ello, el único que mostró efecto sobre la emulsión.

3.4.3 En aceite crudo pesado Kavil-9

FDH - 01.

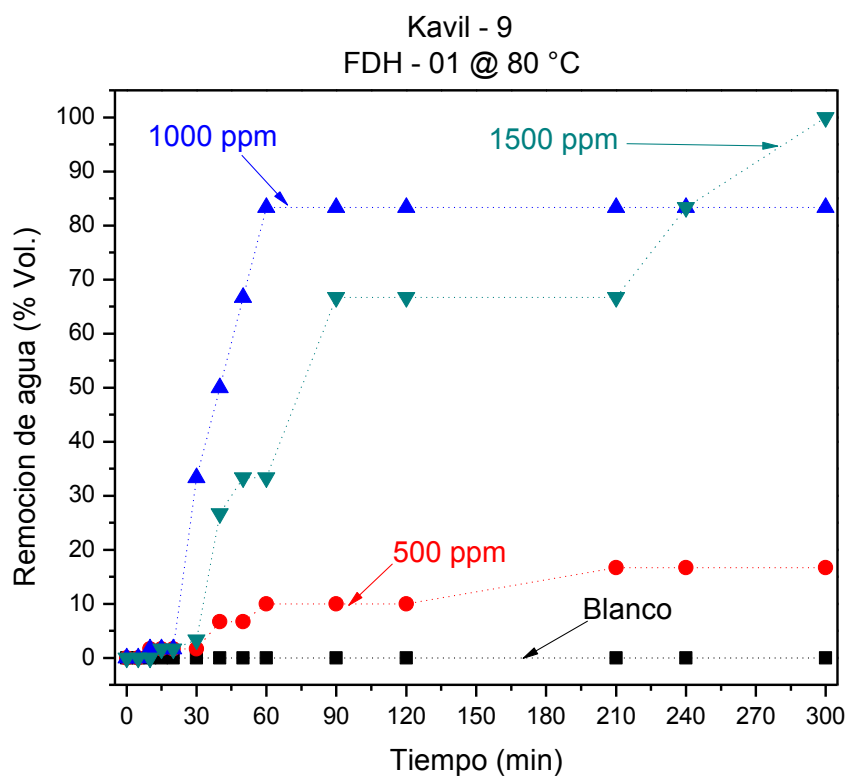


Figura 3.29 Remoción de agua en función del tiempo de FDH - 01 en el aceite crudo Kavil-9.

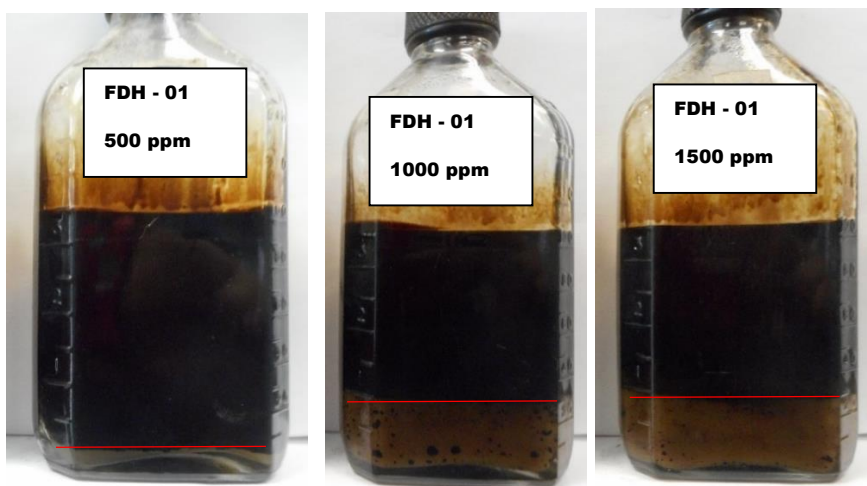


Figura 3.30 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella de la FDH - 01.

En la Figura 3.29 se muestra que la formulación comercial (FDH – 01) presenta un buen desempeño como agente desémulsificante a la concentración de 1500 ppm se observa que retira un 100 % del agua, en consecuencia, de la proporción de los agentes en la formulación, la concentración a 1000 ppm, presenta una velocidad de coalescencia de gota mayor [55]. Al ver la Figura 3.30 se ve una muy mala calidad del agua debido a que arrastra muchos hidrocarburos en cualquiera de sus concentraciones.

Petronic - 71.

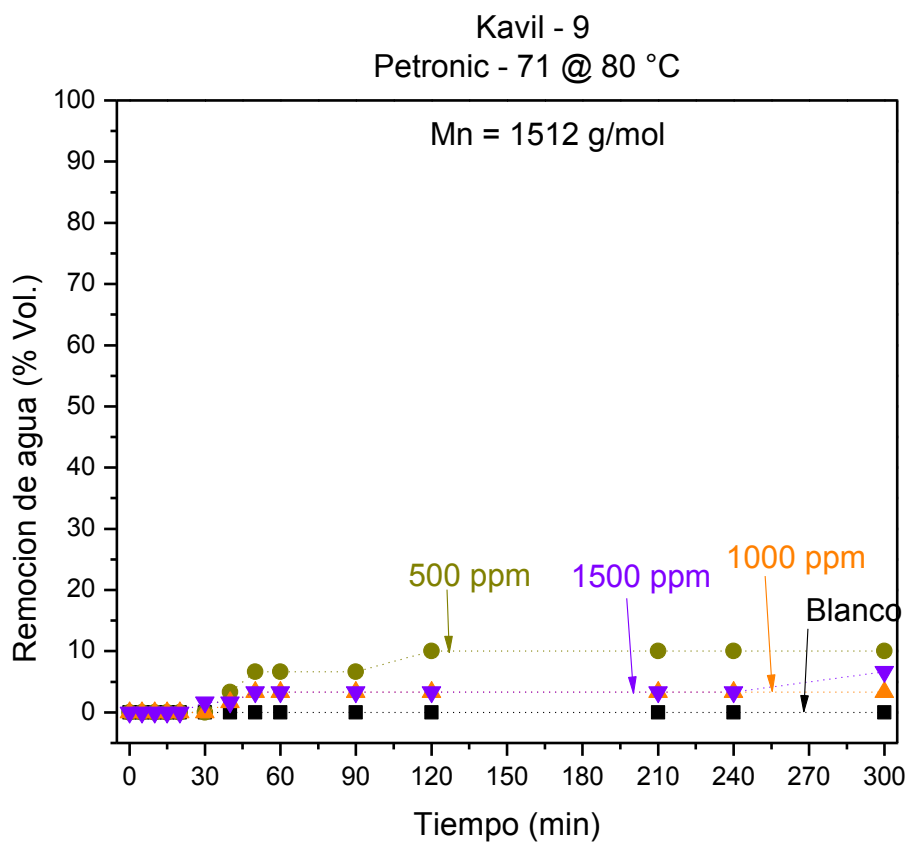


Figura 3.31 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 71 en el aceite crudo Kavil-9.

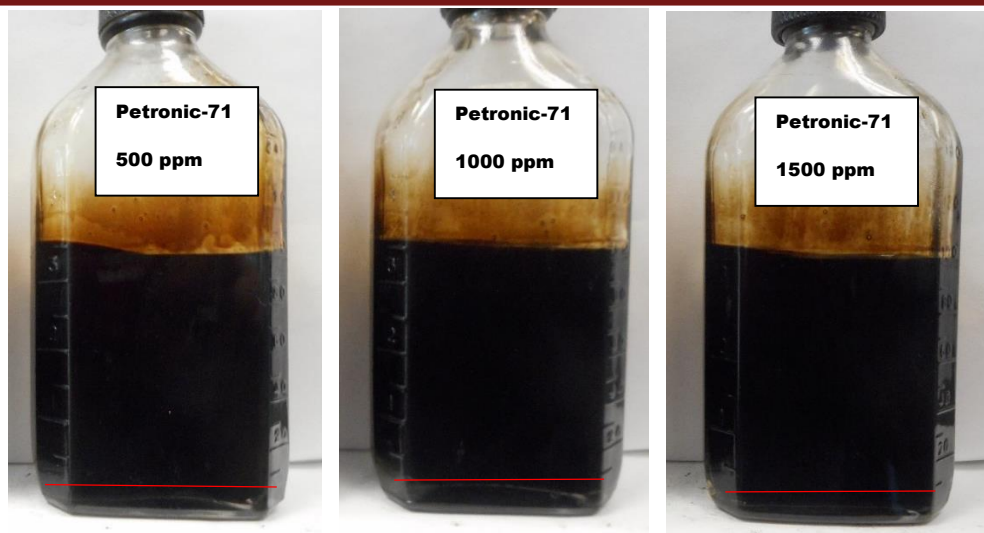


Figura 3.32 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -71.

El Petronic - 71, es un mal agente desemulsificante para el aceite crudo Kavil - 9, porque solo deshidrata el 10 % o menos del agua emulsificada y presenta una velocidad de coalescencia de gota muy baja, esto se considera que es debido a la longitud de la cadena, la cual no es lo suficientemente grande para desplazar y sustituir en la misma cantidad a los asfaltenos, que son de mayor tamaño.

Petronic - 14.

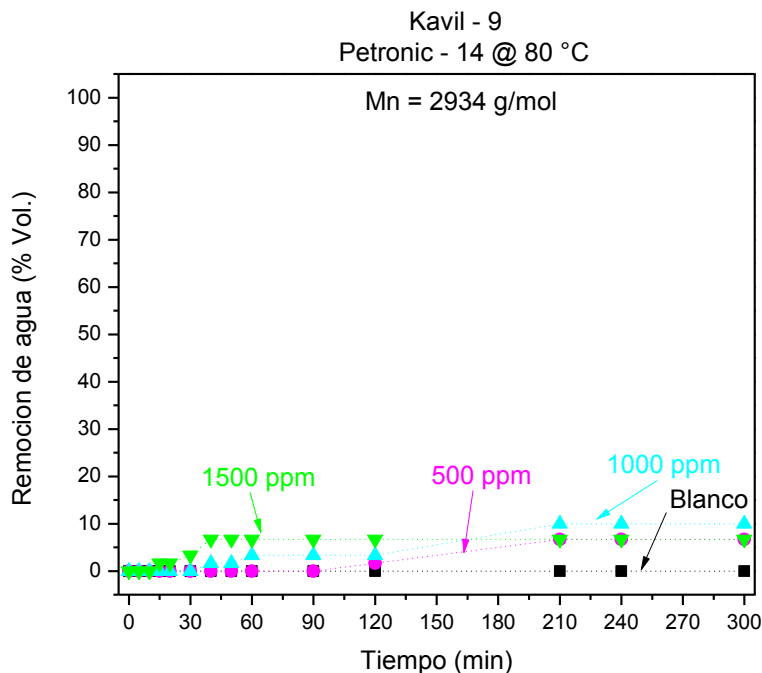


Figura 3.33 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 14 en el aceite crudo Kavil-9.

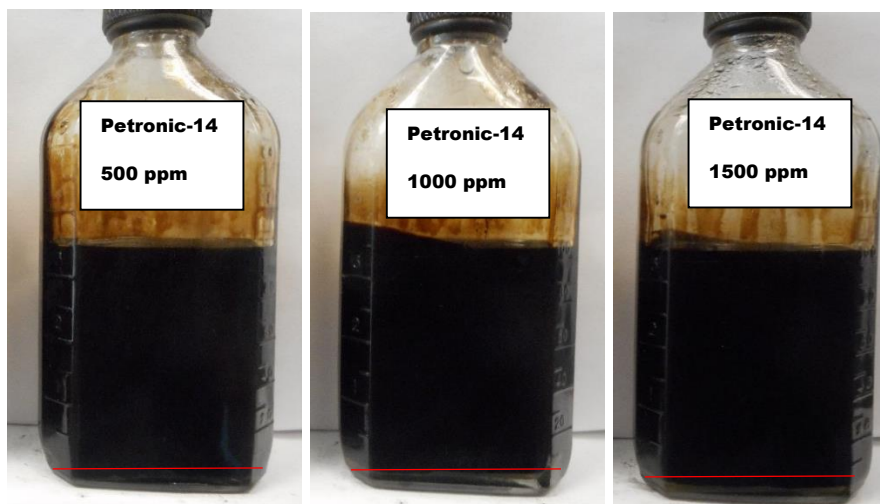


Figura 3.34 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic - 14.

El Petronic - 14, no se observó un buen desempeño como agente deshidratante (Figuras 3.33 y 3.34) debido que durante la prueba de botella escasamente retiro el 10 % de agua. Por lo cual no es un buen agente desemulsificante para este tipo de aceite crudo. Su baja actividad se debe a que no posee la masa molecular necesaria para desestabilizar la emulsión.

Petronic - 03.

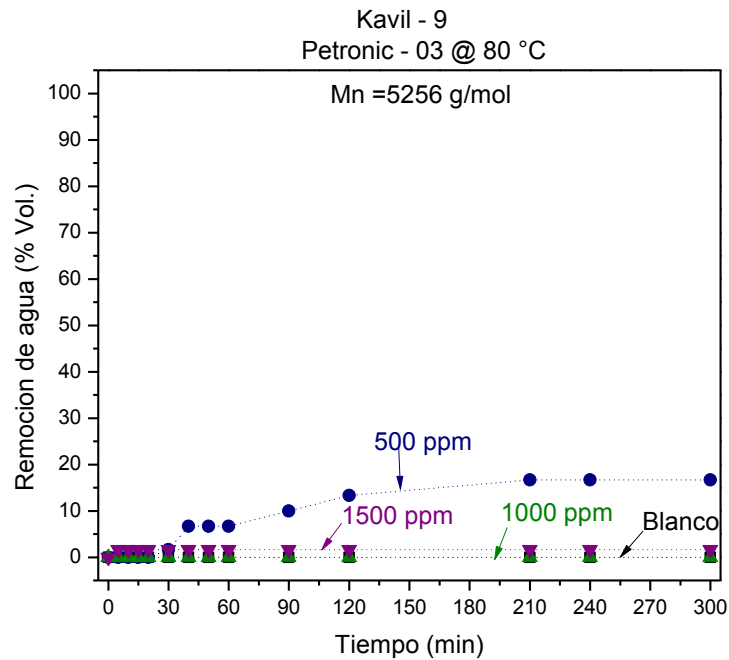


Figura 3.35. Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 03 en el aceite crudo Kavil-9.

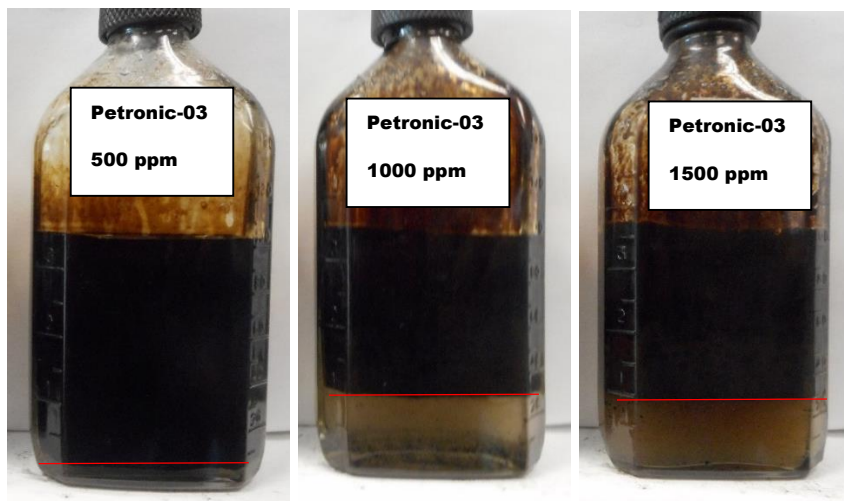


Figura 3.36 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -03.

Durante la prueba de botella del Petronic – 03 se observó que solo es un buen rompedor de la emulsión a las concentraciones de 500 y 1500 ppm. Presenta una velocidad de coalescencia de gota muy lenta, transcurridas las 24 horas de prueba, se muestra que retira un 100 % del agua, pero con una claridad muy baja.

Petronic - 89.

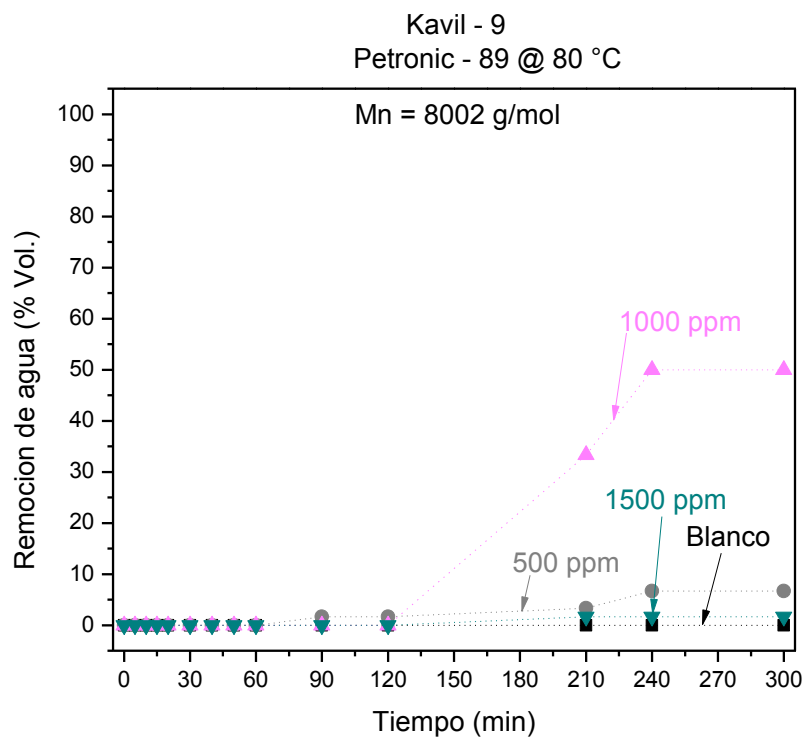


Figura 3.37 Remoción de agua en función del tiempo de Petronic - 89 en el aceite crudo Kavil-9.

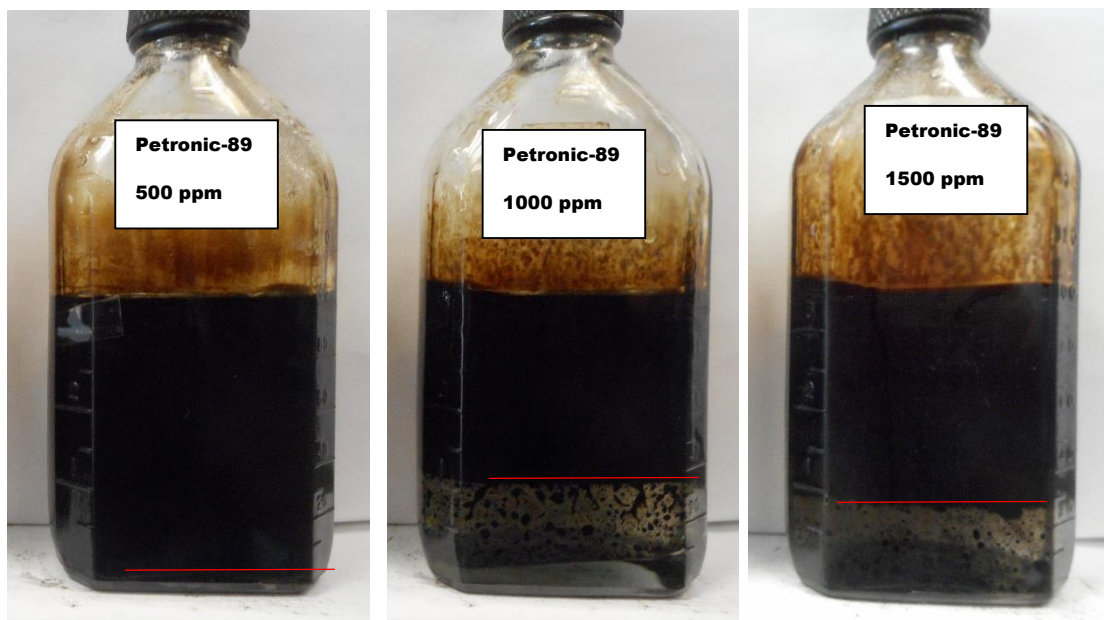


Figura 3.38 Fotografías de las botellas 24 horas después de iniciada la prueba de botella del Petronic -89.

El Petronic – 89, posee un poder de clarificación muy grande en comparación con los otros básicos, lo cual se puede observar en la Figura 3.38, esto se debe a que presenta la longitud de cadena lo suficientemente grande para desplazar a los asfaltenos, pero mostró una velocidad de coalescencia de gota baja debido a su masa molecular de 8002 g/mol en consecuencia tardó más en migrar hasta la interfase, además de que en ninguna de sus tres concentraciones es un buen rompedor de la emulsión.

Tabla 3.24 Resultados de la evaluación fisicoquímica de los básicos y de la formulación comercial en el aceite crudo Kavil -9 durante las primeras 5 horas de prueba.

Producto	Remoción de agua (% vol.)		
	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm
FDH – 01	17	83	100
Petronic – 03	17	0	2
Petronic – 89	7	50	2
Petronic – 71	10	3	6
Petronic – 14	7	10	7

Con respecto a la formulación deshidratante FDH - 01 se observa en la Figura 3.29, a una dosificación de 1500 ppm se retira el 100 % del agua emulsificada con una clarificación de agua muy baja, mientras que a 1000 y 500 ppm se eliminó un 83 % y un 17 % de agua, respectivamente. Cabe mencionar la pequeña claridad que presenta la concentración a 500 ppm.

Para el caso de los básicos comerciales, la remoción máxima de agua emulsificada fue a los 240 min con una dosificación de 1000 ppm del Petronic - 89 fue de un 50 % vol. (Tabla 3.20). A una dosificación mayor o menor de este básico la remoción de agua es menor a un 10 %. Con respecto a los otros básicos, estos sólo fueron capaces de remover no más del 17 % del agua emulsificada. Por lo tanto, estos básicos no son eficientes como agentes deshidratantes para aceite crudo Kavil-9 debido a su pequeña masa molecular. Sin embargo, de manera conjunta presentan sinergia, ya que removieron más agua que de manera individual.

A manera de resumen, en la Tabla 3.25 se muestra las características fisicoquímicas y cualidades de cada básico deshidratante, destacándose la cualidad que tiene en cada tipo de aceite crudo.

Tabla 3.25 Resultados de la evaluación fisicoquímica de los básicos de la formulación, mostrando el aceite en el que mejor se desempeña, así como las propiedades que desempeñó en cada tipo de aceite crudo.

Básico	Mn (g/mol)	POP/POE (p./p.)	Mejor desempeño	Propiedad		
				Kavil - 7	Kavil - 8	Kavil - 9
Petronic - 89	7751	90/10	Aceite pesado	-	Coalescedor y clarificante	Clarificante
Petronic - 03	5327	70/30	Aceite pesado	-	Rompedor y clarificante	-
Petronic - 14	3042	55/45	Aceite ligero	Rompedor	Rompedor	Rompedor
Petronic - 71	1396	90/10	Aceite ligero	Rompedor	Coalescedor y clarificante	-
FDH - 01	-	-	Aceite ligero	Rompedor, coalescedor y clarificante.	Rompedor, coalescedor y clarificante.	Rompedor y coalescedor.

Se observa que los polímeros de baja masa molecular se desplazan con mayor facilidad en los aceites ligeros y que los de alta masa molecular, se desempeñan mejor en los aceites pesados además de ser clarificantes en los aceites pesados.

3.5 Modelización DPD.

Dada la necesidad de entender de manera más detallada el mecanismo de deshidratado del petróleo y con objeto de emplear estos resultados para el diseño de nuevas moléculas desemulsificantes, se procedió a efectuar una serie de simulaciones a escala mesoscópica [56].

“Determinación de las mejores estructuras químicas mediante simulación de interacciones polímero/aceite/agua “. Con el fin de explicar de manera profunda las interacciones entre los diferentes tipos de polímeros deshidratantes y la interfase agua/aceite, se procedió a efectuar, como primera etapa de la modelización DPD, el modelado de grano grueso de los diferentes componentes del petróleo pesado (en este caso Kavil-9) y el básico Petronic – 03 de la formulación comercial (FDH - 01). La reducción de las estructuras moleculares de los componentes SARA del petróleo a arreglos de grano grueso es mostrada en la Figura 3.39. En el caso de las moléculas de agua, estas fueron simplemente representadas con una única partícula (esfera) con las características polares de este compuesto.


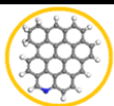

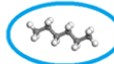
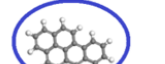
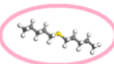
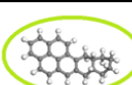
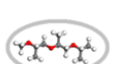
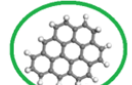
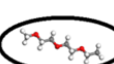
Partícula	Grupo atómico representado	Partícula	Grupo atómico representado
A	 Agua	EN	 Núcleo asfalteno nitrogenado
B	 Saturado	F	 Cadena alifática
C	 Núcleo aromático	FS	 Cadena alifática azufrada
D	 Núcleo de resina	OP	 Oxido de propileno
E	 Núcleo asfalteno	OE	 Oxido de etileno

Figura 3.39 Conjunto mínimo de meso-partículas y nomenclatura empleada para describir al modelo atomístico del cual proviene.

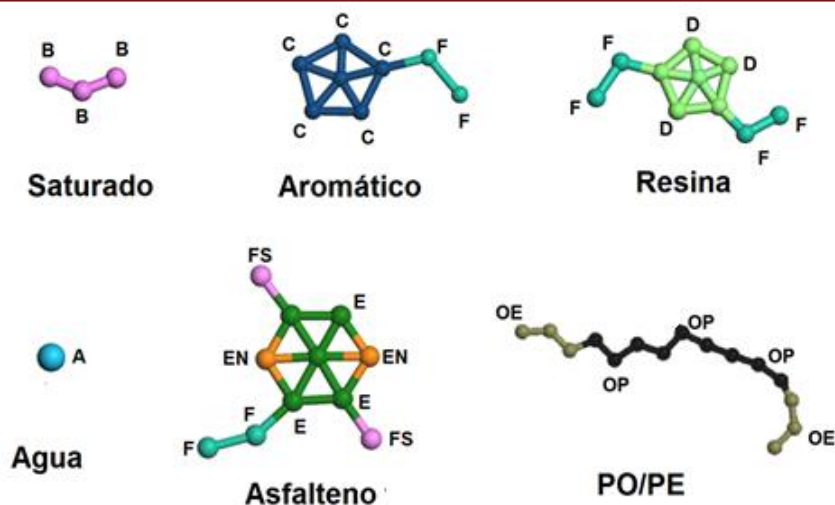


Figura 3.40 Conjunto de mesomoléculas que describen las componentes del aceite crudo (saturado, aromático, resina y asfalteno), agua y copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno. En la Figura también se indican mediante letras las moléculas del conjunto mínimo descrito en la Figura 3.39 que constituyen a estas mesomoléculas.

El fenómeno de deshidratado es, en sí mismo, un fenómeno complejo dependiente en escalas muy diversas de espacio y de tiempo. El objetivo con este tipo de simulaciones es elucidar los mecanismos de desestabilización por polímeros de la interfase agua/aceite debido a la presencia de polímeros tensoactivos, enfocándose en la etapa de coalescencia de las gotas de agua dispersas en la fase oleica. Se han propuesto varios mecanismos para tratar de explicar la función de los surfactantes en la desestabilización de las emulsiones agua/aceite crudo. En el caso de aceites crudos existen moléculas propias del aceite crudo tales como asfaltenos y resinas que promueven la emulsificación del agua-en-aceite crudo, proponiéndose un mecanismo en el cual el agente desemulsificante remueve los emulsificantes naturales del aceite crudo de la interfase agua/aceite promoviendo la coalescencia de gotas. Un ejemplo de este mecanismo se muestra en la Figura 3.41.

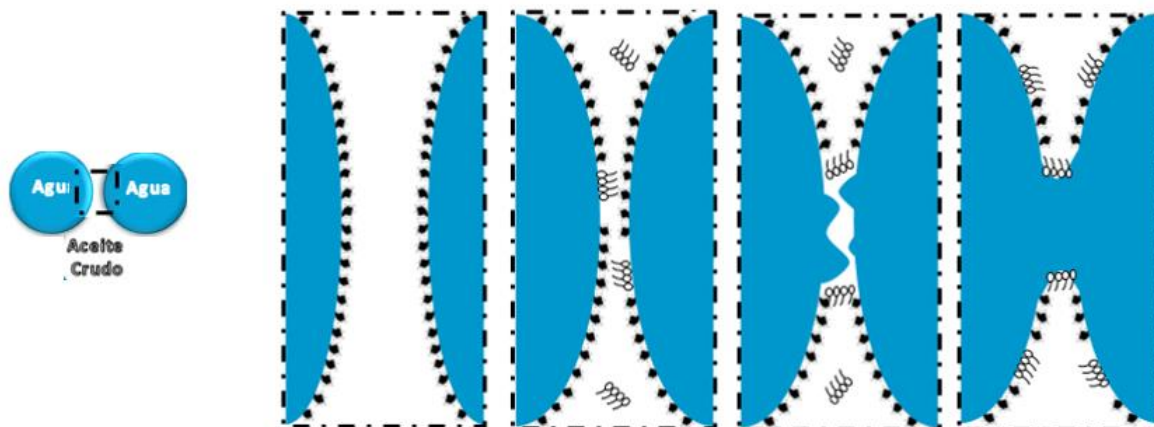


Figura 3.41 Propuesta de mecanismo de desestabilización de la interfase agua/aceite debido a la presencia de agentes deshidratantes.

Para determinar la estabilidad de la interfase agua aceite se simuló primeramente un sistema que funciona como blanco. En este sistema se encuentra ausente el polímero, pudiéndose determinar si la interfase agua aceite es estable en ausencia del agente deshidratante.

En la Figura 3.42 se muestra la evolución temporal del sistema blanco a lo largo de distintos tiempos de simulación. De esta simulación se concluye que la interfase agua aceite es estable bajo las condiciones de simulación expuestas por lo cual la coalescencia de las gotas no tendría lugar en este sistema. En esta misma figura se muestra por claridad al sistema haciendo invisible la presencia del agua.

Adicionalmente, en la Figura 3.43 se observó el efecto que tiene el polímero en la interfase agua/aceite. En la primera etapa, $t = 0$ fs, el polímero se coloca inicialmente fuera de la interfase. Posteriormente, 80 fs, el polímero ha migrado a la interfase lo que corrobora su carácter anfifílico.

Finalmente, a un tiempo de 4 fs no se observó la ruptura de la interfase debido a que el polímero migra de la interfase a pequeña una región en el aceite, desplazando éste, para posteriormente permitir el paso de moléculas de agua a través de él debido a que en parte su naturaleza es hidrofílica.

Dado que se determinó que los componentes de la formulación desemulsificantes del IMP (FDH-01) corresponde a poliéteres comerciales, se procedió a efectuar la reducción a arreglos de grano grueso tal y como se indica en la Figura 3.39.

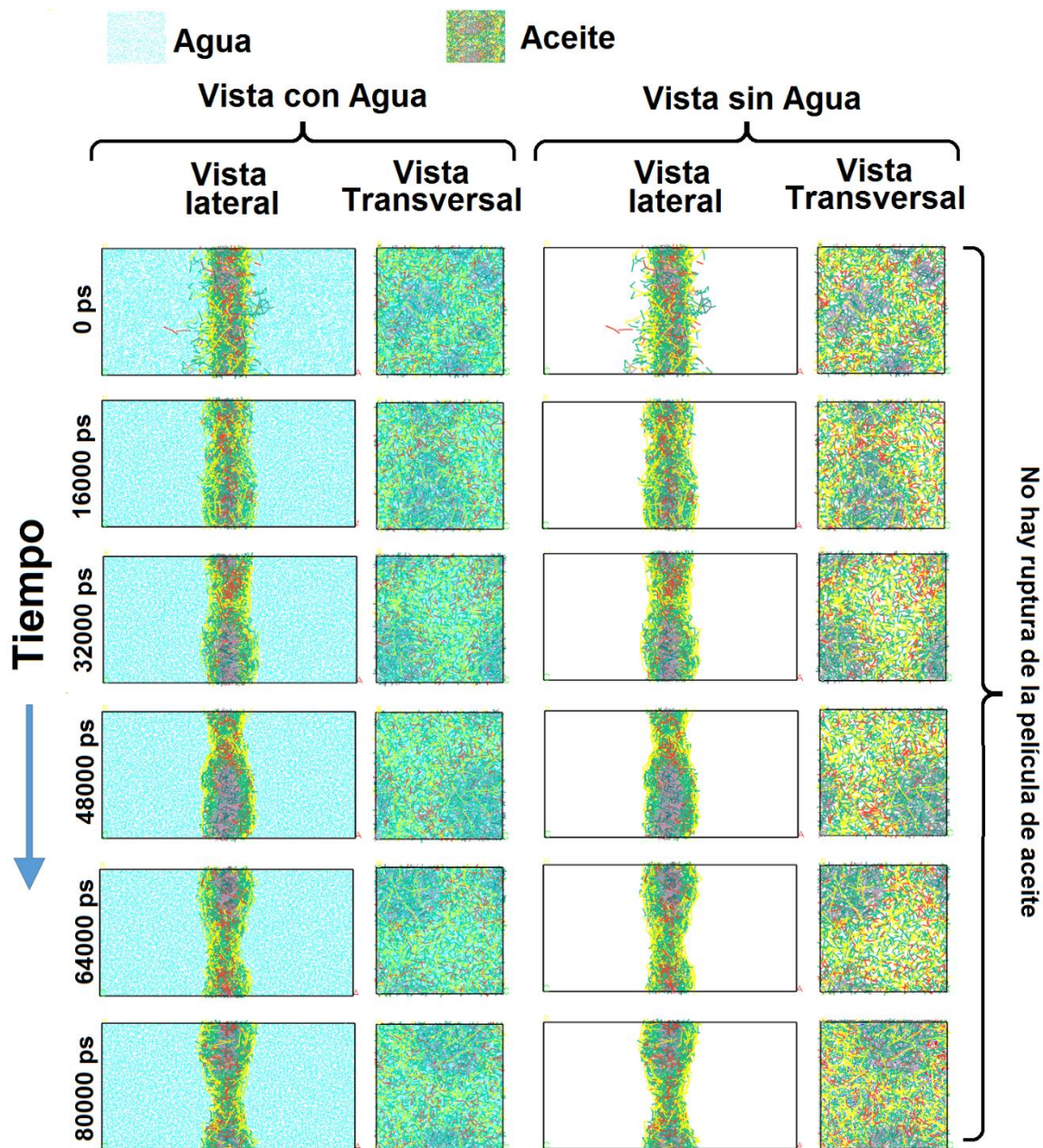


Figura 3.42 Simulación de sistema blanco (emulsión de agua-en-aceite (W/O) pesado Kavil-9 sin ningún agente desemulsificante) a distintos tiempos de simulación DPD. Por claridad en el extremo derecho se muestra el sistema sin agua, lo cual permitió observar la integridad de la película de aceite.

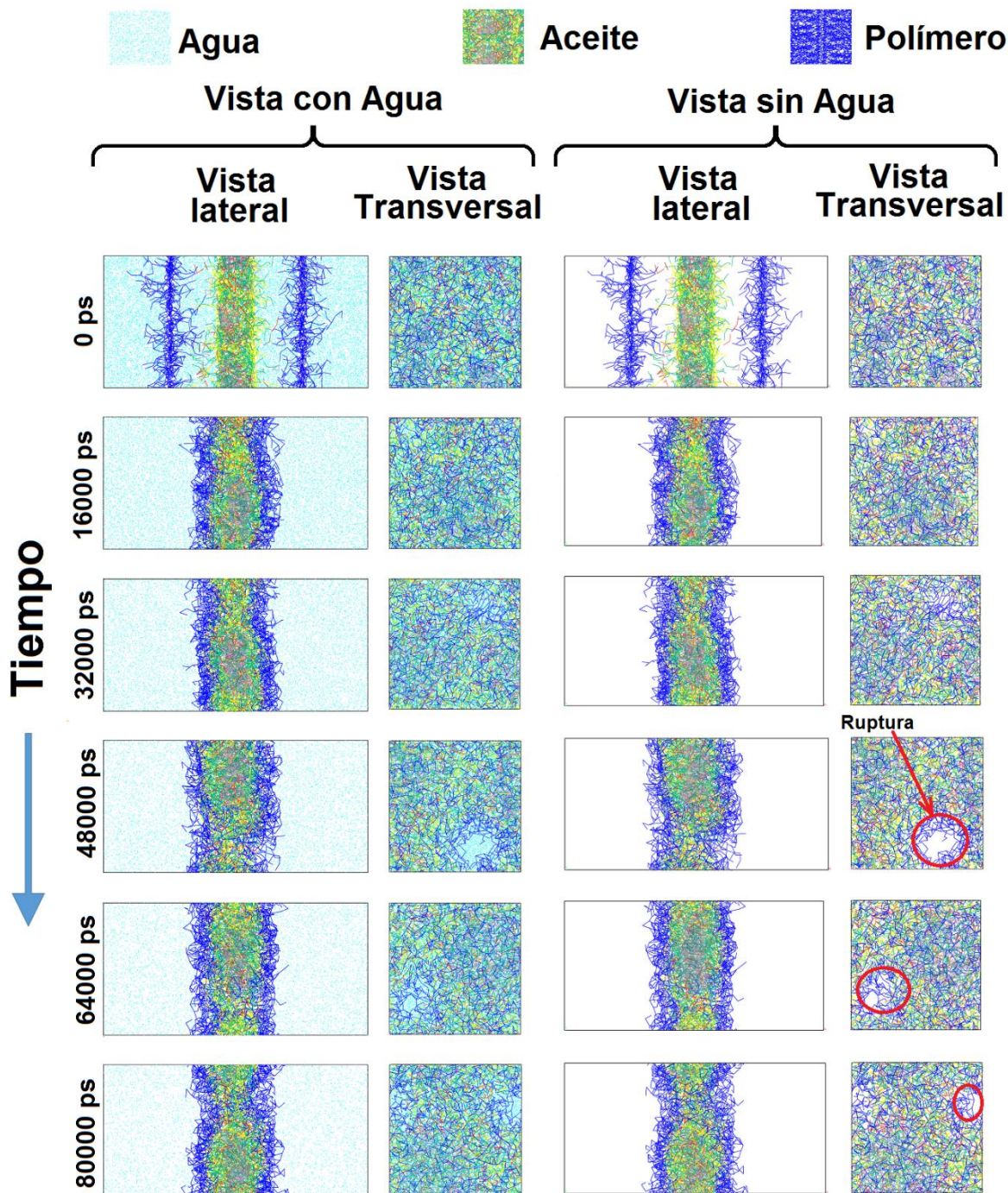


Figura 3.43 Simulación de sistema con polímero (emulsión de agua-en-aceite pesado Kavil-9) a distintos tiempos de simulación DPD.

En la Figura 3.43, se muestra la formación de “brechas” entre las gotas de agua, facilitando así la coalescencia entre las gotas y desplazando la interfase de aceite crudo.

Las simulaciones DPD de las emulsiones de agua dispersa en forma de gotas en el petróleo mostraron con claridad el papel preponderante que tienen los asfaltenos como estabilizadores de la interfase que separa las fases acuosa y oleosa. Los copolímeros tribloque de OP/OE mostraron su capacidad para difundirse a través del aceite crudo, gracias al segmento hidrofóbico de polióxido de propileno que los constituye, para posteriormente colocarse en la superficie de las gotas, desplazando a los asfaltenos al seno del petróleo.

Rápidamente, los copolímeros establecen “túneles” (también llamados “brechas” o “puentes”) de agua que, al unir dos gotas diferentes de agua, provocan su coalescencia. De este modo, la simulación DPD ha permitido establecer, desde el punto de vista mesoscópico, el mecanismo de inducción de la ruptura de la emulsión y la coalescencia de las gotas de agua distribuidas en el petróleo pesado [56].

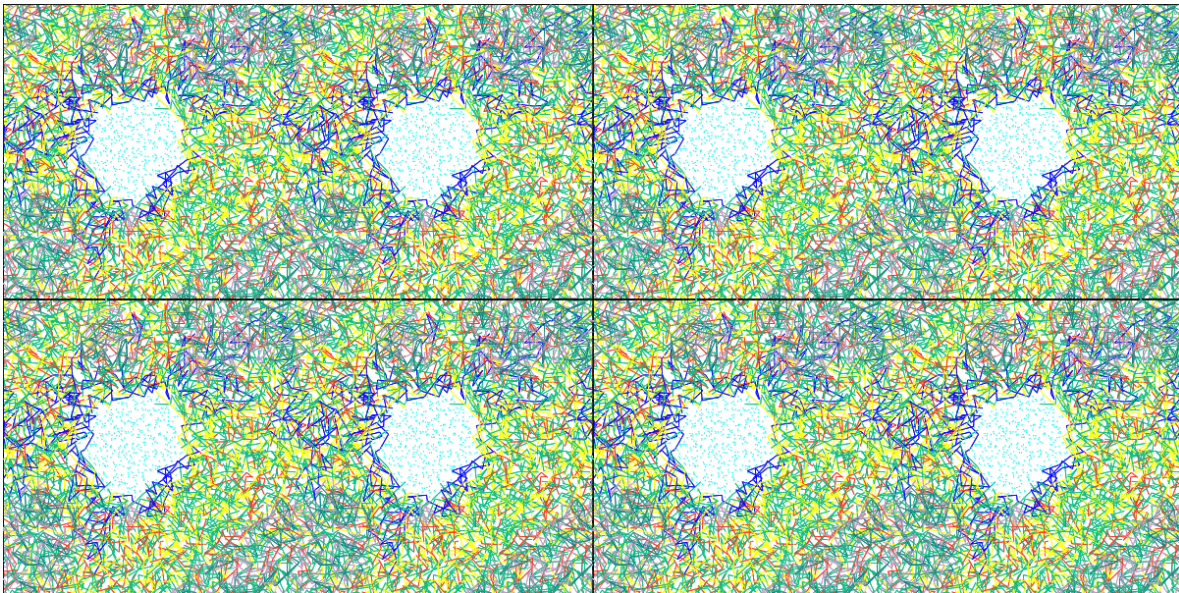


Figura 3.44 Simulación de sistema antes de la formación de brechas entre las gotas de agua.

La Figura 3.44 muestra que las gotas de agua en los tiempos iniciales de la simulación, se encuentran lejos de sí mismos, pero los agentes desemulsificantes se colocan en la interfase aceite crudo – agua.

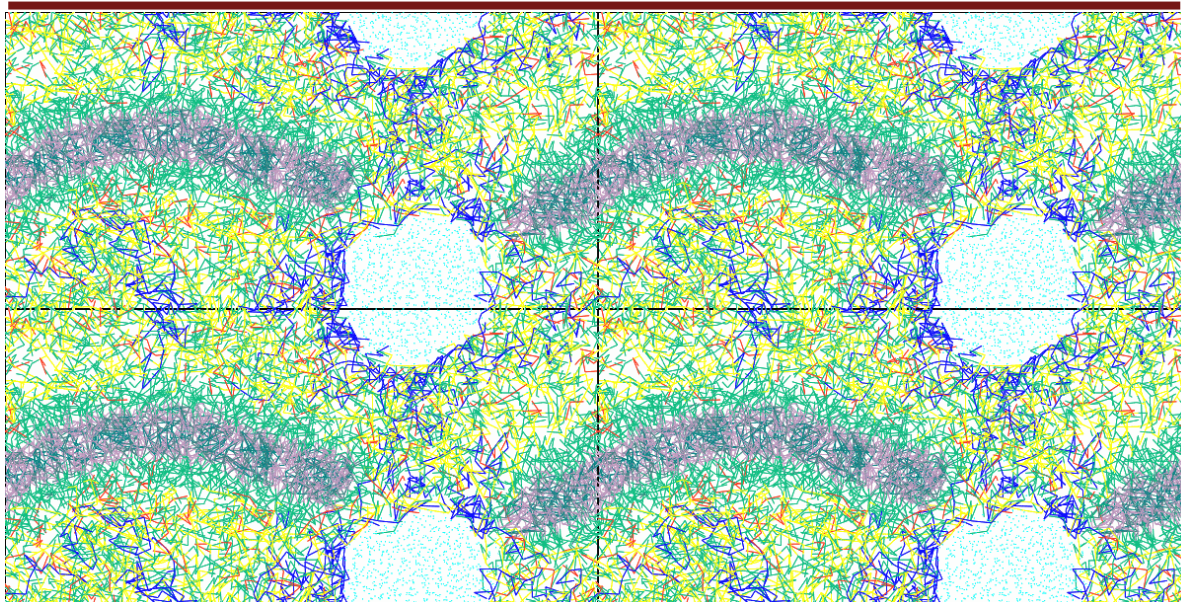


Figura 3.45 Simulación del sistema agua/aceite crudo/polímero después de la formación de brechas entre las gotas, de agua las cuales aumentaron de tamaño considerablemente y, además, se formaron conglomerados de asfaltenos (líneas y/o zonas de color gris).

La Figura 3.45 muestra la coalescencia de las gotas de agua, esto se determinó debido al aumento de tamaño de las gotas y el desplazamiento de las fracciones de aceite crudo, formando pequeños aglomerados, corroborándose con una micrografía confocal laser del aceite crudo después de una prueba de botella (Figura 3.46).

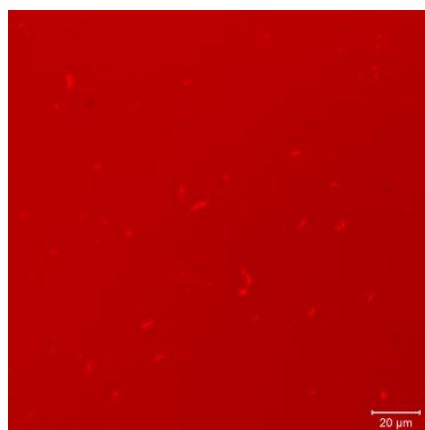


Figura 3.46 Micrografía confocal laser que demuestra el desplazamiento de los asfaltenos fuera de la interfase de agua y aceite crudo, formando aglomerados (filamentos en la figura).

Este resultado explicaría el buen desempeño que tienen las formulaciones deshidratantes de poliéteres comerciales distribuidos por el IMP. También ha sido útil para explicar los diversos comportamientos que presentan los básicos deshidratantes de manera individual.

Conclusiones



“Las personas toman diferentes caminos buscando la realización y la felicidad. El hecho de que no todos estén en tu camino, no significa que están perdidos”.

- H. Jackson Browne

Jaguar negro (Panthera onca).

Selva lacandona, Chiapas, México.

Conclusiones.

Se caracterizaron fisicoquímicamente una serie de aceites crudos (un ligero y dos pesados) mediante una serie de técnicas instrumentales analíticas las cuales nos permitieron conocer las características fisicoquímicas de cada uno de ellos. Cabe remarcar que los aceites crudos pesados contienen altos contenidos de asfaltenos (elevados valores de Mw), los cuales repercuten directamente en la estabilización de las emulsiones agua/aceite que se forman en ellos.

Con objeto de evaluar de manera sistemática y comparativa el desempeño de básicos deshidratantes tipo poliéteres y su formulación, se procedió a preparar una serie de emulsiones modelo (W/O) con un tamaño de gota similar. Para preparar de manera sistemática estas emulsiones se estableció un procedimiento (basado en el control del tiempo y velocidad de agitación) para desarrollar las emulsiones sintéticas (W/O) de cada tipo de aceite crudo, que se utilizaron a lo largo de todo el trabajo de tesis. Se obtuvieron una serie de micrografías de las emulsiones formadas conforme al método propuesto, lo que permitió determinar que los asfaltenos de los aceites crudos pesados inducen la formación de emulsiones con un menor tamaño de gota y alta estabilidad coloidal.

Se caracterizaron los básicos comerciales que constituyen la formulación FDH-01 (la más empleada en la industria petrolera nacional). Mediante diversas técnicas de análisis instrumental fue posible especificar las características fisicoquímicas de cada uno de ellos.

La caracterización por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permitió identificar todos los básicos de la formulación comercial FDH – 01, los cuales resultaron ser copolímeros base poliéter, con una parte hidrofílica (polióxido de etileno) y una parte hidrofóbica (polióxido de propileno), con terminaciones (-OH) en los extremos de las cadenas poliméricas.

El empleo de la técnica de resonancia magnética nuclear de ^{13}C mostró que los básicos deshidratantes presentan un dominio de estructura del tipo AAA. Además, por ser esta técnica un análisis semi-cuantitativo, proporcionó una idea clara de la composición de cada uno de ellos. Se calculó la masa molecular en número (\overline{M}_n) de cada muestra mediante RMN. Se demostró que dos de los básicos que constituyen la formulación FDH-01 son copolímeros de masa molecular grande (superior a los 5000 g/mol) y los otros dos de masa molecular pequeña (inferior a los 5000 g/mol).

De manera similar, mediante la cromatografía de exclusión de tamaños se determinó el promedio de la masa molecular en número de los copolímeros desemulsificantes. Cabe destacar que el valor obtenido proviene de una distribución de tamaños de cadena referida al poliestireno, por lo cual los valores de longitud de cadena no son idénticos a los calculados mediante la integración del espectro DEPT de resonancia magnética nuclear. Sin embargo, dado a que son similares, los valores de M_n determinados por ambas técnicas son útiles para explicar el comportamiento de los polímeros ante las emulsiones de petróleo.

Se evaluó primeramente en forma individual cada uno de los básicos deshidratantes que constituyen la formulación FDH-01, para cuantificar la remoción y clarificación de la fase acuosa en emulsiones modelo de aceites crudos ligero y pesados, con el fin de determinar la contribución de cada uno de ellos en la formulación.

Los básicos desemulsificantes de baja masa molecular (de 1512 y 2934 g/mol) se desempeñan mejor en los aceites crudos ligeros debido a su rápida difusión, pero no alcanzan a retener a todos los hidrocarburos debido a su pequeña longitud de cadena.

Por otro lado, los básicos desemulsificantes de masa molecular de 5256 y 8002 g/mol tardan en migrar hasta la interfase aceite/agua, pero tienen una mejor eficiencia en los aceites crudos pesados que los polímeros de baja masa molecular.

Se concluye que los básicos desemulsificantes, por separado, no muestran el mejor desempeño como inductores de la ruptura de la emulsión, aceleradores de la velocidad de coalescencia de las gotas o clarificadores de la fase acuosa. Sin embargo, al ser combinados en una formulación se notó una mejoría sensible de las propiedades desemulsificantes. El estudio reportado en este trabajo de tesis muestra la aportación de cada básico deshidratante en las propiedades de la formulación FDH-01. De manera conjunta, puede afirmarse que los básicos desemulsificantes presentan sinergia, la cual se ve en el buen desempeño de su combinación en la formulación.

Finalmente, se efectuó la simulación por DPD de las interacciones a nivel mesoscópico entre las moléculas poliméricas, el agua y las fracciones que constituyen el aceite crudo pesado. Se logró establecer que las cadenas poliméricas se difunden a través del aceite para desplazar los aglomerados de asfaltenos que estabilizan las gotas de agua. Posteriormente, se concluye que los copolímeros forman "brechas" de agua entre pares de gotas de



agua, lo cual provoca la coalescencia de la fase acuosa. De este modo pudo establecerse que la formación de “brechas” de agua es el mecanismo por el cual los poliéteres actúan como deshidratantes del petróleo.

El presente trabajo de tesis constituye el primer estudio sistemático de la relación entre las propiedades de una serie de básicos deshidratantes tipo poliéter y su formulación. El conjunto de técnicas instrumentales analíticas y computacionales empleado en esta investigación constituye una metodología científica para el desarrollo de nuevos agentes deshidratantes que permitan resolver el problema de las grandes cantidades de agua y sales presentes en petróleos mexicanos, en función de las propiedades como lo son la masa molecular, los grupos funcionales presentes en la estructura y los monómeros utilizados.

Bibliografía



Leopardo de las nieves (Panthera uncia)

Especie en peligro de extinción, originaria de las montañas de Asia central.

Nuestras virtudes y nuestros defectos son inseparables, como la fuerza y la materia. Cuando se separan, el hombre no existe.

- Nikola Tesla

- [1] Rodríguez, F., "Principios de sistemas de polímeros", Editorial: El manual moderno, S. A. de C.V., México D.F, México, 1984.
- [2] Horta A., "Macromoléculas", Editorial: UNED, Madrid, España, 2001
- [3] (En línea)Available: 15/agostos/2016
http://www7.nationalacademies.org/spanishbeyonddiscovery/bio_008231-03.html
- [4] Areizaga, J., Costazar, M., Elorza, J. M., Iruin, J. J., "Polímeros", Editorial: Síntesis, Madrid, España, 2002.
- [5] Billmeyer JR, F. W., "Ciencia de los Polímeros", Editorial: Reverté, Barcelona, España, 1984.
- [6] (En línea)Available: 15/agostos/2016
<http://es.slideshare.net/martacues/cronologia>
- [7] (En línea)Available: 15/agostos/2016
<http://biotecnolocus.com/articulos/celulosa/>
- [8] (En línea)Available: 15/agostos/2016
<http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/13132/LA%20CROMATOGRAF%C3%8DA%20DE%20EXCLUSI%C3%93N,%20AN%C3%81LISIS%20DE%20LA%20DISTRIBUCI%C3%93N%20DE%20PESOS.pdf>
- [9] (En línea)Available: 15/agostos/2016
[http://vctrac.es/index.php?title=poli\(%C3%B3xido_de_etileno\)](http://vctrac.es/index.php?title=poli(%C3%B3xido_de_etileno))
- [10]Hernández García A., "Síntesis, caracterización y evaluación de copolímeros en bloque para el deshidratado de aceites crudos mexicanos", Tesis para grado de ingeniero químico industrial, IPN, CDMX, México, 2008.
- [11] A. Lucas, L. Rodriguez, M. Perez, P. Sanchez, J. Rodriguez, "Synthesis of polyols by anionic polymerization determination of kinetic parameters of propylene oxide polymerization using Cesium and Potassium alcoholates", polymer international, 2002,51, 1066-1071.
- [12] Velasco, U. Mehrenberger, P., "Los polímeros. Síntesis, caracterización, degradación y reología", Editorial: Instituto Politécnico Nacional. D.F., México, 1996.
- [13]Del Monte Arrazola, F., Martínez Vázquez, E., Hernández Garrido, S., "Química y Propiedades de los Polímeros", Editorial: Instituto Politécnico Nacional, D. F., México, 2007.

- [14] (En línea) Available: 15/agostos/2016
http://www.eis.uva.es/~macromol/curso0506/pet/tecnicas_de_polimerizacion.htm
- [15] (En línea) Available: 15/agostos/2016
<http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/organica/directorio/jaime/Polimeros.pdf>
- [16] (En línea) Available: 15/agostos/2016
<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/POLIMEROS.Tema1.Copolimeros.2009.2010.pdf>
- [17] (En línea) Available: 15/agostos/2016
<http://depa.fquim.unam.mx/fina/presenta/tensoactivos.pdf>
- [18] (En línea) Available: 15/agostos/2016
[http://vctrac.es/index.php?title=poli\(%C3%B3xido_de_etileno\)](http://vctrac.es/index.php?title=poli(%C3%B3xido_de_etileno))
- [19] J. C. Pereira, J. delgado-Linares, C. Scorzza, M. Rondón, S. Rodriguez, J. -L. Salager, "Breaking of water in crude oil emulsions 4. Estimations of the desulfurizer surfactant performance to destabilize the asphaltenes effect", *Energy & Fuels*, 25, 3, 1045-1050, 2011.
- [20] Hernández Carbajal E. I., "Síntesis por polimerización aniónica, caracterización y evaluación fisicoquímica de nuevos agentes deshidratantes para aceites crudos pesados a través de pruebas de botella y calorimetría diferencial de barrido", Tesis para obtener el título de Maestro en ciencias en ingeniería química, IPN, CDMX, México, 2013.
- [21] (En línea) Available: 15/agostos/2016
<http://hera.ugr.es/tesisugr/16432988.pdf>
- [22] (En línea) Available: 15/agostos/2016
<http://depa.fquim.unam.mx/fina/presenta/tensoactivos.pdf>
- [23] L.G. Torres, R. Iturbe, et al. 2007. Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology, *Colloids Surf. A* 302, 439-448.
- [24] A. M. Al-Sabagh, Nermine E. Maysour, N.M. Naser, and M. R. Noor El-Din, "synthesis and Evaluation of some Modified Polyoxyethylene-Polyoxypropylene block polymer as water-in-oil emulsion breakers", *Journal of dispersion science and technology*, 28:4, 537-545.

- [25] Hernández A., “Estudios físico-químicos de las interacciones polímero/agua/petróleo en el proceso de deshidratado de aceites crudos mexicanos”, tesis de maestría, UNAM, 2011.
- [26] Elfers, B. Sager, H. Vogel, “Petroleum emulsion breakers”, US Pat 5445765, 1995.
- [27] Breen J, “Demulsifier performance with crude oil composition”, *Petroleum Science and Technology*, 3, 437, 2003.
- [28] Alvarez F., Flores E. A., Castro L. V., Hernández J. G., López A. and Vazquez F., “Dissipative particle dynamics (DPD) study of oil crude emulsions in the presence of a functionalized co-polymer”, *Energy & fuels*, 25, 562-567, 2011.
- [29] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhysics Letters*, 19(3):155–160, JUN 1 1992.
- [30] J. M. V. A. Koelman and P. J. Hoogerbrugge. Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear. *Europhysics Letters*, 21(3):363–368, JAN 20 1993
- [31] N. Goga, A.J. Rzepiela, A.H. de Vries, S.J. Marrink, H.J.C. Berendsen: Efficient algorithms for Langevin and DPD dynamics, *J. Chem. Th. Comp.*, 2012, DOI:10.1021/ct3000876
- [32] Moeendarbary; et al. (2009). "Dissipative Particle Dynamics: Introduction, Methodology and Complex Fluid Applications - A Review". *International Journal of Applied Mechanics (World Scientific Journals)* 1 (4): 737–763.
- [33] J.M. Casas, J. Garcia, J.M. Guadayol, J. Olivé. Análisis instrumental 2: Cromatografía i electroforesis. Edición UPC, Barcelona, España, 1994.
- [34] (En línea) Available: 15/agostos/2016
<http://www.ugr.es/~quiorred/espec/rmn.htm>
- [35] (En línea) Available: 15/agostos/2016
http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_liquida_de_alta_eficacia.pdf
- [36] Hernández Carbajal E. I., “Síntesis por polimerización aniónica, caracterización y evaluación fisicoquímica de nuevos agentes deshidratantes para aceites crudos pesados a través de pruebas de botella

y calorimetría diferencial de barrido”, Tesis para obtener el título de Maestro en ciencias en ingeniería química, IPN, CDMX, México, 2013.

[37] A. M. Al-Sabagh, Nermine E. Maysour, N. M. Naser, and M. R. Noor El-Din, “Synthesis and evaluation of some modified Polyoxyethylene-Polyoxypropylene block polymer as water-in-oil emulsions breakers”, *Journal of dispersions science and technology*, 28:4, 537-545.

[38] Borgnea., Mareau M. and Vincens V., “carbon 13 NMR study of oligo(propylene oxide)s”, *Macromol. Chem. Phys.*, 195,375-384, 1994.

[39] Gauglitz G. and Vo- Dinh T., “Handbook of spectroscopy”, Wiley-VCH, Germany, pp. 471-475, 2003.

[40] Speight J. G., “Handbook of petroleum analysis”, Wiley interscience, USA. Pp.1-11, 61-75, 2001.

[41]Uribe M., Mehrenberger P.Y., “Los polímeros, síntesis, caracterización, degradación y reología”, Ed. Instituto Politécnico Nacional, México, pp. 19-48, 1996.

[42] Castro S. L. V., Vazquez M. F. S., “Fractionation and characterization of Mexican crude oils”, *Energy & fuels*, 2009. 1603-1609.

[43] Krevelen, Van., “Polymer properties”. Van Nostrand, Amsterdam, pp.173-195, 1998.

[44] Borgnea., Mareau M. and Vincens V., “carbon 13 NMR study of oligo(propylene oxide)s”, *Macromol. Chem. Phys.*, 195,375-384, 1994.

[45] Siller O. Honse, Claudia R. E. Mansur, Elizabete F. Lucas, “The influence of Asphaltenes subfractions on the stability of crude oil model emulsions”, Federal University of Rio de Janeiro, Institute of Macromolecules, Laboratory of macromolecules and colloids for petroleum industry, 21941-598.

[46] Robert Mikulak, Olaf runquist. *Molecular weights by cryoscopy a general laboratory experiment*. Hamline university, St Paul, Minesota. 1963.

[47] Tchoukov P., Czarnecki J. and Dabros T., “Study of water-in-oil thin liquids films: Implications for the stability of petroleum emulsions”, *Colloids and surfaces a Physicochemical and engineering aspects*, 372, 2010, pp.15-21.

[48] Schramm, Laurier L. “Petroleum emulsions”, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.

[49] Matsumoto S, Rung, W. W., "Formation and application of multiple emulsions", J. Dispersion Sci. Technol, 10 (485), 483, 1989.

[50] Yen T.F. and Chilingarian G.V., "Asphaltenes and Asphalts, 1", Elsevier, USA, pp. 7-11, 1994.

[51] Castro S. L. V., Vazquez M. F. S., "Fractionation and characterization of Mexican crude oils", Energy & fuels, 2009. 1603-1609.

[52] S. L. Kokal, "Crude oil emulsions", Petroleum Engineering Handbook. Vol 1, Chapter 12.

[53] S. S. Dukhin, J. Sjöblom, D. T. Wasan and O. Saether, "Coalescence coupled with either coagulations or flocculation in dilute emulsions", Colloids and surfaces a Physicochemical and engineering aspects, 180, 2001, pp.223-234.

[54] A. M. Al-Sabagh, Nermine E. Maysour, N. M. Naser, and M. R. Noor El-Din, "Synthesis and evaluation of some modified Polyoxyethylene-Polyoxypropylene block polymer as water-in-oil emulsions breakers", journal of dispersions science and technology, 28:4, 537-545.

[55] Jan Czarnecki and Kevin Moran, "On the stabilization Mechanism of Water-in-oil emulsions in petroleum systems", energy & fuels, 2005, 19, 2074-2079.

[56] Alvarez F., Flores E. A., Castro L. V., Hernández J. G., López A. and Vazquez F., "Dissipative particle dynamics (DPD) study of oil crude emulsions in the presence of a functionalized co-polymer", Energy & fuels, 25, 562-567, 2011.

[57] Kralova I., Sjöblom J., Oye. G., Simon S. Grimes B. A. and Paso K., "heavy crude oils/particle stabilized emulsions", Advances in colloids and interface science, 169, 2010, pp. 106-127.

[58] (En línea) Available: 15/agostos/2016

<http://mx.globedia.com/radiotelescopio-chile-observara-formacion-galaxias>.

Abreviaturas y simbología.

OE = Óxido de etileno

OP = Óxido de propileno

POP = Polióxido de propileno

POE = Polióxido de etileno

\overline{M}_n = Masa molecular promedio en número.

n_i = i-ésima parte

\overline{M}_w = Masa molecular promedio en masa.

\overline{M}_v = Masa molecular promedio viscosimétrica

I = índice de polidispersidad

°API = gravedad API

Vs = velocidad de sedimentación (velocidad límite) [m/s].

g = aceleración de la gravedad [m/s²].

ρ_p = densidad de las partículas [kg/m³].

ρ_f = densidad del fluido [kg/m³].

η = viscosidad del fluido [m*kg/s].

r = radio equivalente de la partícula [m].

% T.S.= porcentaje de sólidos totales [g/g de disolución].

W (charola + muestra seca) = Peso de la charola más muestra seca.

W (charola vacía) = Peso de la charola vacía.

W (muestra húmeda) = Peso de la muestra húmeda.

M = masa molecular.

V = volumen de elución.

A0, A1, A2, A3... = constantes del tipo virial.

k_c = constante crioscópica [°C*kg/mol].

T_f = temperatura de congelación del disolvente puro [°C].

L_f = calor latente de fusión específico [kcal/kg].

R= constante de los gases ideales.

ΔE = diferencia de potencial [volts].

C= concentración [g/L].

M= masa molecular [g/mol].

k= constante de calibración.

A= Coeficiente del tipo virial.

C1=Concentración de las muestras en xileno

V1=Volumen de alícuota a tomar.

C2 = Concentración final

V1 = Volumen de aceite crudo

% vol. = porcentaje volumen

% p. = Porcentaje peso

° C = Grado centígrado.

ASTM = American Society for Testing and Materials

API = American Petroleum Institute

g/mol = unidad de masa molecular

g = gramos

P = Presión

T = Temperatura