



**Instituto Politécnico Nacional**  
**Escuela Superior de Ingeniería Química**  
**e Industrias Extractivas**



**“Síntesis, caracterización y evaluación de bipolímeros  
acrílicos como agentes desemulsionantes  
de aceite crudo”**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO PETROLERO**

P R E S E N T A:

**ZUREYMA HERNÁNDEZ PAREDES**

**Asesor interno:** Dr. Fernando Alonso Martínez.

**Asesor externo:** Dr. César Andrés Flores Sandoval

Ciudad de México, Junio 2021.



**INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**





T-D EySA-043-20

**Asunto**  
Autorización de tema

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"  
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración  
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía  
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizábal"  
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

CDMX, 30 de junio de 2020

**Pasante**  
**ZUREYMA HERNÁNDEZ PAREDES**  
**PRESENTE**

**Boleta**  
**2015320488**

**Programa Académico**  
**I.Q.P.**

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza al **Dr. Fernando Alonso Martínez** y al **Dr. Cesar Andrés Flores Sandoval** sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

**"Síntesis, caracterización y evaluación de bipolímeros acrílicos como agentes  
desemulsionantes de aceite crudo"**

- Resumen.
- Introducción.
- I. Antecedentes
- II. Metodología Experimental
- III. Resultado y Discusión
- Conclusiones
- Bibliografía
- Anexos

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ~~ser concluido~~ en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.

M. en C. Miguel Hesiquio Garduño  
Presidente de la Academia de  
Conocimientos Científicos

Dr. Fernando Alonso Martínez  
Director Interno

Dr. Cesar Andrés Flores Sandoval  
Director Externo

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

M. en C. Isaura García Maldonado  
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.  
CRG/mlcp.





Folio  
T-DEySA-043-20

85 Aniversario del Instituto Politécnico Nacional  
70 Aniversario del CECyT 11 "Wilfrido Massieu"  
60 Aniversario de la Escuela Superior de Física y Matemáticas  
50 Aniversario del CECyT 12 "José Ma. Morelos" y del CECyT 13 "Ricardo Flores Magón"

Asunto  
Autorización de Impresión

CDMX, a 21 de abril de 2021

Pasante  
Zureyma Hernández Paredes  
PRESENTE

Boleta  
2015320488

Programa Académico  
I.Q.P.

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

**"Síntesis, caracterización y evaluación de bipolímeros acrílicos  
como agentes desulsionantes de aceite crudo"**

encontramos que el citado trabajo escrito 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 hicieron.

Atentamente  
JURADO



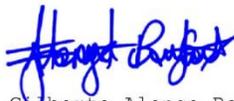
M. en C. Miguel Hesiquio Garduño  
Presidente



Dr. Fernando Alonso Martínez  
Secretario



Dr. José Antonio Domingo Muñoz Moya  
Vocal 1



Ing. Gilberto Alonso Ramírez  
Vocal 2



Dr. César Andrés Flores Sandoval  
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.  
CRG/mlcp

Edificio 7, 1er piso, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco,  
Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México,  
Conmutador 01 (55) 57296000 ext. 55104 [www.esiqie.ipn.mx](http://www.esiqie.ipn.mx); [www.ipn.mx](http://www.ipn.mx)







**Folio**  
T-DEySA-043-20

85 Aniversario del Instituto Politécnico Nacional  
70 Aniversario del CECyT 11 "Wilfrido Massieu"  
60 Aniversario de la Escuela Superior de Física y Matemáticas  
50 Aniversario del CECyT 12 "José Ma. Morelos" y del CECyT 13 "Ricardo Flores Magón"

**Asunto**  
Cesión de derechos

CDMX, a 21 de abril de 2021

## CARTA CESIÓN DE DERECHOS

la que suscribe: **Zureyma Hernández Paredes** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Petrolera** con número de Boleta: **2015320488**, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor **Dr. Fernando Alonso Martínez** y el **Dr. César Andrés Flores Sandoval** ceden los derechos del trabajo "**Síntesis, caracterización y evaluación de bipolímeros acrílicos como agentes desemulsionantes de aceite crudo**" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico: [zureyma96@hotmail.com](mailto:zureyma96@hotmail.com) , [falonso.esiqie@gmail.com](mailto:falonso.esiqie@gmail.com) y [caflores@imp.mx](mailto:caflores@imp.mx) Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A t e n t a m e n t e

  
Zureyma Hernández Paredes

Nombre y Firma  
De la estudiante

  
Dr. Fernando Alonso Martínez

Nombre y Firma  
Del director interno

  
Dr. César Andrés Flores Sandoval

Nombre y Firma  
del director externo







## Dedicatorias

A Dios

Agradezco a Dios por guiarme en mi vida y poder cumplir esta meta en compañía de mis seres queridos.

A mis padres

Jairo Hernández Félix y Olga Paredes Zambrano, por el amor que me tienen, por guiarme a lo largo de mi vida, por enseñarme los valores más valiosos e importantes para convertirme en la mujer soy, por enseñarme a luchar y alcanzar mis sueños a pesar de los días malos y a nunca rendirme, por el apoyo incondicional durante mi formación profesional, por eso y más padres míos...LOS AMO.

A mis hermanos Aldair y Zayra

Por el apoyo, el cariño y las palabras de aliento de seguir adelante cada día, porque este trabajo y en lo que me permite convertirme, es el esfuerzo de ustedes mis hermanos, de mis padres y mío...gracias mi querida familia... LOS AMO.

También le dedico este gran logro a mi sobrino Sebastián Aldair, por alegrar mis días y ser uno de los motores en mi vida para salir adelante, a mi cuñada Pamela Gallardo por darnos el regalo más hermoso de nuestras vidas junto a mi hermano.

A mis abuelos Adán Paredes y Elena Zambrano

Por las palabras llenas de enseñanza, que me motivaron a seguir adelante y cumplir con esta gran meta, por el apoyo a mi madre. Gracias, mamá Elena y papá Adán.

A mis tías y tíos Paula, Maricela, María del Carmen (QEPD), Fabiola, Virginia, Adán y César.

Por el apoyo y las palabras de aliento para que saliera adelante.



Tía carmelita, me quedó con la mejor enseñanza que nos pudiste dejar, seguir adelante pero siempre alegre, sonriéndole a la vida, siempre te recordare con mucho cariño.



## Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional por la oportunidad de pertenecer a esta gran casa de estudios desde mi educación media superior hasta el día de hoy y poder culminar con mi carrera profesional.

A mi alma mater la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas porque el pertenecer a esta institución me permitió tener las facilidades para poder adquirir los conocimientos y las habilidades para poder convertirme en un ingeniero químico petrolero.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por la oportunidad y recibir en esta institución para realizar una de mis prácticas profesionales y mi servicio social porque pude adquirir más conocimientos y pude desarrollar nuevas habilidades que estoy segura y me servirán mucho en mi profesión.

Al Dr. Fernando Alonso Martínez porque desde el momento en el que tome sus clases me motivo a que podía llegar a lograr lo que cada uno se propone como objetivo, por los conocimientos que compartía en sus clases y el apoyo que hasta el día de hoy he recibido de su parte, porque con su apoyo pude conocer al Dr. César Andrés y poder aplicar los polímeros en la industria petrolera y que el día de hoy sea mi asesor de este trabajo, agradezco todo el apoyo Dr.

Al Dr. César Andrés Flores Sandoval por permitirme pertenecer a su equipo de trabajo desde mi tercera práctica profesional y mi servicio social. Agradezco su apoyo y el que sea mi asesor para poder realizar y culminar este trabajo de tesis para poder obtener mi título profesional, y el poder adquirir conocimientos sobre los polímeros aplicados en la industria petrolera. Gracias.

A la M. en C. Jesica Valeria Fuentes Santiago por el apoyo desde el día que llegue al instituto, asesorándome en las actividades encomendadas, por compartir también sus conocimientos, pues había diversas cosas que no entendía, quiero agradecer de igual



forma el apoyo para realizar este trabajo de tesis porque ha sido una parte fundamental para poder lograrlo. Gracias.

Al M. en C. Edgar Benedicto Zamora Guerrero por el apoyo desde primer momento en el que llegue al instituto, apoyándome en el laboratorio sobre cómo debía realizar las actividades y compartiendo sus conocimientos y experiencia, asimismo agradezco mucho el apoyo que me brindo para realizar este trabajo de tesis.

Al Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno, al Dr. Enrique Cavada Maya, a la M. en C. Erika Gómez Buendía y a la M. en C. Citlally Janinne Vargas Martínez, por los conocimientos compartidos durante mi estancia en el instituto y el apoyo en el laboratorio.

A cada uno de los profesores de la ESIQIE por los conocimientos que me impartieron durante mi formación académica.

Al M. en C. Miguel Hesiquio Garduño, al Dr. José Antonio Domingo Muñoz Moya y al Ing. Gilberto Alonso Ramírez por aceptar ser parte de mis sinodales, por el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo, por sus observaciones y consejos para mejorarla. Gracias.



## Índice

## Página

Dedicatorias .....	9
Agradecimientos .....	11
Resumen.....	20
Introducción.....	23
1. Capítulo I. Antecedentes.....	29
1.1. EL PETRÓLEO Y SUS CARACTERÍSTICAS .....	31
1.1.1. Clasificación con base en la gravedad API .....	31
1.1.2. Clasificación con base en el contenido de azufre .....	34
1.1.3. Clasificación con base en el índice de acidez o número de acidez total (TAN) .....	34
1.1.4. Caracterización del petróleo.....	35
1.2. EMULSIONES EN EL ACEITE CRUDO.....	38
1.2.1. Agente emulsionante .....	39
1.2.2. Propiedades de la emulsión .....	40
1.2.3. Clasificación de las emulsiones.....	43
1.2.4. Ruptura de la emulsión.....	44
1.2.5. Agentes desemulsionantes.....	46
1.2.6. Clasificación de los tensoactivos .....	47
1.2.6.1. Tensoactivos aniónicos .....	47
1.2.6.2. Tensoactivos catiónicos .....	48
1.2.6.3. Tensoactivos anfóteros .....	48
1.2.6.4. Tensoactivos no iónicos .....	49
1.2.6.5. Surfactantes poliméricos .....	49
1.3. TRATAMIENTOS PARA EL DESHIDRATADO DE PETRÓLEO .....	50
1.3.1. Tratamiento térmico.....	50
1.3.2. Tratamiento eléctrico.....	51



1.3.3. Tratamiento mecánico.....	52
1.3.4. Tratamiento químico .....	53
1.4. AGENTES DESEMULSIONANTES EN LA INDUSTRIA PETROLERA .....	55
1.5. TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN .....	56
1.5.1. Polimerización en masa o bloque.....	56
1.5.2. Polimerización en solución .....	58
1.5.3. Polimerización por dispersión.....	59
1.5.4. Polimerización en precipitación .....	60
1.5.5. Polimerización en suspensión .....	60
1.5.6. Polimerización en emulsión.....	61
1.5.6.1. Procesos de polimerización en emulsión.....	65
1.5.6.1.1. Proceso de polimerización en emulsión por lotes.....	65
1.5.6.1.2. Proceso de polimerización en emulsión semicontinuo .....	66
1.5.6.1.3. Proceso de polimerización en emulsión continuo.....	66
2. Capítulo II. Metodología Experimental .....	67
2.1. SÍNTESIS DE BIPOLÍMEROS ACRÍLICOS ALEATORIOS A-E.....	69
2.2. CARACTERIZACIÓN DE BIPOLÍMEROS ACRÍLICOS A-E .....	74
2.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	74
2.2.3. Cromatografía de exclusión de tamaños (CET) .....	75
2.2.2. Análisis termogravimétrico TGA .....	76
2.3. PRUEBA DE SOLUBILIDAD DE LOS BIPOLÍMEROS ACRÍLICOS .....	77
2.4. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE LOS BIPOLÍMEROS ACRÍLICOS .....	78
2.5. CARACTERIZACIÓN DE ACEITE CRUDO .....	79
2.5.1. Gravedad API.....	79
2.5.2. Contenido de sal .....	80
2.5.3. Agua por destilación.....	80
2.5.4. Agua y sedimento .....	81
2.5.5. Temperatura de escurrimiento .....	82
2.5.6. Insolubles en n-heptano.....	82
2.5.7. Análisis SARA .....	83



2.5.8. Osmometría de presión de vapor .....	84
2.6. PREPARACIÓN DE LA EMULSIÓN SINTÉTICA AGUA/ACEITE CRUDO (W/O) PARA LA EVALUACIÓN DE LOS AGENTES DESEMULSIONANTES .....	86
2.7. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE BIPOLÍMEROS ACRÍLICOS COMO AGENTES DESEMULSIONANTES.....	87
3. Capítulo III. Resultados y discusión. ....	91
3.1. CARACTERIZACIÓN DE BIPOLÍMEROS ACRÍLICOS ALEATORIOS A-E.....	93
3.1.1. Resultados de análisis IR del bipolímero acrílico A-E .....	93
3.1.2. Resultado de análisis de cromatografía de exclusión de tamaño (CET) ..	94
3.1.3. Resultado de análisis termogravimétrico (TGA) .....	95
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE CRUDO .....	97
3.2.1. Análisis fisicoquímicos del aceite crudo ACA .....	97
3.2.2. Análisis SARA del aceite crudo ACA.....	97
3.2.3. Osmometría de presión de vapor .....	98
3.3. EVALUACIÓN DE LOS BIPOLÍMEROS ACRÍLICOS COMO AGENTES DESEMULSIONANTES ...	99
3.3.1. Evaluación del desempeño de agentes desemulsionantes en el aceite crudo ACA a 80 °C y una dosificación de 1500 ppm .....	99
3.3.2. Evaluación del desempeño de agentes desemulsionantes en el aceite crudo ACA a 80 °C y una dosificación de 1000 ppm .....	102
3.3.3. Evaluación del desempeño de agentes desemulsionantes en el aceite crudo ACA a 80 °C y una dosificación de 500 ppm .....	105
3.3.4. Evaluación del desempeño desemulsionantes de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA a 60 °C y 1500 ppm .....	109
3.3.5. Evaluación del desempeño desemulsionantes de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA a 60 °C y 1000 ppm .....	112
3.3.6. Evaluación del desempeño desemulsionantes de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA a 60 °C y 500 ppm .....	115
Conclusiones.....	120
Bibliografía .....	123



Anexos .....	130
Anexo I. Lista de material y equipo de laboratorio .....	130
Anexo II. Sustancias Químicas .....	132



## Índice de figuras

	Página
Figura 1.1. Producción de petróleo en México <sup>1</sup> .....	33
Figura 1.2. Micrografía de una emulsión agua-en-petróleo (W/O) .....	39
Figura 1.3. Tipos de emulsiones .....	44
Figura 1.4. Proceso de ruptura de la emulsión.....	46
Figura 1.5. Estructura molecular de un tensoactivo o surfactante.....	47
Figura 1.6. Equipo de deshidratación electrostática de aceite crudo .....	52
Figura 1.7. Esquema de tanque "Gun Barrel" .....	53
Figura 1.8. Esquema del sistema de polimerización .....	62
Figura 1.9. Gráfica de la conversión vs tiempo de las etapas de la polimerización en emulsión .....	64
Figura 2.1. Sistema de polimerización en emulsión semicontinuo .....	70
Figura 2.2. Equipo utilizado para la caracterización por FT-IR de los bpolímeros acrílicos .....	75
Figura 2.3. Cromatógrafo utilizado para el análisis CET de los bpolímeros acrílicos ..	76
Figura 2.4. Equipo utilizado para el análisis de TGA.....	77
Figura 2.5. Prueba de solubilidad de bpolímero acrílicos en xileno.....	78
Figura 2.6. Equipo utilizado para el análisis SARA por HLCP.....	84
Figura 2.7. Osmómetro de presión de vapor utilizado para el análisis del aceite crudo ACA .....	85
Figura 2.8. Condiciones para evaluación de nuevos agentes desemulsionantes .....	88
Figura 3.1. Estructura modelo del bpolímero acrílico A-E .....	93
Figura 3.2. Termograma de los bpolímeros acrílicos A-E.....	96
Figura 3.3. Evaluación del desempeño desemulsionante de los bpolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA de (20.2 °API) a 80 °C y 1500 ppm .....	101
Figura 3.4. Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante de los bpolímeros A-E-1, A-E-2, A-E-3 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 80 °C y 1500 ppm .....	102



Figura 3.5. Evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 80 °C y 1000 ppm .....	104
Figura 3.6. Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros A-E-1 y A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 80 °C y 1000 ppm .....	105
Figura 3.7. Evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 80 °C y 500 ppm .....	107
Figura 3.8. Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante del bipolímero A-E-1, A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 80 °C y 500 ppm .....	108
Figura 3.9. Evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 60 °C y 1500 ppm .....	110
Figura 3.10. Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros A-E-1 y A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 60 °C y 1500 ppm .....	111
Figura 3.11. Evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 60 °C y 1000 ppm .....	113
Figura 3.12. Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímero A-E-1, A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 60 °C y 1000 ppm .....	114
Figura 3.13. Evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 60 °C y 500 ppm .....	116
Figura 3.14. Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante del bipolímero A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 60 °C y 500 ppm.....	118
Figura 3.15. Botellas y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño sin desemulsionante, botella 1 a 80°C y botella 2 a 60°C .....	119



## Índice de tablas

### Página

Tabla 1.1. Clasificación del petróleo por su gravedad API .....	32
Tabla 1.2. Petróleos mexicanos de exportación más comunes .....	32
Tabla 1.3. Contenido de azufre en petróleos mexicanos de exportación .....	34
Tabla 1.4. Métodos ASTM utilizados para la caracterización del aceite crudo.....	36
Tabla 2.1. Formulación para la obtención de los bipolímeros acrílicos A-E .....	71
Tabla 2.2. Relación en peso de los nuevos agentes desemulsionantes (bipolímeros acrílicos A-E) .....	74
Tabla 3.1. Frecuencias características del bipolímero acrílico A-E-2.....	94
Tabla 3.2. Masa molecular promedio en número e índices de polidispersidad de los bipolímeros .....	95
Tabla 3.3. Análisis fisicoquímicos de aceite crudo ACA.....	97
Tabla 3.4. Análisis SARA (%p) de aceite crudo pesado ACA .....	98
Tabla 3.5. Masas moleculares de la fracción SARA .....	98
Tabla A.I.1. Material y equipo de laboratorio.....	130
Tabla A.I.2. Material y equipo utilizado para evaluación de los bipolímeros.....	131
Tabla A.II.1. Reactivos.....	132



## Resumen

La producción de aceite crudo con alto contenido de agua ya sea libre o emulsionada ha sido uno de los principales problemas con el que la industria petrolera se enfrenta, debido a las afectaciones provocadas a la calidad del aceite crudo para su exportación y procesamiento, así como los daños producidos a la infraestructura. Es por eso, que se han aplicado diversos métodos para el deshidratado del petróleo entre los cuales se encuentran los tratamientos térmico, eléctrico, mecánico, químico o la combinación de estos con la finalidad de obtener un proceso óptimo, capaz de separar el agua emulsionada la cuál es más difícil eliminarla.

Por esta razón, en este trabajo de tesis se desarrollaron cuatro bipolímeros acrílicos para su aplicación como agentes desemulsionantes (agentes químicos) con la finalidad de lograr la remoción total del agua emulsionada en aceite crudo pesado.

Los bipolímeros se sintetizaron por polimerización en emulsión con relaciones en peso igual a 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40 de los monómeros A (de carácter hidrofílico) y E (de carácter lipofílico) identificándolos como A-E-1, A-E-2, A-E-3 y A-E-4. Además, se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), cromatografía de exclusión de tamaños (CET) y termogravimetría (TGA).

Determinando la obtención de los bipolímeros acrílicos a partir de la polimerización total de los monómeros, los biopolímeros A-E-1, A-E-2, A-E-3 y A-E-4 presentaron masas moleculares promedio en número de 20 890, 22 380, 23 930 y 25 405  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e índices de polidispersidad igual a 1.75, 1.49, 1.31 y 1.16. Finalmente, se obtuvo que la temperatura de degradación de los bipolímeros comienza a partir de los 283 °C.

Para realizar la evaluación de los bipolímeros acrílicos como agentes desemulsionantes se utilizó un aceite crudo, el cual fue etiquetado como aceite crudo ACA, debido a la influencia directa de sus propiedades con la estabilidad de las emulsiones se caracterizó para la obtención de su gravedad API, contenido de sal, contenido de parafina, agua por



destilación, agua y sedimentos, temperatura de escurrimiento, insolubles en *n*-heptano, análisis SARA y osmometría de presión de vapor.

Con los resultados obtenidos se determinó que la gravedad API del aceite crudo dio de 20.2 °API, correspondiente a un aceite crudo pesado, contenido de sal  $>430.00 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $>151.00 \text{ lb}$  por 1000 bbl), contenido de parafina 0.85 %p, agua por destilación 0.0 %v, agua y sedimentos 0.1 %v, temperatura de escurrimiento -18 °C e insolubles en *n*-heptano 12.70 %p. De acuerdo con el análisis SARA el 17.98, 17.13, 50.07 y 14.72 %p, corresponden a cada una de las fracciones Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, determinando a partir de éstas el índice de inestabilidad coloidal de 0.4865, lo que permitió deducir que el aceite crudo pesado estaba estable y en efecto la ruptura de la emulsión sería difícil. Los resultados obtenidos por osmometría de presión de vapor de las fracciones SARA fueron 388.2, 437.0, 853.2 y 4467.2  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Se realizaron pruebas de solubilidad con diversos solventes orgánicos, determinando al xileno como el solvente capaz de solubilizar a los bipolímeros; subsecuentemente, se prepararon las soluciones de los cuatro bipolímeros acrílicos a una concentración del 5 %p.

De acuerdo con los resultados referentes al agua por destilación, así como a los del agua y sedimentos, el aceite crudo ACA no contenía agua, por lo tanto, para la evaluación de los bipolímeros acrílicos, se formuló una emulsión sintética al 21 %v de agua destilada.

La evaluación de los bipolímeros acrílicos como agentes desemulsionantes para el deshidratado de petróleo pesado se llevó a cabo a las concentraciones de 1500, 1000 y 500 ppm, mediante prueba de botella bajo condiciones dinámicas a 60 y 80 °C. La eficiencia de los nuevos agentes desemulsionantes se comparó con un líquido iónico utilizado a nivel laboratorio y una formulación comercial base poliéteres, siendo la última de amplio uso en la industria petrolera.

Se comprobó que el bipolímero acrílico A-E-1 presenta el mejor desempeño como agente desemulsionante a 1500 ppm y 80 °C, se alcanzó la misma eficiencia de remoción al



disminuir la temperatura a 60 °C, sin embargo, requirió más tiempo en lograr la remoción total del agua debido a la depreciación de su velocidad de coalescencia. El bpolímero A-E-2 por su parte, presento mejor eficiencia que el bpolímero A-E-1 a menor concentración (1000 y 500 ppm) a 80 y 60 °C a menor velocidad de coalescencia en comparación con la evaluación a 1500 ppm y 80 °C. Por último, los bpolímeros A-E-3 y A-E-4 presentan menor eficiencia.

Se concluye que la masa molecular afecta la eficiencia de los bpolímeros, siendo los bpolímeros A-E-1 y A-E-2 con menor masa molecular promedio en número los que presentaron mejor eficiencia que los bpolímeros A-E-3 y A-E-4 con mayor masa molecular promedio en número. Confirmando que los bpolímeros presentan mejor eficiencia a la concentración de 1500 ppm y a temperatura de 80°C.

Para finalizar, los bpolímero acrílicos inducen la ruptura de la emulsión, promueven la coalescencia de las gotas y remueven el agua emulsionada con excelente clarificación, por lo que se determinó que los bpolímeros acrílicos son moléculas trifuncionales.



## Introducción

La mayor parte de la producción de aceite crudo en el país es aceite crudo pesado, por lo que la presencia de sólidos y elevadas cantidades de agua ya sea agua libre o emulsionada, representa una gran problemática debido a que disminuyen la calidad del aceite crudo y el precio para su exportación, además de que induce daños a la infraestructura y equipos para su procesamiento.

Para eliminar el agua presente en el aceite crudo, se han implementado diversas tecnologías, como tratamientos térmicos, químicos, eléctricos, mecánicos y su combinación. Su aplicación depende de la forma en la que se encuentra el agua y las características del aceite crudo; sin embargo, cuando se trata de agua emulsionada lo conveniente es incorporar agentes químicos (agentes desemulsionantes), que hacen más eficiente el deshidratado de petróleo.

Actualmente en el mercado se han desarrollado diversos agentes químicos como resinas, glicoles, ésteres, etcétera. No obstante, algunos de ellos presentan algunas carencias que impiden un buen proceso de deshidratado, por lo que es necesario desarrollar nuevos agentes desemulsionantes con las características apropiadas para lograr el rompimiento de la emulsión a condiciones óptimas y, así, lograr un comportamiento eficiente como agentes deshidratantes.

El presente trabajo de tesis está conformado por tres capítulos, en los cuales se sustentan las bases para el desarrollo y la implementación de los bpolímeros acrílicos como agentes desemulsionantes de aceite crudo.

En el capítulo I se muestra una revisión teórica sobre las características principales del aceite crudo, la presencia del agua en aceite crudo, la formación de emulsión, agentes emulsionantes, los tratamientos usados para el deshidratado y la forma de obtención de agentes desemulsionantes (bpolímeros acrílicos).



El capítulo II describe la metodología implementada para la síntesis de los bipolímeros acrílicos (agentes desemulsionantes), su caracterización, caracterización del aceite crudo pesado y la evaluación de los bipolímeros acrílicos para determinar su eficiencia deshidratante en aceite crudo pesado.

El capítulo III detalla los resultados de la caracterización de los bipolímeros acrílicos, del aceite crudo, así como su comportamiento al evaluarlos como agentes deshidratantes.

Finalmente, en el apartado de conclusiones se determina la formulación y las condiciones óptimas para el deshidratado del aceite crudo empleado en este trabajo de tesis.



## Fundamentación

La producción de aceite crudo en México se compone por aceite crudo súper ligero, ligero, pesado y extra pesado, siendo su mayoría del tipo pesado y extra pesado.<sup>[1-5]</sup> La presencia de grandes cantidades de agua y sales es indeseable en las corrientes de aceite crudo debido a las problemáticas que provocan, como el incremento de costos de bombeo desde la extracción del aceite crudo hasta su refinación, la inducción de corrosión y, en consecuencia, la formación de incrustaciones en tuberías y equipos a causa de la disociación de las sales disueltas en el agua, y la desactivación de catalizadores en la etapa de refinación.<sup>[6,7]</sup>

El aceite crudo debe cumplir con requerimientos importantes para poder recibirlo en las refinerías, así como con ciertas especificaciones para poder exportarlo; no obstante, la presencia de agua provoca que su calidad y su precio se vea afectado.<sup>[8]</sup> Por esta razón, la deshidratación del petróleo es sumamente importante para la eliminación del agua emulsionada y, en consecuencia, de las sales presentes en el aceite crudo.

El agua se encuentra en el aceite crudo como agua libre o como agua emulsionada. El agua libre se puede remover fácilmente por acción de la gravedad, mientras que la remoción del agua emulsionada requiere el uso de otros métodos. En este sentido, existen diferentes tratamientos entre los cuales se encuentran: térmicos, eléctricos, químicos y mecánicos, así como la combinación de éstos. Su aplicación dependerá principalmente de la disponibilidad de recursos. <sup>[9,10]</sup>

La deshidratación de aceite crudo por tratamiento químico ha sido uno de los más utilizados en la industria petrolera.<sup>[10-12]</sup> De los agentes desemulsionantes más empleados a nivel industrial se encuentran productos a base de aminas, poliéteres, alcoholes, alcoholes polihídricos, ésteres, sulfonatos, etcétera.<sup>[7,13,14]</sup> Sin embargo, algunos de ellos poseen ciertas desventajas; por ejemplo, los etoxilados poseen eficiencia limitada al ser evaluados en emulsiones aceite-en-agua (O/W) si el tamaño promedio de las gotas de aceite es menor de 2  $\mu\text{m}$ .<sup>[15]</sup> En el caso de los ésteres, el



asentamiento de las gotas de agua es lento; mientras que los sulfonatos pueden precipitar sulfuros de hierro en el agua separada.<sup>[13]</sup>

Por esta razón, se propone aplicar como agentes deshidratantes nuevos bipolímeros acrílicos, ya que se ha reportado que tienen buena eficiencia desemulsionante, buena clarificación, son capaces de desestabilizar emulsiones del tipo agua-en-aceite (W/O) y aceite-en-agua (O/W), y presentan buena resistencia a los cambios extremos de pH aplicados en el pozo, evitando la degradación de éste.<sup>[11,16-18]</sup>



## Objetivos

### Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar bipolímeros acrílicos aleatorios como agentes desemulsionantes de aceite crudo pesado.

### Objetivos particulares

- Sintetizar nuevos bipolímeros acrílicos que sirvan como productos para el deshidratado de petróleo mediante polimerización en emulsión
- Caracterizar los nuevos bipolímeros acrílicos mediante técnicas como espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), cromatografía de exclusión de tamaños (CET) y termogravimetría (TGA)
- Caracterizar el petróleo que será utilizado para evaluación de los nuevos bipolímeros acrílicos por análisis fisicoquímicos y análisis SARA
- Evaluar el desempeño como agentes desemulsionantes de los bipolímeros acrílicos mediante prueba de botella bajo condiciones dinámicas, utilizando diferentes concentraciones y temperaturas.

### Hipótesis

Los bipolímeros acrílicos aleatorios tendrán la capacidad de ser buenos agentes desemulsionantes para el deshidratado de petróleo comparados con productos comerciales, debido a la variación de sus masas moleculares



# Capítulo I.

## *Antecedentes*



"Plantear nuevas preguntas, nuevas posibilidades, considerar los viejos problemas desde un nuevo ángulo, requiere imaginación creativa y marca un avance real en la ciencia" – Albert Einstein





## 1.1. El petróleo y sus características

La palabra petróleo deriva de los términos en latín *petra* y *oleum*, que en conjunto significan "aceite de roca". Éste se refiere a los hidrocarburos que se producen ampliamente en las rocas sedimentarias y está conformado principalmente por átomos de carbono e hidrógeno y, en menores concentraciones, por compuestos orgánicos heteroatómicos (oxígeno, azufre, nitrógeno), compuestos organometálicos (vanadio, níquel), lodos, sedimentos y agua.

Las cantidades aproximadas de cada elemento que constituyen los aceites crudos son: carbono 83-87 %p, hidrógeno 10-14 %p, azufre 0.05-6 %p, nitrógeno 0.1-0.2 %p, oxígeno 0.05-2.0 %p, níquel menor a 120 ppm, vanadio menor a 1200 ppm y sales en partes por millón de concentración. La variación de su composición, las cuales suelen ser el resultado de la localización de los yacimientos, su antigüedad y las condiciones en las que se encuentran modifica las propiedades de cada aceite crudo. La calidad de los aceites crudos dependerá de su composición. [20,21]

El petróleo se clasifica de acuerdo con las características que posee, permitiendo así definir la forma en la que se transportará y las condiciones adecuadas para procesarlo; así como identificar qué fracciones, gases, naftas, gasóleos y residuos se obtendrán en mayor o menor proporción. A continuación, se mencionan las clasificaciones más relevantes del petróleo.

### 1.1.1. Clasificación con base en la gravedad API

Esta clasificación se expresa en grados API, medida establecida por la American Petroleum Institute, y clasifica a los aceites crudos con base en qué tan ligeros o pesados son (a menor °API serán más pesados y viceversa). En la Tabla 1.1. se puede ver la clasificación de los aceites crudos con respecto a su gravedad API.

La gravedad API de la mayoría de los aceites crudos a nivel mundial va de menor a los 10 °API hasta los 50 °API o más. Este valor se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad (1.1)$$

Donde SG es la gravedad específica, la cual se define como la relación de la densidad del aceite crudo con la densidad del agua a una temperatura de 15.5 °C (60 °F). [22]

**Tabla 1.1.** Clasificación del petróleo por su gravedad API

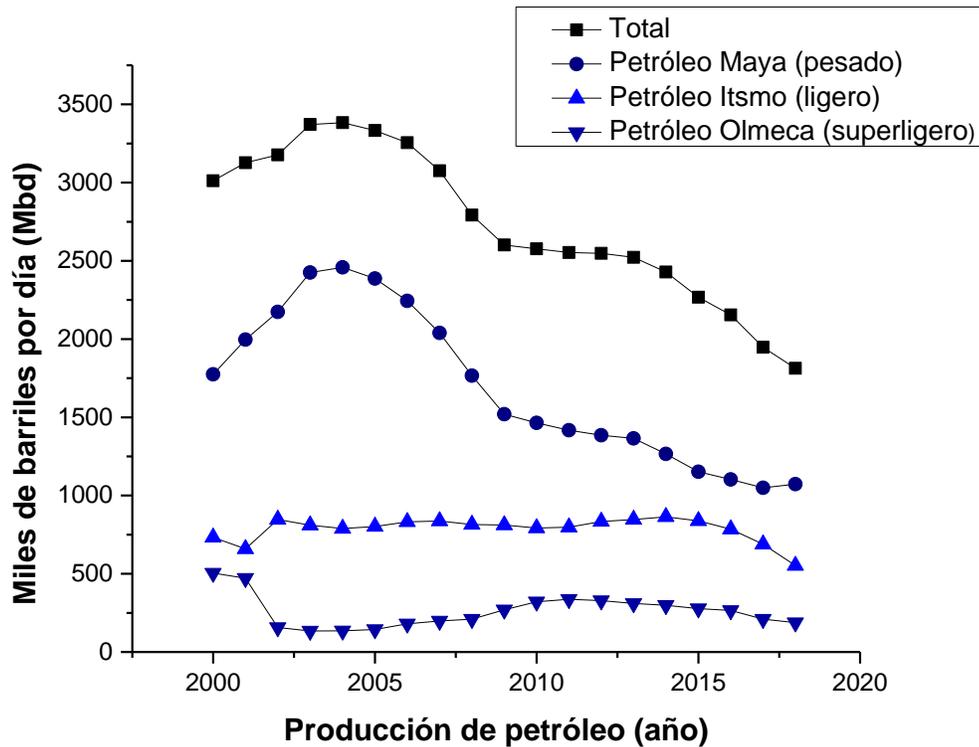
Petróleo	Gravedad API
Extra pesado	≤10.0
Pesado	10.1 – 22.3
Medio	22.4 – 31.1
Ligero	31.2 – 39.0
Extra ligero o superligero	≥39

México cuenta con aceites crudos pesados, ligeros y superligeros, [5,19] los cuales pueden verse en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Petróleos mexicanos de exportación más comunes [1-4]

Petróleo mexicano	Gravedad API
Altamira ( <b>pesado</b> )	15.0 – 16.5
Maya ( <b>pesado</b> )	21.0 – 22.0
Istmo ( <b>ligero</b> )	32.0 – 33.0
Olmeca ( <b>superligero</b> )	38.0 – 39.0

La producción total de petróleo ha ido disminuyendo con el paso de los años; sin embargo, el volumen extraído de aceite crudo pesado es mayor comparado con el de petróleo ligero y súper ligero, como se observa en la Figura 1.1.



**Figura 1.1.** Producción de petróleo en México [5,19]

Esta clasificación considera las cantidades de asfaltenos, naftenos, compuestos aromáticos y parafínicos que conforman a los petróleos, cuya variación modifica las propiedades y los productos que se obtienen de cada aceite crudo.

- **Petróleos parafínicos.** Contienen altas cantidades de hidrocarburos y bajas cantidades de asfaltenos, sus densidades son bajas (aproximadamente  $0.85 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) y se obtienen naftas y aceites lubricantes al refinarlos
- **Petróleos nafténicos.** Tienen cantidades elevadas de componentes nafténicos, pequeñas cantidades de hidrocarburos parafínicos y altos contenidos de asfaltenos, además de que son muy viscosos.
- **Petróleos aromáticos.** Contienen cantidades elevadas de compuestos aromáticos y asfaltenos.
- **Petróleos mixtos.** Son mezclas de hidrocarburos parafínicos, componentes nafténicos y aromáticos.

### 1.1.2. Clasificación con base en el contenido de azufre

El contenido de azufre es un factor importante para controlar debido a que, durante la transformación, éste daña los equipos. La cantidad de este heteroátomo dependerá de su origen, comercialmente se manejan los siguientes porcentajes. [23]

- **Petróleos dulces.** Menos del 0.5 %p de azufre
- **Petróleos intermedios.** Entre 0.5 y 2.5 %p de azufre
- **Petróleos amargos.** Más del 2.5 %p de azufre

En la Tabla 1.3. se observa el contenido de azufre presente en los tipos de petróleos mexicanos. [1-4]

**Tabla 1.3.** Contenido de azufre en petróleos mexicanos de exportación

Petróleo mexicano	Contenido de azufre (%p)	Clasificación
Altamira	5.5-6.0	Amargo
Maya	3.4	Amargo
Istmo	1.8	Intermedio
Olmeca	0.73-0.95	Intermedio

### 1.1.3. Clasificación con base en el índice de acidez o número de acidez total (TAN)

Es la cantidad total de ácidos orgánicos (nafténicos) contenidos en el aceite crudo, los cuales representan un problema debido a que ocasionan corrosión en tuberías usadas en su transporte, así como en los equipos para su refinado.

El número de acidez total es la cantidad utilizada de hidróxido de potasio, expresada en miligramo, para neutralizar los ácidos en un gramo de muestra de aceite crudo.

- **Petróleos no ácidos.** Menor o igual a 0.5 mg KOH/g
- **Petróleos ácidos.** Mayor a 0.5 mg KOH/g



#### **1.1.4. Caracterización del petróleo**

La caracterización de aceite crudo permite conocer sus propiedades fisicoquímicas, a partir de las cuales es posible determinar los tratamientos necesarios para mejorar la calidad del aceite. Al llevar a cabo dichos tratamientos, es posible cumplir con las especificaciones para su exportación, transporte y refinación, así como definir los procesos y condiciones de operación para la obtención de los productos finales.

A continuación, en la Tabla 1.4. se describen algunos de los métodos ASTM utilizados para determinar las características del aceite crudo.

**Tabla 1.4.** Métodos ASTM utilizados para la caracterización del aceite crudo [24-34]

Propiedad	Método	Descripción
Agua y sedimentos	ASTM D4006-16e1 ASTM D4007-11(16) ASTM D4377-00(11)	El método ASTM D4006 permite determinar el contenido de agua en el aceite crudo por destilación, mientras que el método ASTM D4007 separa el contenido de agua y sedimentos en el aceite crudo en presencia de un solvente y un agente emulsionante mediante centrifugación (movimiento de rotación). Finalmente, el método ASTM D4377 determina la cantidad de agua mediante la aplicación de titulación potenciométrica de Karl Fisher.
Viscosidad	ASTM D445-19 a	El método ASTM D455 determina la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos, midiendo el tiempo que tarda en fluir el volumen de la muestra que pasa en un viscosímetro capilar por efecto de la gravedad a una temperatura determinada.
Densidad (Gravedad API)	ASTM D1298-12b (17)	La densidad, densidad relativa o gravedad API se determina por el método ASTM D1298, el cual consiste en sumergir un densímetro en la muestra a analizar. Finalmente, los resultados se correlacionan a la temperatura estándar de 15 °C o 60 °F por tablas y cálculos.
Contenido de sales	ASTM D3230-19 ASTM D6470-99(20)	El método ASTM D3230 es una técnica electrométrica que permite determinar el contenido de sales presentes en el aceite crudo. En una muestra de aceite se mide la conductividad resultante debido a la presencia de sales de sodio, magnesio y calcio. De igual forma, el método ASTM D 6470 permite determinar el contenido de sales; sin embargo, se trata de un método potenciométrico.

**Tabla 1.4.** Métodos ASTM utilizados para la caracterización del aceite crudo [24-34]

(continuación...)

Propiedad	Método	Descripción
Punto de congelación o de vertido	ASTM D5853-17a	El método se basa específicamente en la determinación de las temperaturas a las que el aceite crudo tiene la capacidad de fluir, que pueden ser tan bajas como -36 °C.
Presión de vapor	ASTM D6377-20	Es utilizado para determinar la presión de vapor del aceite crudo usando el método de expansión, en el cual mide la presión de vapor del petróleo en el vacío, generada en atmósferas no saturadas por instrumentos automáticos generadores de presión de vapor.
Contenido de metales	ASTM D5708-15(20) e1 ASTM D5863-00a (16)	El método ASTM D5708 determina el contenido de níquel, vanadio y hierro en aceites crudos por espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. Se basa en dos métodos según como se presente la muestra: el primero es cuando la muestra se encuentra en disolución con un solvente orgánico, y el segundo cuando la muestra se descompone en un medio ácido. El método ASTM D5863 determina el contenido de níquel, vanadio, hierro y sodio presente en el aceite crudo mediante la aplicación de espectroscopia de absorción atómica por llama.
Azufre	ASTM D4294-16e1	Mediante la aplicación de espectrofluorimetría de rayos X por dispersión de energía es posible determinar el contenido de azufre presente en el aceite crudo.



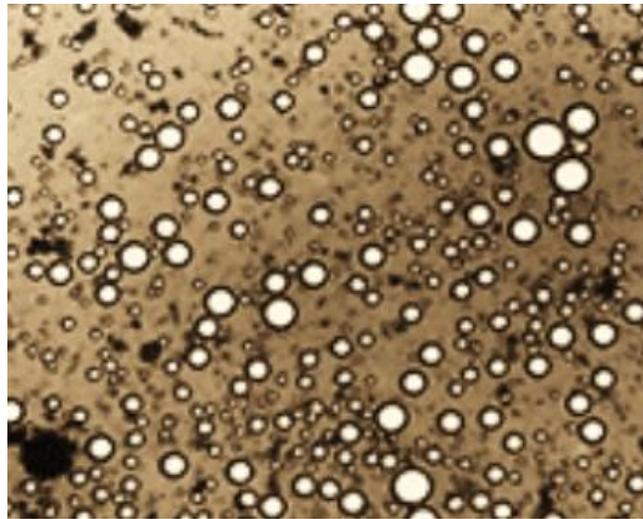
## 1.2. Emulsiones en el aceite crudo

La deshidratación del petróleo es el proceso mediante el cual se separa el agua presente en el aceite crudo. Este proceso es fundamental en la industria, ya que uno de los requerimientos para procesar el aceite crudo es que el contenido del agua sea menor o igual al 1 %v; mientras que para poder exportarlo es necesario que contenga 0.5 %v o menos de agua. <sup>[7,8]</sup> Por esta razón se han desarrollado y aplicado diversos tratamientos para su eliminación.

El agua presente en el aceite crudo es la que se genera durante la formación de éste en el yacimiento, así como la que se inyecta para estimular el pozo y poder extraerlo. Ésta se puede encontrar como agua libre, que es fácil de separar por acción de la gravedad, o emulsionada, la cual requiere de técnicas más complejas para separarla.

La formación de las emulsiones es el resultado del contacto entre el agua y el aceite, unido a la agitación provocada por bombas y accesorios como son válvulas y codos durante la recuperación, tratamiento, transporte y refinación del petróleo.

Una emulsión (Figura 1.2.) se define como la mezcla de dos líquidos inmiscibles, uno disperso en pequeñas gotas (fase dispersa) dentro del otro (fase continua), estabilizadas por un agente emulsionante.<sup>[7]</sup>



**Figura 1.2.** Micrografía de una emulsión agua-en-petróleo (W/O) <sup>[38]</sup>

En la industria petrolera se obtienen, principalmente, macro emulsiones del tipo W/O (por sus siglas en inglés Water/Oil, o bien, agua-en-aceite crudo) con diámetros de gotas (fase dispersa) de 0.1-100  $\mu\text{m}$ , las cuales son fuertemente estabilizadas por agentes emulsionantes como resinas, asfaltenos, sólidos finamente dispersos, químicos, etcétera.

Para llevarse a cabo la formación de una emulsión es indispensable que se cumpla con tres condiciones.<sup>[7]</sup>

- Dos líquidos inmiscibles
- Suficiente energía de agitación para poder dispersar una fase dentro de la otra
- Presencia de un agente emulsionante

### 1.2.1. Agente emulsionante

La estabilidad de las emulsiones depende principalmente de los componentes presentes en el aceite crudo que son capaces de rodear las gotas de agua dispersas y, así, evitar su coalescencia. Estos compuestos son generalmente conocidos como agentes emulsionantes y pueden ser de tres tipos:



**Surfactantes naturales.** Son compuestos presentes en el aceite crudo, tales como los asfaltenos, resinas, ácidos orgánicos solubles en el aceite, etcétera. Presentan atracción entre ellos dando como resultado la creación de una membrana alrededor de la gota de agua, la cual evita que las gotas se junten y por efecto de la gravedad se separen. <sup>[9,35]</sup>

**Sólidos finamente divididos.** La presencia de sólidos crea fuerzas de repulsión alrededor de la gota de agua, provocando estabilización termodinámica. Los sólidos pueden ser arena, lodos de perforación, fluidos para la estimulación del pozo, carbono, sílice de calcio, hierro, zinc, sulfato de aluminio, sulfuro de hierro, etcétera. Las partículas mojadas por el agua y el aceite se hinchan y se absorben en la interfase. <sup>[9,35]</sup>

**Químicos de producción.** Algunos de ellos son productos inhibidores de corrosión, limpiadores, agentes humectantes y surfactantes. <sup>[9]</sup>

### 1.2.2. Propiedades de la emulsión

Las propiedades que afectan la estabilidad de las emulsiones son las siguientes:

- **Tensión interfacial.** Es la fuerza que mantiene unidas las superficies de las fases aceite y agua. La presencia de agentes emulsionantes provoca que la emulsión sea más estable, ya que la interfase que se forma alrededor de las gotas de agua evita que coalescan y por ende se separen. Normalmente el aceite crudo se encuentra alrededor de  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , mientras que los asfaltenos y las resinas tienen valores de 25 y  $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . <sup>[9]</sup> Por el contrario, cuando no hay presencia de agentes emulsionantes en el aceite crudo la emulsión se vuelve inestable, por lo que la coalescencia y separación del agua será más fácil y rápida.
- **Temperatura.** El efecto de la temperatura sobre la emulsión es el de mayor importancia, ya que al aumentar su valor disminuye la viscosidad del aceite, la



tensión superficial y la rigidez de la película interfacial. Por lo tanto, facilita la separación del agua.

- **Viscosidad del aceite.** Al tener un aceite con alta viscosidad la difusión y colisión de las gotas disminuye, dando como resultado una emulsión más estable. Este fenómeno se puede contrarrestar al calentar la emulsión.
- **Tamaño de la gota.** La presencia de gotas de tamaño menor a 10  $\mu\text{m}$  induce mayor estabilidad en la emulsión. Al tener gotas de mayor tamaño, la emulsión se vuelve más inestable. [7,38]
- **Salinidad del agua emulsionada.** Tener alto contenido de sales en la fase acuosa ocasiona que la densidad de la fase dispersa aumente considerablemente, provocando que la diferencia de densidades entre ambas fases (acuosa y orgánica) sea mayor y, por ende, induce su separación. Por lo tanto, las emulsiones son más estables cuando el contenido de sal es menor. Del mismo modo la presencia de las sales aumenta la tensión interfacial lo que hace posible sea más fácil la separación. [1,7,35,36]
- **Relación del volumen de las fases.** Al incrementar el volumen de la fase dispersa aumenta el número de las gotas, así como su tamaño. Del mismo modo, disminuye la distancia entre una y otra, provocando la colisión de las gotas y, a su vez, disminuyendo la estabilidad de la emulsión.
- **pH.** La modificación del pH de la fase acuosa de las emulsiones influye directamente en la estabilidad de la emulsión, ya que la película interfacial está formada por asfaltenos, resinas, ácidos orgánicos, etcétera. Los compuestos



anteriores se ionizan a pH altos y, como resultado, cambian las propiedades de ésta, generando fuerzas de repulsión evitando la coalescencia de las gotas.<sup>[39]</sup>

Con un pH bajo (ácido) se producen emulsiones del tipo W/O en las cuales la película interfacial está formada por sólidos mojados por aceite; mientras que un pH alto (básico) produce emulsiones del tipo O/W y la película es mojada por el agua. El pH óptimo para mantener la estabilidad de las emulsiones sin agentes desemulsionantes dependerá de las características del aceite crudo. <sup>[17,36, 39]</sup>

- **Edad de la emulsión.** Entre mayor tiempo pase después de formarse la emulsión, ésta se volverá más estable (fenómeno conocido como envejecimiento). Como consecuencia la separación de las fases será más difícil, ya que la totalidad de los agentes emulsionantes migran a la interfase, provocando que ésta sea más dura y fuerte, por lo que es necesario colocar lo más cercano posible a pozo los equipos para el deshidratado del petróleo y evitar que la emulsión sea estable. <sup>[9,36]</sup>
  
- **Tipo de aceite crudo.** Dependiendo de las características del petróleo, los agentes emulsionantes que éste posea y sus cantidades serán diferentes y, por tanto, su estabilidad. En aceite crudo mixto o nafténico, las emulsiones son más estables por la presencia de asfaltenos, resinas, ceras, etcétera; además de que son más viscosos.<sup>[9]</sup>
  
- **Diferencia de densidades.** La emulsión es más estable si la diferencia de densidades entre la fase continua y fase dispersa es pequeña, y viceversa. Al someter el sistema a un incremento de temperatura, la diferencia de densidades entre las fases aumenta, provocando una aceleración de la coalescencia y una mayor velocidad de sedimentación. <sup>[7,35,36]</sup>

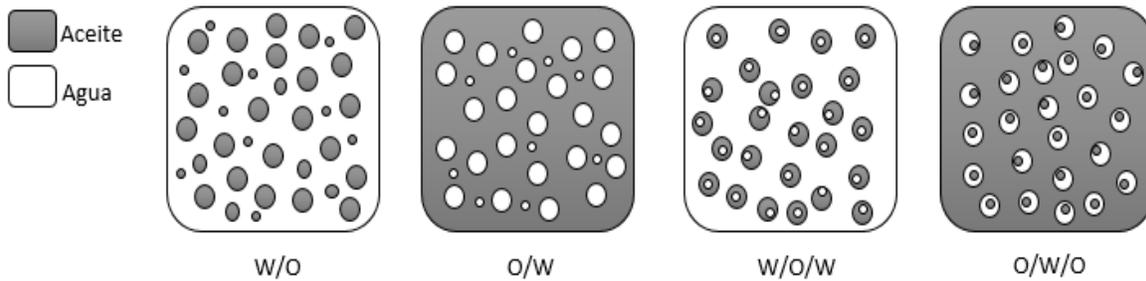


- **Presencia de cationes.** Los cationes de calcio y magnesio producen una compactación de la película absorbida, provocando la precipitación de sales en la interfase.
- **Propiedades reológicas interfaciales.** Al absorberse moléculas de surfactante en la interfase, se presentan fenómenos de estiramiento y dilatación que provocan gradientes de tensión. Éstos se oponen al estiramiento, permitiendo que ésta regrese a su estado inicial. En otras palabras, la interfase de la emulsión adquiere elasticidad, fenómeno que es conocido como efecto de Gibbs-Marangoni y que afecta la estabilidad de la emulsión. <sup>[37,38]</sup>

### 1.2.3. Clasificación de las emulsiones

Dependiendo de la naturaleza de la fase dispersa, las emulsiones pueden clasificarse de la siguiente manera (Figura 1.3.).

- **Emulsiones directas o normales.** También conocidas como emulsiones aceite-en-agua (O/W), son aquéllas en las que la fase dispersa es el aceite y la fase continua, el agua.
- **Emulsiones inversas.** También conocidas como emulsiones agua-en-aceite (W/O), son aquéllas en las que la fase dispersa es el agua y la fase continua, el aceite.
- **Emulsiones complejas o múltiples.** Pueden ser del tipo (aceite-en-agua)-aceite (O/W/O) o (agua-en-aceite)-agua (W/O/W). En la emulsión (O/W/O) se presenta una emulsión del tipo (O/W) dentro de la fase continua, aceite; mientras que en la emulsión (W/O/W) hay una emulsión (W/O) dentro de la fase continua (agua).



**Figura 1.3.** Tipos de emulsiones [7,35]

Las emulsiones también se pueden clasificar como emulsiones apretadas o sueltas (suaves). Las emulsiones apretadas son aquéllas en las que el tamaño de la fase dispersa es muy pequeña, por lo que son muy estables, además de que tienen mayor relación de superficie a volumen. Por lo contrario, en las emulsiones sueltas el tamaño de las gotas de la fase dispersa es mayor (son inestables) y la relación de superficie a volumen es menor.

En la industria petrolera las emulsiones que se presentan con mayor frecuencia son del tipo (W/O).<sup>[11]</sup>

#### 1.2.4. Ruptura de la emulsión

A lo largo del tiempo se han realizado diversos estudios sobre la ruptura de las emulsiones, y se ha observado que el proceso de ruptura consiste en tres etapas (ver Figura 1.4).

##### I. Acercamiento microscópico de las gotas

En esta etapa, la distancia entre las gotas de la fase dispersa disminuye ( $0.5-1 \mu\text{m}$ ) sin romper su barrera interfacial por efecto de agregación (floculación). Este fenómeno es ocasionado por las fuerzas que puedan presentarse en el sistema como la gravedad, fuerzas brownianas o gradientes de temperatura.<sup>[35]</sup>

El efecto de la floculación está gobernado por la **ley de Stokes**, la cual aplica cuando las gotas de agua son esféricas, indeformables y rígidas. A partir de la ecuación 1.2 se obtiene la velocidad de floculación de las gotas. La ley de **Hadamard** se aplica para estudiar el movimiento interno en las gotas y el efecto de la viscosidad de la fase interna (ecuación 1.3); mientras que **el movimiento Browniano** aplica cuando el diámetro de las gotas de la fase dispersa es menor a  $5 \mu\text{m}$ . [9,35,36]

$$V_s = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)gr^2}{9\eta_c} = f_s r^2 \quad (1.2)$$

$$V_H = V_s = \frac{\left(1 - \frac{\eta_c}{\eta_d}\right)}{\left(1 - \frac{2}{3} \frac{\eta_c}{\eta_d}\right)} \quad (1.3)$$

$V_s$  = Velocidad de sedimentación de Stokes ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\rho_1$  = Densidad del agua ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$\rho_2$  = Densidad del aceite ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$g$  = Gravedad ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$ )

$r$  = Radio de las gotas de agua dispersas en el aceite (cm)

$\eta_c$  = Viscosidad dinámica de la fase continua (cp)

$\eta_d$  = Viscosidad dinámica de la fase dispersa (cp)

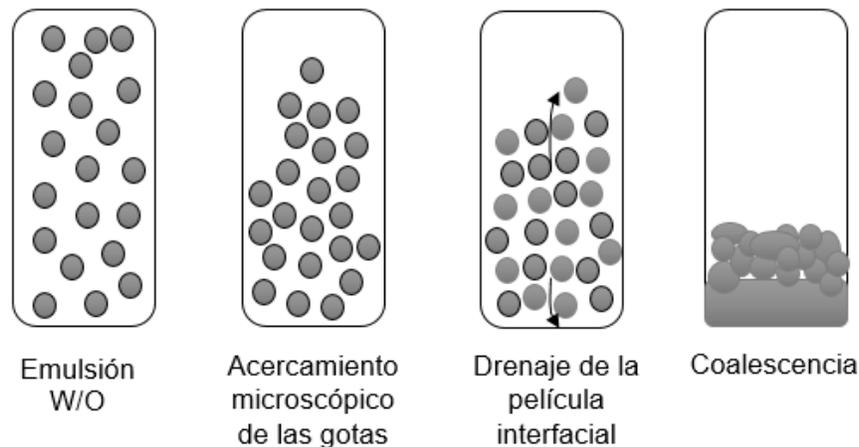
$f_s$  = Factor de Stokes ( $1\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )

## II. Drenaje de la película

Al finalizar la primera etapa las gotas comienzan a deformarse e inicia la formación de una intergota. De esta manera, la película formada se drena por los surfactantes absorbidos hasta formar una capa delgada de  $0.1 \mu\text{m}$  o menos entre las gotas.

### III. Coalescencia

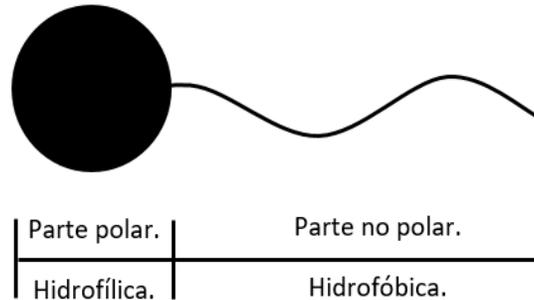
Es el proceso irreversible en el que la película delgada termina por romperse y las gotas de agua se fusionan para formar gotas de mayor tamaño. Si éste ocurre muy rápido se formarán dos fases correspondientes al agua y al aceite. Cuando se rompe la capa delgada entre las gotas, éstas pierden su área superficial inicial, así como la energía libre del sistema. Se considera la etapa más importante de la ruptura de las emulsiones, además de estar en función del tiempo.



**Figura 1.4.** Proceso de ruptura de la emulsión [9,35,36]

#### 1.2.5. Agentes desemulsionantes

También conocidos como agentes tensoactivos o surfactantes, son sustancias capaces de reducir la tensión superficial de la película que se encuentra entre las fases aceite y agua. Su principal característica es que las moléculas poseen una parte polar o hidrofílica (soluble en agua) y una parte apolar o lipofílica (soluble en el aceite) (Figura 1.5).



**Figura 1.5.** Estructura molecular de un tensoactivo o surfactante

En la parte no polar de los tensoactivos se tiene por lo general una cadena alifática (lineal, ramificada o cíclica). A pesar de que los hidrógenos son mayormente electronegativos, no forman polos de concentración de carga electrostática. En contraste, la parte polar debe estar cargada ya sea por un polo negativo o positivo. [40,41]

### 1.2.6. Clasificación de los tensoactivos

La clasificación de los agentes tensoactivos se basa en la naturaleza de la parte hidrofílica de la molécula, por lo que se clasifican en cuatro tipos los cuales se mencionan a continuación:

#### 1.2.6.1. Tensoactivos aniónicos

Son aquellos que en solución de pH básico se disocian y forman un anión (el cual se une a la parte hidrofóbica) y un catión. Tienen mayor solubilidad comparada con el resto de los tensoactivos.

No se pueden mezclar con los tensoactivos catiónicos ya que se neutralizan sus cargas, presentan buena estabilidad a la variación del pH y son sensibles al agua dura por la presencia de alto contenido de sales de sodio y de magnesio, las cuales neutralizan la carga y se precipitan en la solución. [40-42] Algunos agentes de esta categoría son: carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, etc.



Su principal aplicación es en las formulaciones de detergentes, y la producción de este tipo de tensoactivos representa el 55% a nivel mundial.<sup>[42]</sup>

#### 1.2.6.2. Tensoactivos catiónicos

Al igual que los tensoactivos aniónicos, se disocian formando un catión y un anión; dependiendo del pH de la solución. La parte hidrofóbica queda cargada por el grupo catiónico, son incompatibles con tensoactivos aniónicos debido a que neutralizan sus cargas, sin embargo, son compatibles con surfactantes no iónicos, los tensoactivos con una cadena hidrófoba son solubles en agua por el contrario cuando tiene dos o más cadenas es insoluble en esta y solo es capaz de dispersarse, pero son solubles en solventes orgánicos.<sup>[41,44]</sup>

Las sales de amina y amidazolina, amonios cuaternarios, óxidos de amina entre otros, pertenecen a este tipo de tensoactivos.

Se utilizan principalmente para la fabricación de lubricantes, suavizantes para el cuidado del cabello, biosidas, aditivos anticorrosivos, suavizantes de telas, entre otros, y su volumen de producción representa el 5% a nivel mundial.<sup>[45]</sup> Además, tienen propiedades bactericidas y se adhieren a sustratos cargados negativamente, las cuales son propiedades únicas y son más caros que los tensoactivos aniónicos.

#### 1.2.6.3. Tensoactivos anfóteros

Este tipo de tensoactivos poseen en la misma molécula dos cargas a la vez, una aniónico y la otra catiónica. Las propiedades de los tensoactivos anfóteros dependen del carácter del pH de la solución, en un pH ácido, la molécula del tensoactivo toma un carácter catiónico mientras que, en un pH alcalino, aniónico.<sup>[40,42]</sup> Cuando el pH de la solución se encuentre en el punto isoeléctrico, son realmente anfóteros, es decir que a un pH específico ambos grupos estarán presentes en la solución, por lo que las propiedades del tensoactivo se parecen a las de los tensoactivos no iónicos.<sup>[41]</sup>



Algunas de las propiedades que presentan es que no son sensibles al agua dura, por lo que son solubles en agua, químicamente son estables en pH ácido y alcalino, son compatibles con los demás tensoactivos entre otros.

Entre este tipo de tensoactivos se encuentran: aminoácidos propiónicos, amido-ácidos propiónicos y compuestos cuaternizados.

Son considerados tan caros como los tensoactivos catiónicos; por esta razón, su aplicación es limitada. Se utilizan como agentes de limpieza de alto pH en cosméticos, inhibidores de corrosión y espumantes.

#### 1.2.6.4. Tensoactivos no iónicos

Este tipo de surfactantes no se disocia en las soluciones acuosas, por lo que se pueden mezclar con los demás tensoactivos. Lo anterior permite realizar formulaciones complejas, ya que no son sensibles al agua dura (la presencia de electrolitos no influye en sus propiedades).

Dentro de los tensoactivos no iónicos se encuentran: alcoholes lineales etoxilados, alquil fenoles etoxilados, ésteres de ácidos grasos, derivados de aminas y amidas, copolímeros óxido de etileno-óxido de propileno, polialcoholes etoxilados, tioles (mercaptanos) etoxilados, entre otros.<sup>[44]</sup>

Son el segundo tipo de tensoactivos más utilizados, ocupando el 35% en el mercado mundial.<sup>[44]</sup> Sus principales aplicaciones son para detergentes, humectantes, emulsionantes y algunos espumantes.

#### 1.2.6.5. Surfactantes poliméricos

Se obtuvieron hace 20 años y consisten en la formulación de cadenas con características hidrofílicas o hidrofóbicas y pueden ser del tipo en bloque o injerto cuya principal aplicación es en el deshidratado de petróleo.<sup>[45]</sup>



La solubilidad de los tensoactivos poliméricos depende principalmente de las cadenas características, debido a esto pueden ser solubles en agua o en solventes orgánicos. La principal característica es que disminuyen la tensión interfacial entre las fases mientras mayor sea el tamaño de la cadena polimérica, además de ser buen demulsificador de emulsiones.

Entre los surfactantes poliméricos utilizados para el deshidratado del petróleo se encuentran resinas alquil-fenol formaldehído, copolímeros de óxido de polipropileno - óxido de polietileno, aminas alcoxiladas, resinas epoxi alcoxiladas y mezclas de ellas, entre otros.<sup>[6]</sup>

### **1.3. Tratamientos para el deshidratado de petróleo**

Existe una variedad de tratamientos para el deshidratado de petróleo, entre los que están los tratamientos térmicos, eléctricos, químicos y mecánicos. Es importante mencionar que se puede utilizar la combinación de dos o más tratamientos, no obstante, todo dependerá de las propiedades del petróleo y qué tan costoso sea.

#### **1.3.1. Tratamiento térmico**

El tratamiento térmico consiste en la implementación de calor a la emulsión W/O. Por efecto del incremento de temperatura, la viscosidad del aceite crudo disminuye, provocando la colisión entre las gotas de agua e induciendo su coalescencia y sedimentación (derivado de la gravedad). De igual forma, el calor desestabiliza los agentes emulsionantes presentes en el aceite crudo, tales como parafinas y asfaltenos.

Al calentar la emulsión se produce un aumento de la diferencia de densidades, sin embargo, es importante tener cuidado al determinar la temperatura de operación del equipo, especialmente cuando se trata de aceite crudo pesado, ya que a cierta temperatura la densidad del aceite y el agua serán la misma, evitando la separación.<sup>[7]</sup>

Una desventaja de este tratamiento es que por efecto del calor es posible perder las fracciones de los hidrocarburos ligeros, generando una disminución en el volumen inicial del aceite crudo. Esto da como resultado que el aceite crudo sea de menor calidad y como consecuencia su precio sea menor. El diseño del equipo debe ser adecuado ya que los gases que se liberan pueden generar turbulencia, evitando la coalescencia de las gotas de agua.<sup>[19]</sup>

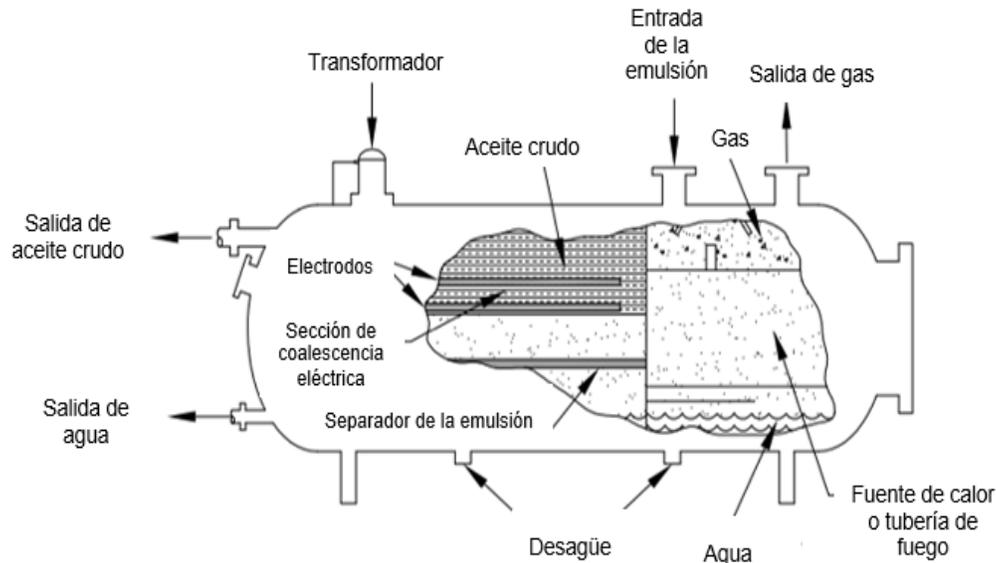
### 1.3.2. Tratamiento eléctrico

El tratamiento eléctrico se lleva a cabo aplicando un campo eléctrico a la emulsión. Ya que las moléculas de agua son polares, sus gotas vibran al electrificarse por la carga externa, provocando que la película de la interfase se desestabilice y, por consiguiente, se debilite, deformándola e induciendo la coalescencia de las gotas, así como la sedimentación y separación de las fases.

Dependiendo de la carga inducida a los electrodos, se producirán diferentes fenómenos. Por ejemplo, cuando se induce corriente continua las gotas de agua se acercan al electrodo y, por su acumulación, éstas coalescen en gotas más grandes hasta que se sedimentan. Por el contrario, cuando se induce corriente alterna la vibración de las gotas y su separación ocurren a mayor distancia de la posición de los electrodos.

Es importante mantener un buen control del voltaje inducido, ya que de ser un valor elevado puede provocar que las colisiones entre las gotas causen una emulsión más estable evitando la separación.

En la Figura 1.6. se observa el equipo de deshidratación electrostática, en el cual es importante mantener controlado el nivel del agua, ya que de alcanzar los electrodos se puede ocasionar un cortocircuito.



**Figura 1.6.** Equipo de deshidratación electrostática de aceite crudo [36]

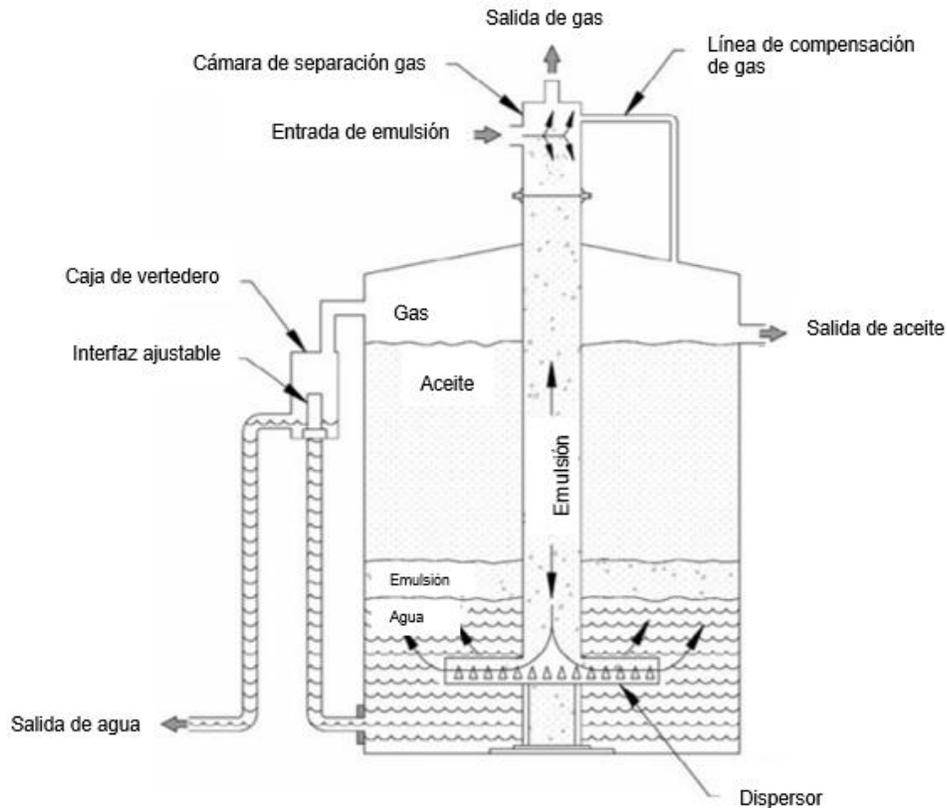
### 1.3.3. Tratamiento mecánico

El tratamiento mecánico se caracteriza por utilizar equipos de separación que se basan en el asentamiento gravitacional. Entre estos equipos se encuentran los tanques de lavado (FWKO por sus siglas en inglés Free-Water Knockouts), sedimentadores y tanques "gun barrels". [9,36]

Los FWKO se utilizan para la eliminación de agua libre presente en las corrientes de alimentación del aceite. En éstos el agua se asienta en el fondo del tanque en un periodo de tiempo de 3 a 10 min; sin embargo, su aplicación no permite la eliminación del agua emulsionada.

Por el contrario, los tanques de lavado o "gun barrels" (ver Figura 1.7.) son equipos que eliminan el agua libre y el agua emulsionada, y están constituidos por un tanque vertical que cuenta en su interior con un tubo por el cual entra la emulsión. A través de esta corriente, el gas se separa y la emulsión desciende hasta un distribuidor que se encarga de esparcir la emulsión en la parte inferior del tanque, el cual contiene agua. Debido a lo anterior, las gotas de la fase dispersa coalescen,

logrando la separación de ambas fases. La emulsión se posiciona en el tanque por encima del agua mientras que el aceite crudo separado queda sobre la emulsión.



**Figura 1.7.** Esquema de tanque "Gun Barrel" [36]

La eficiencia del equipo para la separación del agua en este equipo se ve afectada por las velocidades de alimentación, el exceso del gas, y el envejecimiento de la emulsión. Finalmente, cabe mencionar que la sedimentación requiere de 12 a 24 horas para lograr la separación. [7,9,36]

#### 1.3.4. Tratamiento químico

El tratamiento químico consiste en la aplicación de agentes desemulsionantes los cuales se adsorben en la película interfacial existente entre el agua y el aceite y reducen su tensión interfacial. El fenómeno anterior desestabiliza la interfase



inhibiendo la acción de los emulsionantes hasta provocar su ruptura, haciendo que las gotas de agua coalezcan, se asienten y, finalmente, se separen.

El agente químico se inyecta a la emulsión, se mezcla y desplaza a los agentes emulsionantes, inhibiendo su efecto de estabilización de la emulsión.

A continuación, se describen detalladamente las especificaciones necesarias para el tratamiento químico.<sup>[36]</sup>

**Atracción por la interfase aceite/agua.** El agente desemulsionante debe ser capaz de desplazarse a través del aceite crudo para así poder desplazar e inhibir el efecto de los agentes emulsionantes.

**Floculación.** Por acción del agente desemulsionante, las moléculas de agua se atraen entre sí.

**Drenaje de la película.** Por acción de los agentes desemulsionantes, la película interfacial es desplazada hasta alcanzar un espesor menor a  $0.1 \mu\text{m}$  antes de iniciar con la siguiente etapa.

**Coalescencia.** Una vez desplazado el agente emulsionante de la interfase, las gotas de agua se rompen formándose gotas de mayor tamaño y, por efecto de la gravedad, ambas fases se separan.

**Humectación de sólidos.** Los sólidos presentes en la interfase se humedecen y se desplazan hacia el interior de las gotas de agua. De igual forma, el agente desemulsionante disminuye la viscosidad de la capa formada por asfaltenos, resinas, parafinas, etcétera. Finalmente, éstos se disuelven en el aceite.

Los agentes desemulsionantes pueden inyectarse directamente al pozo para prevenir la formación de las emulsiones y evitar que éstas sean más estables. Cabe mencionar que, en algunos casos, los agentes desemulsionantes son muy viscosos



o se presentan en estado sólido, lo que impide su transferencia a la interfase. Por lo tanto, es necesario aplicarlos en estado líquido, así, migren con mayor facilidad a la interfase. Los solventes utilizados son orgánicos, ya que para poder aplicarlos no deben provocar alteraciones en el proceso de refinación del aceite crudo ni envenenar los catalizadores.

Cabe mencionar que los tratamientos térmico y químico son implementados para romper la emulsión, mientras que el tratamiento eléctrico acelera la coalescencia de las gotas de agua de la emulsión. Del mismo modo presenta algunas limitaciones para su aplicación en emulsiones del tipo O/W.

#### 1.4. Agentes desemulsionantes en la industria petrolera

Algunos de los químicos más comúnmente utilizados son los siguientes <sup>[13,16]</sup>:

- **Ésteres:** son buenos deshidratantes, provocan un asentamiento lento de las gotas de agua, pero al sobredosificarse producen emulsiones inversas (O/W)
- **Resinas:** son buenos deshidratadores, provocan un asentamiento rápido de las gotas de agua, se obtiene agua separada limpia
- **Poliglicoles:** para su aplicación es necesario mezclarse con otros componentes químicos
- **Diepóxicos:** son excelentes deshidratantes, pero provocan un asentamiento lento de las gotas de agua
- **Uretanos:** son buenos deshidratadores que provocan un asentamiento lento de las gotas de agua
- **Polialquilenos:** son pobres deshidratadores, lento asentamiento de las gotas de agua
- **Sulfonatos:** son buenos humectantes de sólidos, tienen elevada capacidad para el asentamiento de las gotas de agua y al sobredosificarse no causan emulsiones inversas (O/W); no obstante, pueden causar la precipitación de partículas de sulfuro de hierro en el agua separada



- **Poliesteraminas:** son agentes de superficie activa violentos que son capaces de deshidratar a bajas dosificaciones, pero al sobredosificarse producen emulsiones inversas (O/W)
- **Oxialquilados:** son buenos agentes humectantes que son usados en mezclas
- **Poliaminas:** son lentos en el asentamiento de las gotas de agua
- **Alcanolaminas:** son rápidos en el asentamiento de las gotas de agua

## 1.5. Técnicas de polimerización

Existen diferentes técnicas de polimerización, las cuales se dividen principalmente en dos sistemas: homogéneos (polimerización en masa, en solución y por dispersión), en los cuales los monómeros, iniciadores y solventes son solubles entre sí, y heterogéneos (polimerización en suspensión, precipitación y emulsión), en los cuales los monómeros, iniciadores y solventes son insolubles entre sí.

### 1.5.1. Polimerización en masa o bloque

Es una de las técnicas más simples, caracterizada porque permite la obtención de productos puros. Para realizar esta técnica de polimerización es necesaria la adición de monómero(s) y un iniciador, miscibles entre sí y en algunas ocasiones se incorpora una tijera molecular para el control del crecimiento de la cadena. Conforme avanza la reacción de polimerización, el medio se vuelve cada vez más viscoso lo que dificulta la agitación y la dispersión de calor. Este tipo de polimerización se caracteriza por su naturaleza altamente exotérmica; por tal razón se requiere mantener un buen control de la temperatura.

Esta polimerización puede ser en forma homogénea o heterogénea; se dice que es en bloque homogénea cuando el polímero es soluble en el monómero. El mecanismo de polimerización de las reacciones puede presentarse en cadena (radicalar o iónica) o en etapas (condensación).



Cuando la polimerización se realiza por radical libre, la reacción es altamente exotérmica, y la viscosidad del producto aumenta rápidamente cuando hay una conversión baja, ocasionando que no se disipe el calor adecuadamente y se generen puntos calientes. Como consecuencia es posible llegar a degradar el polímero; por ello, realizar la polimerización en etapas es una mejor alternativa.<sup>[48]</sup>

Al realizarse la polimerización en masa por etapas (condensación), la viscosidad del polímero será baja, ya que la reacción se lleva a cabo en su mayoría en un inicio, las reacciones son ligeramente exotérmicas y, por lo tanto, se lleva una buena disipación del calor.<sup>[47]</sup>

Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos a partir de esta técnica son de amplia polidispersidad, debido a la dificultad de agitación por la alta viscosidad durante la reacción.<sup>[46-49]</sup>

La polimerización en masa heterogénea es cuando el polímero es insoluble en el monómero, ocasionando que este se precipite, por dicho efecto este tipo de polimerización también es conocida como polimerización por precipitación. De igual forma, la polimerización puede ser en cadena (radicalar, iónica o por coordinación) y en etapas (condensación), es importante mencionar que en este tipo es posible obtener polímeros a partir de monómeros en fase gaseosa.

La polimerización en masa puede llevar a cabo en lotes o de forma continua.

**Polimerización en masa por lotes:** Tiene la ventaja de utilizar equipos más sencillos, pero el control térmico tiende a dificultarse, además de que tiene una amplia distribución de pesos moleculares y las reacciones son extremadamente exotérmicas.<sup>[47,51]</sup>

**Polimerización en masa continua:** Por el contrario, la polimerización en masa continua requiere de equipos más complejos, dado que los reactivos sin reaccionar



se reciclan.<sup>[47,49,50]</sup> Permite un buen control de la temperatura y la distribución de pesos moleculares es más estrecha.

A partir de este proceso se polimerizan monómeros como el acetato de vinilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, etileno, estireno y metacrilato de metilo.

### 1.5.2. Polimerización en solución

La polimerización en solución puede ser del tipo homogénea o heterogénea. Se dice que es una polimerización en solución homogénea cuando el monómero(s), iniciador y el polímero son solubles en el disolvente; mientras que se le denomina una polimerización en solución heterogénea cuando el polímero se precipita. Esta polimerización también es conocida como polimerización por precipitación.<sup>[49]</sup>

En este tipo de polimerización, la agitación de la solución de los componentes se facilita debido a la reducción de la viscosidad y la buena disipación del calor generado; sin embargo, el disolvente puede ser una desventaja de no ser elegido adecuadamente, puesto que puede presentarse transferencia de cadena polimérica hacia éste, provocando que los grupos terminales del polímero modifiquen sus propiedades, como su estabilidad térmica y química.<sup>[53]</sup>

Esta reacción de polimerización puede llevarse a cabo por vía en cadena iónica, por condensación o por coordinación. Es recomendable utilizar el polímero en forma de solución, debido a que es difícil separar el disolvente de éste. De lo contrario, se debe recuperar el disolvente para evitar alto costo de fabricación y que éste pueda presentarse como una impureza en el producto final. La temperatura para realizar dicha polimerización se determina por el punto de ebullición del solvente, y mientras más exotérmica sea la reacción, mayor será el peso molecular de los polímeros obtenidos.<sup>[48,51,53]</sup>



Así mismo, la polimerización en solución puede realizarse en lotes o en forma continua. En el proceso por lotes se mezclan todos los componentes y la reacción se lleva a cabo a temperatura constante en un determinado tiempo; mientras que, para la polimerización en solución continua, se cuenta con un tren de reactores, en los que la reacción se lleva a cabo conforme avanza por cada uno de ellos. Al mismo tiempo aumenta la viscosidad del producto y el calor de la reacción.<sup>[50]</sup>

El propileno, formaldehído, estireno, isobutileno, entre otros, son monómeros que pueden polimerizarse a partir de esta técnica.

### 1.5.3. Polimerización por dispersión

Para llevar a cabo esta técnica de polimerización, es necesario la adición de monómero(s), iniciador, un solvente orgánico (puede utilizarse agua) y un estabilizador (tensoactivo). Como el monómero es inmisible en la fase acuosa, éste se dispersa en dicha fase por agitación mecánica. La reacción se realiza en las gotas del monómero, siendo el polímero resultante un producto en forma sólida.

Esta técnica de polimerización es similar a la llevada a cabo en emulsión por la forma en la que se presentan los componentes; sin embargo, al avanzar la reacción, sus características se asemejan más a las de la polimerización por suspensión, ya que se obtienen partículas poliméricas sólidas. Del mismo modo, el tamaño de dichas partículas se encuentra entre los obtenidos en las técnicas de polimerización en suspensión y emulsión (0.1-10  $\mu\text{m}$  de diámetro).<sup>[48]</sup> La disipación del calor es buena gracias al medio dispersante y la viscosidad es reducida durante la reacción.

Las reacciones de polimerización que se llevan a cabo usando esta técnica son: en cadena y, en algunos casos, por etapas (condensación).<sup>[49]</sup>



#### 1.5.4. Polimerización en precipitación

La polimerización en precipitación, también conocida como polimerización en polvo, en masa heterogénea o en suspensión, requiere de una primera etapa en la que el iniciador se prepara. Posteriormente, éste se mezcla con monómero(s) y un medio dispersante, obteniéndose un polímero insoluble en dicho medio.

Algunas de las ventajas de esta técnica de polimerización es que permite el control de la distribución de pesos moleculares, además de que el medio dispersante permite una fácil agitación. Sin embargo, dado que el producto final se precipita, no permite la obtención de polímeros de alto peso molecular, lo cual implica una gran desventaja.<sup>[47]</sup>

El cloruro de vinilo y acrilonitrilo son ejemplos de monómeros utilizados en la polimerización por precipitación.

#### 1.5.5. Polimerización en suspensión

La polimerización en suspensión consiste en la dispersión por agitación mecánica de un monómero (fase dispersa) en un medio acuoso (fase continua) en gotas (0.1 a 1 milímetro de diámetro) y un iniciador soluble en el monómero.<sup>[53]</sup>

La polimerización se inicia en cada una de las gotas de monómero, mientras que, por el mismo efecto de la agitación y la adición de un estabilizador (dispersantes o tensoactivos), se impide la coalescencia de las gotas de polímero. El estabilizador puede ser de dos tipos: polímeros solubles en agua (a menudo en presencia de electrolitos o tampones) o compuestos inorgánicos insolubles en agua. El polímero se obtiene en forma de perlas con diámetros de 0.05-2 mm.<sup>[48,50,52]</sup>

La polimerización en suspensión se lleva a cabo por vía de polimerización en cadena radicalar.



Algunas de las ventajas al utilizar la polimerización en suspensión son: (1) el medio reaccionante permite una fácil agitación y (2) el producto que se obtiene es más puro en comparación con el de la polimerización en emulsión. La desventaja principal es que se dificulta el control del tamaño de la partícula, así como la sensibilidad a la agitación.<sup>[47]</sup>

Mediante esta técnica se polimerizan monómeros como estireno, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo y algunos monómeros gaseosos, incluidos etileno, propileno y formaldehído, entre otros.

#### **1.5.6. Polimerización en emulsión**

Esta técnica de polimerización se empleó durante la segunda guerra mundial debido a la fabricación de caucho sintético, así como 1,3-butadieno y estireno, siendo desarrollada en Estados Unidos.<sup>[50]</sup> Actualmente es una de las técnicas predominantes para la producción de polímeros comerciales.

Para llevar a cabo esta técnica de polimerización es necesaria la adición de monómero(s) insoluble o poco soluble en agua, así como un medio dispersante (agua), iniciador soluble en dicho medio, agente emulsionante (tensoactivo) y una tijera molecular (compuesto que controla el peso molecular del polímero).

La polimerización en emulsión es utilizada principalmente para reacciones de polimerización en cadena del tipo radicalar.

La distribución de los componentes se produce debido a la concentración micelar crítica (CMC), la cual se refiere a la concentración mínima para que el surfactante genere las estructuras conocidas como micelas, las cuales tiene un orden de 100 moléculas y un diámetro de 5 nm y, así, gotitas de monómero de tamaño de 1 - 10  $\mu\text{m}$  queden dispersas en el medio.<sup>[46]</sup> Cada agente emulsionante posee una CMC característica, la cual modifica las propiedades de la solución tales como la

viscosidad, tensión superficial, etcétera. Por lo tanto, la concentración del emulsionante usado en la formulación debe ser superior a la CMC con el fin de llevar a cabo la reacción correctamente.

Después de que las micelas de agente emulsionante se formen, se incorpora el monómero el cual, por agitación constante del sistema, se dispersa en forma de gotas en el medio acuoso. Las micelas comienzan a hincharse debido a que parte del monómero migra al interior de éstas, en las cuales la parte polar (hidrofílica) del mismo queda orientado hacia la fase acuosa, mientras que la no polar (hidrofóbica), hacia el monómero. Posteriormente se adiciona el iniciador, el cual se descompone por efecto del calor, creando radicales libres. Éstos también migran al interior de la micela, donde se llevará a cabo la reacción de polimerización.

En la Figura 1.8. se observan las micelas de monómero, micelas de monómero con polímero, gotas de monómero, radicales libres y pequeñas cantidades de agente emulsionante disperso en el medio acuoso.

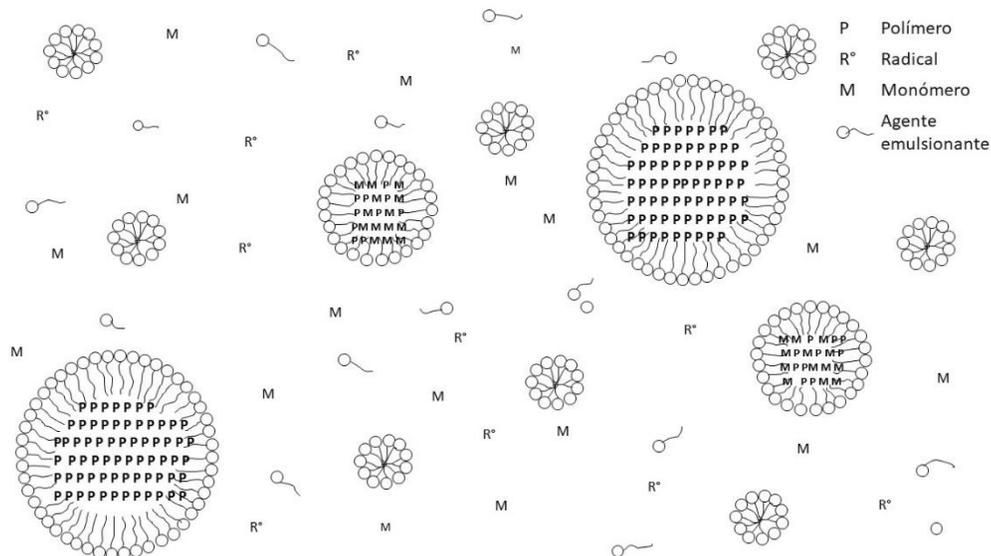


Figura 1.8. Esquema del sistema de polimerización [46,52]



Se han realizado diversos estudios sobre la cinética de la polimerización en emulsión, de acuerdo con las teorías de Harkins y de Smith y Ewart, se divide en tres etapas que se describen a continuación.

### **Etapas I. Formación de partículas**

La polimerización comienza cuando el radical del iniciador migra al interior de la micela de agente emulsionante con gotas de monómero. Conforme se consume el monómero y el agente emulsionante de las micelas, las partículas de monómero/polímero, conocidas también como partículas de látex, se vuelven menos estables, por lo que consumirán el agente emulsionante de las micelas sin reaccionar, así como el que se encuentra disperso en el medio acuoso. En esta etapa se requiere que el sistema continúe en agitación constante, con el fin de evitar que las partículas de polímero colisionen entre sí. Conforme se agota el monómero de las micelas, éste se reemplazará por monómero disperso de la solución acuosa.

Éste será el final de la primera etapa, alcanzando el máximo de formación de partículas de látex cuando se alcanza aproximadamente entre 10 y 20% de conversión.

### **Etapas II. Crecimiento de partículas**

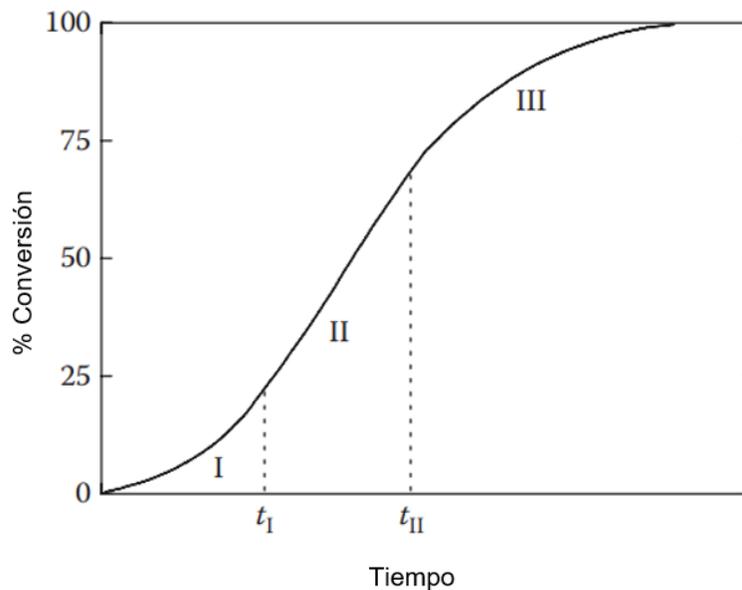
En esta etapa, la reacción de polimerización continúa en las micelas hinchadas por las partículas de látex, y el tamaño de las gotas de monómero va disminuyendo constantemente hasta desaparecer. En esta etapa ya no hay presencia de micelas inactivas de emulsionante, por lo que es imposible la formación de nuevas partículas de látex. Por lo tanto, el número de partículas de látex permanecerá constante. La característica principal de esta etapa es que la velocidad de reacción es constante.

La segunda etapa termina cuando ya no hay presencia de gotas de monómero, lo cual ocurre cuando se alcanza entre 25 y 50% de conversión.

### Etapa III. Agotamiento de monómero

En esta etapa (la cual se presenta cuando se tiene entre el 50 y 80% de conversión) ya no hay presencia de micelas hinchadas de monómero, así como de gotas de monómero, radicales libres y pequeñas cantidades de agente emulsionante disperso en el medio acuoso. La concentración de monómero sin reaccionar se agota, del mismo modo la velocidad de reacción disminuye. Cabe mencionar que es difícil alcanzar el 100% de conversión debido a los monómeros residuales.

En la Figura 1.9. se observa la curva de la conversión en el tiempo de las tres etapas de la polimerización en emulsión.



**Figura 1.9.** Gráfica de la conversión vs tiempo de las etapas de la polimerización en emulsión [46,50,52]

Algunas de las ventajas al utilizar esta técnica de polimerización es que es económica, distribución homogénea los monómeros, permite un buen control de la masa molecular y amigable con el medio ambiente por la aplicación del agua como medio dispersante.



### **1.5.6.1. Procesos de polimerización en emulsión**

En la polimerización en emulsión es importante determinar el tipo de proceso al que se someterá la reacción, ya que dependiendo de este y de las condiciones de operación, las propiedades del polímero final (látex) serán diferentes entre un proceso y otro.

Como base fundamental e independientemente del tipo de proceso de polimerización que se utilice, la reacción debe realizarse en una atmósfera inerte, es decir, una atmósfera libre de oxígeno, dado que este puede inhibir la reacción, retardarla o integrarse a la estructura del polímero, de igual manera durante la reacción debe mantenerse una agitación constante a una adecuada velocidad, esto con el fin de evitar la coagulación de las partículas de polímero, así como disipar el calor de reacción generado.

#### **1.5.6.1.1. Proceso de polimerización en emulsión por lotes**

En este proceso los reactivos (monómeros, surfactante, iniciador, agua, etcétera) son agregados en conjunto al reactor. Las velocidades de reacción de la polimerización pueden ser muy altas provocando alta exotermicidad, por lo que la eliminación del calor es muy difícil y en consecuencia requiere un estricto control de la temperatura, con respecto al peso molecular, se obtienen productos con alto peso molecular y la distribución de estos es estrecha. El reactor utilizado es simple, su aplicación se basa en la producción y formulación de nuevos polímeros a baja escala utilizándolos a nivel laboratorio para el estudio del mecanismo de reacción y cinética.

Las únicas variables que se pueden controlar en este proceso son la temperatura de reacción, el diseño del reactor y la velocidad de agitación. <sup>[53-56]</sup>



#### **1.5.6.1.2. Proceso de polimerización en emulsión semicontinuo**

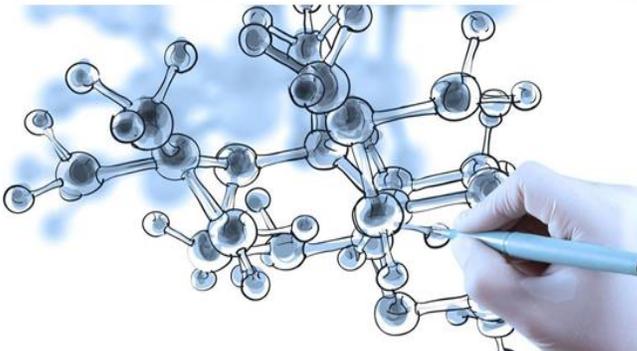
En el proceso de polimerización por emulsión semicontinuo una parte de los reactivos son incorporados al reactor, mientras que el resto (monómeros, surfactante, iniciador o agua) se dosifican de manera continua durante todo el tiempo en el que se lleva a cabo la polimerización. A diferencia del proceso de polimerización por lotes, permite un buen control en la liberación del calor generado por la reacción, una composición polimérica, distribución de partículas controlada, además los pesos moleculares son más bajos que en el proceso por lotes y permite mayor distribución de estos. Con respecto al mecanismo de reacción, cinética y estabilidad coloidal es más ardua, pero esto permite un amplio estudio, logrando la obtención de polímeros con diversas características. En la industria es el proceso mayormente utilizado. <sup>[53-56]</sup>

#### **1.5.6.1.3. Proceso de polimerización en emulsión continuo**

En el proceso de polimerización en emulsión continuo los reactivos se alimentan al reactor; Sin embargo, a diferencia de la polimerización en lotes y semicontinua, el látex sale del reactor conforme se lleva a cabo la reacción, es importante mantener un control para que el volumen en el reactor durante la reacción permanezca constante, a partir de este proceso es posible obtener grandes cantidades de producto, no obstante, presenta algunas desventajas, como la obtención de conversión y tamaño de partículas más bajas que el proceso de polimerización por lotes pero la polimerización en emulsión continua permite la obtención de una amplia distribución de partículas. <sup>[53-56]</sup>

# Capítulo II.

## *Metodología Experimental*



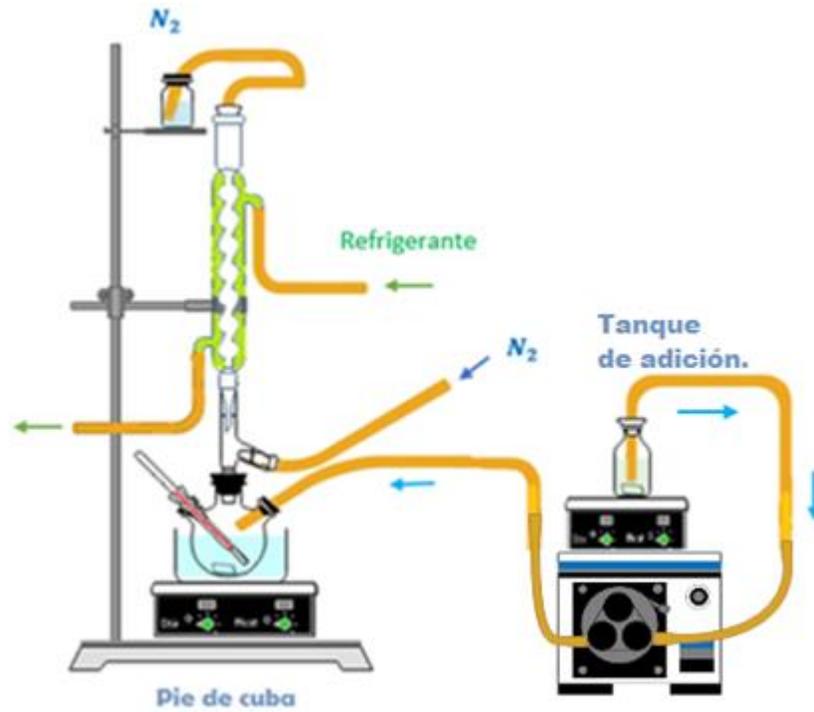
"Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: también es un niño colocado ante fenómenos naturales que lo impresionan como un cuento de hadas"- Marie Curie





## 2.1. Síntesis de bipolímeros acrílicos aleatorios A-E

El sistema para realizar la reacción de síntesis de los bipolímeros acrílicos A-E (acrilato de alquilo - carboxialquilacrilicos) está conformado por un reactor principal—denominado pie de cuba – adaptado a un sistema de refrigeración, una pre-emulsión (mezcla de monómeros, iniciador, surfactante y agua desionizada) contenida en un tanque de adición y una bomba peristáltica la cual hace pasar la pre-emulsión al reactor principal. Este sistema se muestra en la Figura 2.1, y tiene la función principal de operar como un reactor semicontinuo. Ya que, permite el buen control de la estabilidad coloidal del látex, control térmico de la reacción, tamaño de partícula, síntesis de polímeros complejos, además de un buen control de la masa molecular del polímero. En el apartado 1.5.6.1 se mencionan las características de cada uno los tres procesos, determinando de esta manera y experimentalmente, el proceso de polimerización semicontinuo para la obtención de los bipolímeros acrílicos con las propiedades adecuadas para implementarlos como agentes desemulsionantes para el deshidratado de petróleo.



**Figura 2.1.** Sistema de polimerización en emulsión semicontinuo

En la síntesis de 100 g del látex, considerando una tasa de sólidos de 20 %p, se prepararon tres soluciones: una solución de surfactante al 20 %p, una solución tampón al 5 %p y una solución de iniciador 1 al 5 %p.

**Tabla 2.1.** Formulación para la obtención de los bipolímeros acrílicos A-E

	Sustancia	Cantidad
Reactor (Pie de cuba)	Sol. Surfactante	1 mL
	Sol. Iniciadora 1	0.5 mL
	Sol. Tampón	4 mL
	Tijera molecular	0.4 g
	Agua desionizada	26.6 mL
Tanque de adición (Pre-emulsión)	Monómero A/E	20 g
	Sol. Surfactante	4 mL
	Agua desionizada	40 mL
	Sol. Iniciadora 1	3.5 mL

En el reactor a una temperatura de 70 °C se incorporó una mezcla compuesta por solución surfactante, solución tampón, la cual regula el pH del sistema de polimerización, solución iniciadora 1, la tijera molecular y agua desionizada. En seguida, la mezcla contenida en el reactor se calentó hasta alcanzar una temperatura entre 75 - 80 °C a agitación constante manteniendo un flujo de nitrógeno (el cual genera una atmosfera inerte eliminando la presencia de oxígeno, debido a que este inhibe la reacción de polimerización).

Para la formulación de la pre-emulsión, se incorporó en el tanque de adición los monómeros, solución surfactante, el agua desionizada y la solución iniciadora 1. Cuando el reactor alcanzó la temperatura indicada (75 - 80 °C) se inició la dosificación de la pre-emulsión al reactor gota a gota a velocidad constante durante 2 horas (ver Tabla 2.1.).



Es importante alcanzar la temperatura establecida (75-80°C), ya que a partir de esta temperatura el iniciador (térmico) promueve la formación de los radicales libres los cuales inician la reacción de polimerización, si la temperatura es menor es difícil generar estos o definitivamente no se puede inducir su formación y en consecuencia no puede dar inicio la reacción. En cambio, si la temperatura es mayor acelera la velocidad de reacción sin alcanzar la eficiencia total de la polimerización de los monómeros.

El tiempo de adición se determinó mediante el análisis y el cálculo con respecto a las velocidades reacción de cada una las etapas; iniciación, propagación y terminación, para conseguir un alto rendimiento.

Transcurrido el tiempo de adición, se incorporó en el reactor principal 0.2 g del segundo iniciador (peróxido de benzoilo, POB), dado que el persulfato de amonio (APS) presenta una alta solubilidad y rápida descomposición en la formación del radicales libres, promoviendo baja eficiencia de la reacción de polimerización.<sup>[61]</sup> Es importante señalar que el APS es soluble en agua, además de ser un iniciador inorgánico, mientras que POB es soluble en aceite y un iniciador orgánico.<sup>[54]</sup> Este segundo iniciador se mantuvo a temperatura de 80 °C y agitación constante por una hora para el curado de la reacción, es decir, el tiempo en el que las partículas de monómero sin reaccionar se polimericen. Posteriormente, al terminó del tiempo de curado se tomó una alícuota del látex para realizar el cálculo de la tasa de sólidos con el fin de conocer la conversión de la reacción mediante las siguientes ecuaciones 2.1-2.4.

$$W_{Polímero} = W_{Seco} - W_{Vacío} \quad (2.1)$$

$$W_{Emulsión} = W_{Látex} - W_{Vacío} \quad (2.2)$$

$$\%Tasa\ de\ sólidos = \left( \frac{W_{Polímero}}{W_{Emulsión}} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

$$\% Conversion = \left( \frac{\% Tasa\ de\ sólidos}{\%Tasa\ de\ sólidos\ Teórica} \right) \times 100 \quad (2.4)$$

Donde:

$W_{Vacío}$ : Peso de la charola de aluminio vacía

$W_{Seco}$ : Peso de la charola de aluminio con polímero seco

$W_{Látex}$ : Peso de la charola de aluminio con látex

El látex se secó en una parrilla eléctrica a una temperatura constante de 80 °C durante 8 horas; posteriormente, el polímero seco se empleó, primeramente, para su caracterización, y posteriormente, para su evaluación como agente desemulsionante.

Los bpolímeros acrílicos sintetizados se identificaron a partir de la diferente relación en peso de los monómeros, considerando para este estudio de investigación las relaciones en peso A/E de 90/10, 80/20, 70/30, y 60/40. La Tabla 2.2 contiene la codificación de los nuevos agentes desemulsionantes. El motivo de considerar siempre el monómero A en mayor proporción en peso se basa en su hidrofobicidad, lo que le permite al bpolímero acrílico difundirse en el aceite crudo.

**Tabla 2.2.** Relación en peso de los nuevos agentes desemulsionantes (bipolímeros acrílicos A-E)

Agente desemulsionantes	Relación en peso (A/E) (w/w)
A-E-1	90/10
A-E-2	80/20
A-E-3	70/30
A-E-4	60/40

## 2.2. Caracterización de bipolímeros acrílicos A-E

La caracterización de los bipolímeros acrílicos permite determinar su composición, confirmar la polimerización total de los monómeros e identificar las propiedades de los productos sintetizados (bipolímeros acrílicos A-E), de esta manera es posible determinar las condiciones óptimas para su obtención y el estudio de su comportamiento como agentes desemulsionantes para el deshidratado de petróleo.

A continuación, se describen las técnicas de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetría (TGA) y cromatografía por exclusión de tamaño (CET) implementadas para la caracterización de los cuatro bipolímeros acrílicos A-E.

### 2.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier es un método empleado para determinar los grupos funcionales presentes en un compuesto. El equipo utilizado para realizar en análisis de caracterización de los bipolímeros acrílicos fue un equipo de la marca Thermo Nicolet modelo AVATAR 330 FTIR (ver Figura 2.2.), trabaja en el rango de infrarrojo medio de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , con transformada de Fourier, equipado con un detector DTGS de KBr.

Una muestra del bpolímero acrílico fue disuelta en un solvente orgánico, sobre unas ventanas de KBr se agregaron gotas de la solución del bpolímero y se dejaron secar con la finalidad de obtener una capa delgada sobre las ventanas, posteriormente, se procedió a analizarlas. Se realizaron 64 escaneos, utilizando el software EZ OVNIC versión 7 se convirtieron y analizaron los datos. El mismo procedimiento se realizó a los cuatro bpolímeros acrílicos.



**Figura 2.2.** Equipo utilizado para la caracterización por FT-IR de los bpolímeros acrílicos

### 2.2.3. Cromatografía de exclusión de tamaños (CET)

La cromatografía de exclusión de tamaños CET es una técnica de separación de mezclas con base a su peso molecular.<sup>[64]</sup> El equipo utilizado para realizar el análisis fue un cromatógrafo modelo Agilent Serie 1100, y 2 columnas PLgel MIXED-C, 5 $\mu$ m con longitud de 300 mm por 7.5 mm de diámetro interno (ver Figura 2.3.).

En 2 mL de tetrahidrofurano grado HPLC se agregan 0.5 mg del bpolímero acrílico y se agitaron hasta diluirlos, con un filtro de jeringa se tomó una alícuota de la solución, la cual se colocó en el equipo, enseguida se bombeo tetrahidrofurano (THF) puro a un flujo de 1 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup> a una temperatura de 30 °C. Para realizar cada prueba se inyectó un volumen de 5 mL de cada una de las muestras, finalmente se

determinó el peso de las muestras mediante un detector de diodos e índice de refracción.

La calibración del equipo se realizó utilizando tres patrones de poliestireno de Polymer Laboratories (vial rojo de = 5000000, 325000, 21000 y 1270  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , vial azul = 1950000, 113300, 7200 y 580  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; vial verde 696500; 50400; 2960 y 162  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



**Figura 2.3.** Cromatógrafo utilizado para el análisis CET de los bipolímeros acrílicos

### 2.2.2. Análisis termogravimétrico TGA

El análisis termogravimétrico es una técnica utilizada para medir el cambio de masa de una muestra. Para realizar el análisis a los bipolímeros acrílicos se ejecutó mediante la aplicación de un equipo de la marca TA modelo 2950 TGA V5. 4ª (ver Figura 2.4.).

Inicialmente en una charola de platino del equipo, se colocaron 30 mg del bipolímero acrílico, posteriormente fueron calentados partiendo desde la temperatura ambiente hasta 500°C, con una rampa de calentamiento de 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y a una atmosfera inerte de nitrógeno a un flujo controlado de 10  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . El análisis se realizó a las muestras de los cuatro bipolímeros.



**Figura 2.4.** Equipo utilizado para el análisis de TGA

### **2.3. Prueba de solubilidad de los bpolímeros acrílicos**

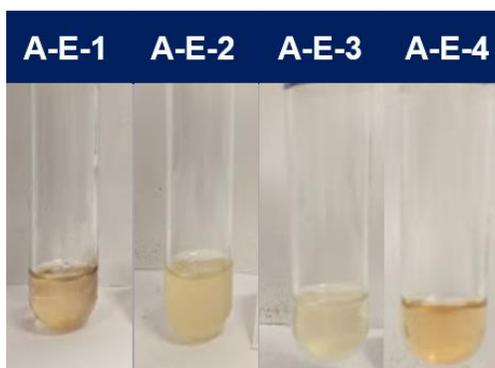
Una vez sintetizados y caracterizados los bpolímeros acrílicos, se les realizó prueba de solubilidad con el objetivo de determinar el solvente capaz de disolverlos, dado que después de sacar el látex, como se mencionó en apartado 2.1, son recuperados como una pasta viscosa impidiendo de esta forma su aplicación directamente. Al aplicar los bpolímeros en solución se promueve que durante la evaluación como agentes desemulsionantes para el deshidratado de petróleo, se difunden con mayor facilidad a través del aceite crudo llegando a la interfaz de la gota de agua (fase dispersa) y el aceite crudo (fase continua).

#### **Procedimiento experimental:**

1. En un tubo de ensaye se colocó con una espátula 1 gr del bpolímero acrílico.
2. Con una pipeta se adicionó a la muestra contenida en el tubo, 1 mL del solvente orgánico.
3. Se sometió a agitación constante hasta disolver la muestra del bpolímero y posteriormente se dejó en reposo para observar si se producía algún precipitado.

Los pasos del procedimiento anterior se aplicaron para cada uno de los bpolímeros acrílicos evaluándolos con cada uno de los solventes orgánicos (xileno, benceno y

tetrahidrofurano). De esta manera, se determinó al xileno como el solvente adecuado para realizar las soluciones de los bipolímero, siendo capaz de disolver los bipolímero con mayor facilidad sin presentar precipitados al dejar las soluciones en reposo. En la Figura 2.5. se observan las muestras de cada uno de los bipolímeros disueltas en xileno.



**Figura 2.5.** Prueba de solubilidad de bipolímero acrílicos en xileno

## 2.4. Preparación de soluciones de los bipolímeros acrílicos

Una vez que se identificó al xileno como el solvente apropiado capaz de disolver cada uno de los bipolímeros, se procedió a la preparación de una solución a una concentración al 5 %p de cada uno de los bipolímeros acrílicos.

### Procedimiento experimental:

1. En un vaso de precipitados se agregó 5 %p del bipolímero acrílico
2. Se adicionaron 10 mL de solvente xileno
3. Con ayuda de una espátula se procedió a agitar hasta disolver
4. La mezcla se incorporó en un matraz aforado y con 10 mL de xileno se lavó el vaso de precipitados, incorporando el residuo en el matraz para de esta manera evitar dejar algún residuo del bipolímero en el vaso.
5. Finalmente, con 5 mL de xileno se aforo hasta la marca del matraz, de modo que se obtuvieron 25 mL de la solución del bipolímero.



El procedimiento anterior se realizó para la obtención de cada una de las soluciones de los bipolímeros acrílicos.

## 2.5. Caracterización de aceite crudo

La caracterización del aceite crudo permite conocer sus propiedades, de esta manera es posible identificar su calidad, los productos que se obtendrán a partir de su procesamiento, así como definir los procesos y las condiciones de operación óptimas para su tratamiento. Por esta razón, el aceite crudo ACA fue caracterizado por los métodos para de obtención de su gravedad API, contenido de sal, agua por destilación, agua y sedimentos, temperatura de escurrimiento, insolubles en *n*-heptano, análisis SARA y osmometría de presión de vapor.

A continuación, se describen los procedimientos experimentales implementados en este trabajo.

### 2.5.1. Gravedad API

La gravedad API es una escala desarrollada por el American Petroleum Institute, API, que permite determinar la densidad relativa del aceite crudo y conocer qué tan pesado o ligero es. Esta medida es utilizada para la comercialización nacional e internacional de los aceites crudos. Por tal motivo, se han desarrollado diversos métodos para su obtención, por ejemplo, el método **ASTM D287-12b** es el método utilizado en este trabajo para la obtención de esta propiedad.

#### Procedimiento experimental:

1. Una muestra del aceite crudo ACA se colocó en una probeta y se calentó hasta alcanza la temperatura de 60 °F (15.56 °C).
2. Alcanzada la temperatura estándar, se sumergió lentamente un hidrómetro posicionándolo en el centro de la probeta sin tocar las paredes de este. Y se dejó estabilizar.



3. Estabilizado el hidrómetro se procedió a tomar lectura.

### 2.5.2. Contenido de sal

El contenido de sal presente en el aceite crudo es un factor de suma importancia, el cual es un parámetro para la aceptación de este a exportación (valor para su comercialización no mayor a 50 lb por cada 1000 bbl). La presencia de sales en la corriente de aceite crudo provoca daños a la infraestructura, tales como incrustaciones, corrosión y erosión –principalmente en ductos e intercambiadores de calor–; además, desactivan los catalizadores de las plantas de proceso de reformado e hidrotratamiento.<sup>[57]</sup> Las sales más comunes presentes en el aceite crudo son cloruros de calcio, sodio y magnesio.

El método **ASTM D3230-13(18)** se empleó en este estudio de investigación para la determinación del contenido de sales en el aceite crudo ACA.

#### Procedimiento experimental:

1. En un frasco se incorporó una muestra de 10 mL aceite crudo, así como 40 mL de xileno, se tapó y se agitó
2. Se adicionaron al frasco 100 mL una disolución alcohólica (Butanol-Alcohol metílico) y posteriormente se agitó por 1 min
3. Se dejó reposar por 5 min y se agregó la mezcla a un vaso de precipitados
4. Se colocó la muestra en una celda de prueba la cual está conformada por un Baker y un juego de electrodos
5. Se aplicó voltaje y se midió la corriente resultante

### 2.5.3. Agua por destilación

El contenido de agua presente en el aceite crudo ACA se determinó mediante el método **ASTM D4006-16e1**.



### Procedimiento experimental:

1. En un matraz de bola se incorporaron 200 mL de la muestra de aceite crudo ACA, posteriormente se agregaron 400 mL de xileno y una bala magnética para su agitación constante
2. El matraz con la mezcla de aceite crudo ACA y xileno se calentó
3. Mediante el condensador, por el cual se hizo pasar agua a la temperatura de 25 °C, se enfrió y condensó el agua evaporada en la trampa graduada

#### 2.5.4. Agua y sedimento

El contenido de agua y sedimentos presentes en el aceite crudo ACA se determinó en este trabajo mediante el método **ASTM D4007-11(16)**.

### Procedimiento experimental:

1. Se colocó en el tubo de centrifuga, tipo cono, 50 mL de tolueno
2. Se agregó el aceite crudo ACA hasta la marca correspondiente a los 100 mL del tubo
3. Se tapó el tubo y se procedió agitarlo vigorosamente para mezclar homogéneamente
4. Se quitó lo tapón y el tubo se sumergió en el baño de calentamiento a 60 °C durante 15 min
5. Nuevamente se tapó el tubo y cuidadosamente se invirtió 10 veces para mezclar el aceite y el solvente
6. Se introdujeron los tubos en la centrifuga y se centrifugaron durante 10 min a 600 rpm
7. Finalmente, se tomó lectura del volumen removido



### 2.5.5. Temperatura de escurrimiento

El método **ASTM D5853-17a** se utilizó para la obtención de la temperatura de escurrimiento.

#### Procedimiento experimental:

1. En un recipiente a presión se agregó una muestra de 50 gr de aceite crudo y fue calentada a 105 °C por un tiempo de 30 min
2. Pasado el tiempo de calentamiento, el recipiente a presión que contenía la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente por 20 min
3. Se retiró la muestra de aceite crudo del recipiente a presión y se procedió a precalentarla a 48 °C
4. El recipiente utilizado para el análisis se dejó enfriar durante 10 min, posteriormente se agregó la muestra de aceite crudo
5. Finalmente, la muestra de aceite crudo se mantuvo a la temperatura de 21°C, por lo que se comenzó a observar el punto de fluidez de la muestra

### 2.5.6. Insolubles en *n*-heptano

El método utilizado para la obtención de los insolubles en *n*-heptano se determinó mediante la aplicación del método **ASTM D3279-12e1**.

#### Procedimiento experimental:

1. En un matraz de balón se colocó 1 gr de la muestra del aceite crudo y se incorporaron 100 mL de solvente *n*-heptano, así como una bala magnética
2. El matraz con la mezcla de aceite crudo y *n*-heptano se conectó a un condensador y con una parrilla eléctrica se calentó la mezcla a agitación constante durante 20 min
3. Se retiró de la parrilla el matraz y se dejó enfriar a temperatura ambiente

4. La muestra se calentó nuevamente a una temperatura entre 38 a 49 °C y se vertió en papel filtro para separar el producto suspendido, sin la bala magnética
5. El producto contenido en el papel filtro se lavó con *n*-heptano tres veces con 10 mL del solvente cada lavada
6. Finalmente, el producto se secó en la parrilla eléctrica por 15 min a 107 °C

### 2.5.7. Análisis SARA

El estudio del análisis SARA permite determinar la distribución en peso de las cuatro fracciones que componen a los aceites crudos (como sus siglas lo indican): saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A). Conocer la cantidad de las fracciones presentes en el aceite crudo brinda información importante para su refinado y en el deshidratado de petróleo, ya que la distribución de estas fracciones afecta la estabilidad en las emulsiones y, por ende, su tratamiento. <sup>[20,57]</sup>

#### Procedimiento experimental de separación de la fracción asfáltica:

1. En un vaso de precipitados se colocó una muestra del aceite crudo ACA, se agregó solvente *n*-heptano y se mezcló hasta observar la separación de un precipitado, el cual representa la fracción de los asfaltenos de la muestra de aceite crudo
2. Mediante un embudo y papel filtro se separaron los precipitados y se adicionó *n*-heptano con la finalidad de lavar los precipitados, es decir, retirar perfectamente el resto de mezcla
3. En una parrilla se colocó el papel filtro que contenía los precipitados para secarlos y posteriormente se procedió a pesarlos en la balanza analítica.

El aceite desasfaltado (o la fracción conocida como *maltenos*) se separó mediante la aplicación del método HLCP utilizando una columna WaterS herisorb NH<sub>2</sub> de 10 µm, el equipo de HLCP se observa en la Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Equipo utilizado para el análisis SARA por HPLC

**Procedimiento experimental aplicada por el método HPLC para de separación de los máltenos:**

1. La fracción del aceite desasfaltado se incorporó a la columna, se adicionó solvente *n*-heptano, mediante el cual se separó la fracción de saturados
2. Se agregó una mezcla de *n*-heptano con tolueno para separar los aromáticos
3. Se añadió una mezcla de diclorometano, tolueno y metanol para separar las resinas
4. Cada fracción se recolecto en frascos por separado para después secarlos con la ayuda de una parrilla eléctrica y pesarlos en una balanza analítica

**2.5.8. Osmometría de presión de vapor**

Por medio del análisis SARA es posible obtener cada fracción –saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos–, y mediante la VPO se obtiene la masa molecular de cada fracción. Este tipo de análisis se basa principalmente en propiedades coligativas de una solución, es decir, que depende del número de partículas.

El principio del análisis por VPO es determinar el potencial químico con respecto al cambio de presión de vapor que produce un solvente en fase vapor sobre una solución específica.<sup>[58]</sup>

En la Figura 2.7. se observa el equipo utilizado para el análisis de osmometría de presión de vapor.



**Figura 2.7.** Osmómetro de presión de vapor utilizado para el análisis del aceite crudo ACA

**Procedimiento experimental:**

1. Se colocó una gota de solvente (tolueno) en cuatro jeringas y se procedió a tomar lectura, con el fin de obtener un valor de 0, de esta manera, se calibró el equipo.
2. Se prepararon las disoluciones de cada una de las fracciones saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos en tolueno.
3. En una de las jeringas se adicionó una cantidad de la disolución de los saturados y en la otra jeringa el solvente puro (tolueno).
4. Con las jeringas se colocó en la cámara del equipo una gota de la disolución y una gota del solvente.



5. Se dejó estabilizar y se procedió a tomar la lectura de la diferencia de potencial contenido.
6. Del punto 3 al 5 se repitió para analizar el resto de las fracciones.
7. Finalmente, se procedió a tomar la lectura de la diferencia de potencial registrada por el equipo.

Con la ecuación 2.5. se determinó la masa molecular en número de las fracciones.

$$\Delta V = \frac{k}{M_n} C \quad (2.5)$$

$\Delta V$  = Diferencia de potencial registrada por el equipo

$M_n$  = Masa molecular en número de las fracciones

$C$  = Concentración de la solución de la muestra

$k$  = Constante de calibración del aparato

## **2.6. Preparación de la emulsión sintética agua/aceite crudo (W/O) para la evaluación de los agentes desemulsionantes**

Como primer punto, es obtener el valor del contenido de agua presente en el aceite crudo de acuerdo con los análisis **ASTM-D4006-16e1** y **ASTM D4007-11(16)**. Si el contenido de agua emulsionada es bajo (1.01 - 10 %v), se procede a preparar una emulsión sintética. Para efecto de este trabajo, se preparó una emulsión al 21 %v con agua destilada. La mezcla agua destilada/aceite crudo se sometió a agitación mecánica empleando un shaker marca Hamilton Beach modelo 936-2 a 17 000 revoluciones por minuto (rpm) durante 5 min.

Una vez finalizado el tiempo de mezclado, se obtuvo una micrografía del sistema con el fin de determinar el tamaño de gota de la emulsión sintética. Es importante



mencionar que la emulsión permaneció estable a temperatura ambiente por un período de 1 mes.

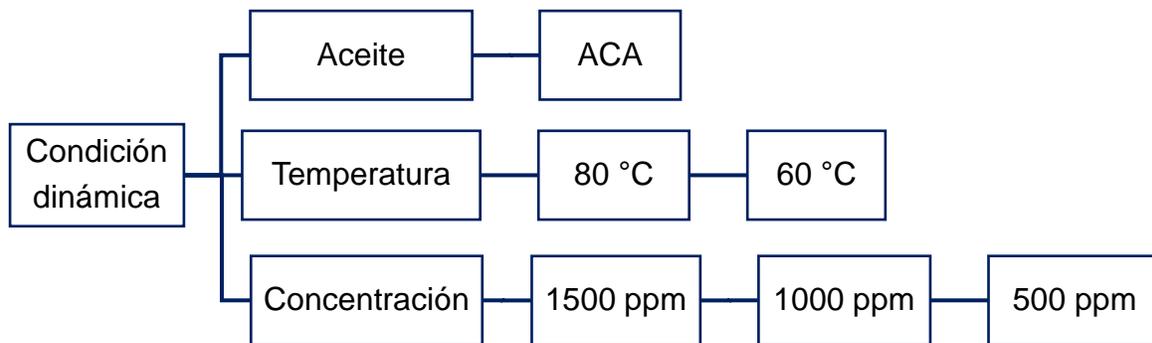
El contenido de agua, la agitación mecánica (revoluciones por minuto) y el tiempo de agitación se determinaron derivado de una serie de experimentaciones, estableciendo las condiciones antes mencionadas como las más adecuadas para la obtención de la emulsión requerida, es decir, una emulsión del tipo agua-en-aceite (W/O) con las características apropiados para la evaluación de los agentes desemulsionantes.

Uno de los factores de suma importancia durante la preparación de la emulsión sintética es el tamaño de la gota de agua, debido a que al ser más pequeña se obtiene una emulsión más estable la cual resulta difícil romper y separar el agua. Si la emulsión se prepara con menor contenido de agua que el señalado, mayor agitación mecánica (rpm) y mayor tiempo de agitación favorece la formación de gotas de agua más pequeñas resultando en una emulsión mayormente estable. De lo contrario, a mayor volumen de agua, menor agitación mecánica y menor tiempo de agitación resulta una emulsión con gotas de agua de mayor tamaño, obteniéndose una emulsión inestable a temperatura ambiente, de modo que la ruptura de la emulsión es más fácil y así separar el agua; Sin embargo, no promueve la remoción total del agua o lo establecido por normatividad (0.5-1 %v).

## **2.7. Evaluación del desempeño de bipolímeros acrílicos como agentes desemulsionantes**

La evaluación de los bipolímeros acrílicos se realiza con la finalidad de conocer el comportamiento que tendrán como agentes desemulsionantes al adicionarlos en las muestras de aceite crudo ACA a las condiciones estudiadas (Figura 2.8.). Lo ideal es conseguir la remoción total del agua emulsionada en el menor tiempo durante la evaluación. Para este estudio de investigación, se evaluó el líquido iónico tri-*n*-

octilmetil amonio (TOMAC) empleado a nivel laboratorio, así como la formulación comercial base poliéteres FD-1 aplicada a nivel industrial. La evaluación de estos productos permite realizar una comparación con el desempeño obtenido por los bipolímeros acrílicos.



**Figura 2.8.** Condiciones para evaluación de nuevos agentes desulsionantes

Se dosificó el volumen correspondiente a las concentraciones de 1500 ppm, 1000 ppm y 500 ppm de las soluciones de los bipolímeros acrílicos (agentes desulsionantes), del líquido iónico comercial (TOMAC) y de la formulación comercial base poliéteres (FD-1) en las botellas de vidrio de 150 mL, etiquetadas con número en la parte frontal y en la tapa para identificar las muestras.

Una vez dosificados los agentes desulsionantes, se adicionó el aceite crudo emulsionado hasta completar 100 mL, cada una de las botellas fueron tapadas cuidadosamente para evitar derrames durante la evaluación. A una botella solo se le agregó aceite crudo emulsionado y fue etiquetada como testigo.

Se tomó la primera lectura de las botellas antes de colocarlas en el baño de calentamiento a temperatura controlada, considerando éste como el tiempo cero. Posteriormente, las botellas se introdujeron en el baño de calentamiento dinámico



a la temperatura de evaluación  $-60$  o  $80$  °C–, y se activó la agitación laminar a 60 rpm.

Las lecturas de la remoción de agua se tomaron periódicamente durante cinco horas. Al finalizar la evaluación se realizaron micrografías de cada muestra de aceite crudo tratado, esto con la finalidad de tener una idea del sistema residual presente en el aceite crudo tratado.

Con la ecuación 2.6. se determinó el porcentaje de remoción de agua, estos resultados se graficaron contra el tiempo en el que el agua fue removida, como puede observarse en los apartados –3.3.1-3.3.6–. La finalidad es observar el comportamiento que tuvieron los bipolímeros acrílicos como agentes desemulsionantes, mostrando la mayor eficiencia aquel capaz de eliminar el 100 %v del agua emulsionada.

$$\% R = \frac{Vol_R}{Vol_T} \times 100 \% \quad (2.6)$$

Donde:

%R = Remoción del agua emulsionada

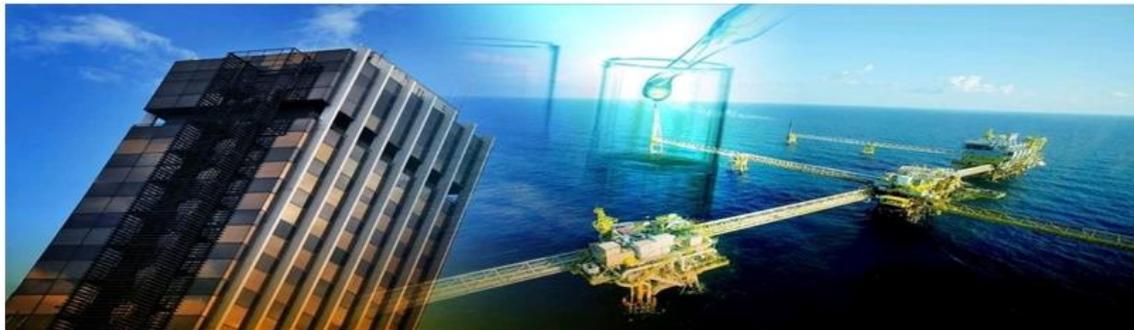
Vol<sub>R</sub> = Volumen removido del agua emulsionada (mL)

Vol<sub>T</sub> = Volumen total del agua emulsionada (mL)



# Capítulo III.

## *Resultados y Discusión*

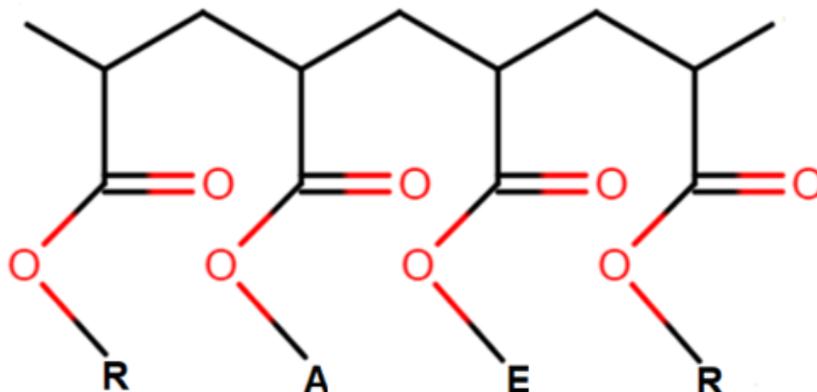


"La educación es el gran motor del desarrollo personal. Es a través de la educación como la hija de un campesino puede convertirse en una médica, el hijo de un minero puede convertirse en el jefe de la mina, o el hijo de trabajadores agrícolas puede llegar a ser presidente de una gran nación"- Nelson Mandela



### 3.1. Caracterización de bpolímeros acrílicos aleatorios A-E

La estructura general de los bpolímeros acrílicos aleatorios A-E se muestra en la Figura 3.1. la cual será la base para la asignación de los grupos funcionales principales.



**Figura 3.1.** Estructura modelo del bpolímero acrílico A-E

#### 3.1.1. Resultados de análisis IR del bpolímero acrílico A-E

A manera de ejemplo, se presenta el resultado del espectro del bpolímero acrílico A-E-2. En la región de  $3550\text{ cm}^{-1}$  del espectro del bpolímero se identifica una señal ancha correspondiente del grupo  $\text{-OH}$ , misma que se debe a la presencia de agua ocluida en el bpolímero. Posteriormente, se identifica el estiramiento asimétrico y simétrico de grupos metilo y metileno en  $2959$ ,  $2934$  y  $2874\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las vibraciones de los metilenos y metilos se ubican en  $1455$  y  $1395\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, la banda en  $1741\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo carbonilo  $\text{C=O}$ , por último, las vibraciones del enlace  $\text{C-O}$  se observan entre  $1249$  y  $1166\text{ cm}^{-1}$ . Cabe resaltar la ausencia de la banda de tensión característica del doble enlace del grupo vinílico alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , confirmando la total conversión de los monómeros a polímeros.



En la Tabla 3.1. se muestran las frecuencias características observadas en el espectro FT-IR del bpolímero acrílico A-E-2.

**Tabla 3.1.** Frecuencias características del bpolímero acrílico A-E-2

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Tipo de vibración
3550	O-H	Tensión
2959, 2934, 2874	Metil y metileno	Estiramiento asimétrico y simétrico
1455, 1395	Metileno y metilos	Flexión
1741	C=O	Tensión
1249,1166	C-O	Asimétricas

### 3.1.2. Resultado de análisis de cromatografía de exclusión de tamaño (CET)

Los resultados de las masas moleculares de los bpolímeros acrílicos obtenidos por el análisis de cromatografía de exclusión de tamaño se presentan en la Tabla 3.2.

Como puede observarse, el bpolímero con mayor peso molecular promedio es el A-E-4. Por otro lado, el índice de polidispersidad obtenido para los bpolímeros indica una homogeneidad en el tamaño de las cadenas poliméricas; siendo más notorio en el bpolímero A-E-4 el cual su valor es cercano a la unidad.

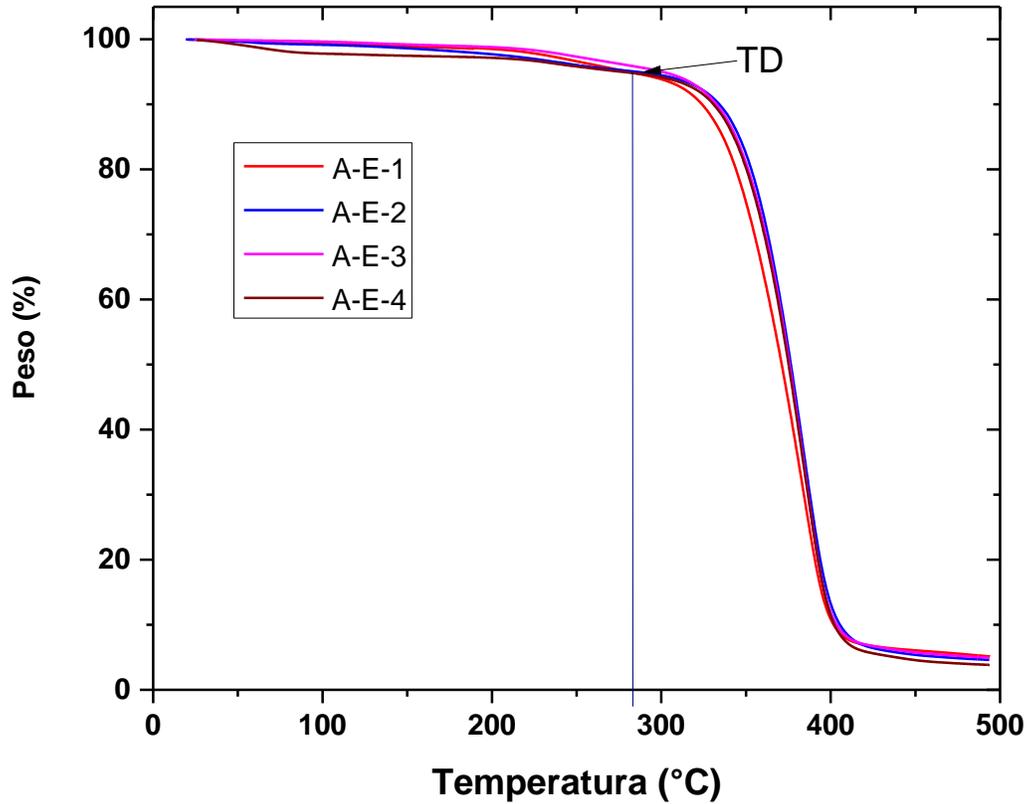
**Tabla 3.2.** Masa molecular promedio en número e índices de polidispersidad de los bipolímeros

Bipolímero acrílico	Masa molecular promedio en número $\bar{M}_n$ (g·mol <sup>-1</sup> )	Índices de polidispersidad ( <i>I</i> )
A-E-1	20 890	1.75
A-E-2	22 380	1.49
A-E-3	23 930	1.31
A-E-4	25 405	1.16

### 3.1.3. Resultado de análisis termogravimétrico (TGA)

En el termograma de la Figura 3.2. se aprecia primeramente una pérdida del 0.82 %p hasta una temperatura de 100 °C, la cual se asocia a la pérdida de agua no ocluida en la estructura polimérica. En el intervalo entre 100 y 200°C se presenta una pérdida del 2.3 %p, la cual se debe al agua ocluida en la estructura polimérica, la cual es más difícil de eliminar debido a la formación de puentes de hidrógeno con los átomos electronegativos presentes en el bipolímero acrílico.

Por otro lado, la temperatura de degradación de los bipolímeros acrílicos comienza a los 283 °C; es importante hacer notar que la temperatura de degradación no se ve afectada por la diferente relación en peso presente en los bipolímeros acrílico. De esta manera, los bipolímeros aleatorios A-E son estables a las temperaturas de 60 y 80 °C a las que se llevaba a cabo la evaluación mediante prueba de botella.



**Figura 3.2.** Termograma de los bipolímeros acrílicos A-E

Es importante mencionar que este tipo de productos no afectan la calidad del aceite crudo, desintegrándose principalmente en  $\text{CO}_2$  a la temperatura de operación de la destilación atmosférica y por ende no contaminan el aceite crudo.

## 3.2. Caracterización del aceite crudo

### 3.2.1. Análisis fisicoquímicos del aceite crudo ACA

El aceite crudo utilizado para evaluar los agentes desemulsionantes bipolímeros acrílicos se caracterizó por los métodos anteriormente descritos con la finalidad de conocer sus propiedades. En la Tabla 3.3. se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos de las propiedades del aceite crudo ACA.

**Tabla 3.3.** Análisis fisicoquímicos de aceite crudo ACA

Propiedad	Método de medición experimental	Unidades	Valor
Gravedad API	ASTM-D287-12b	°API	20.2
Contenido de sal	ASTM-D3230-13(18)	$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (lb por cada 1000 bbl)	>430.00 (>151.00)
Agua por destilación	ASTM D4006-16e1	%v	0.0
Agua y sedimento	ASTM D4007-11(16)	%v	0.1
Temperatura de escurrimiento	ASTM D5853-17 a	°C	-18
Insolubles en n-heptano	ASTM D3279-12e1	%p	12.70

### 3.2.2. Análisis SARA del aceite crudo ACA

La Tabla 3.4. muestra los resultados en por ciento peso de las fracciones del análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) presentes en el aceite crudo ACA. Asimismo, se reporta el índice de inestabilidad coloidal (IIC), el cual permite determinar la influencia de la estabilidad de los asfaltenos en el aceite crudo mediante los resultados de las fracciones SARA, con base en esto, se deduce la estabilidad del aceite crudo. El índice de la inestabilidad coloidal se determina a partir de la ecuación 3.1.

$$IIC = \frac{(\% \text{Asfatenos}) + (\% \text{Saturados})}{(\% \text{Resinas}) + (\% \text{Aromaticos})} \quad (3.1)$$

Cuando  $IIC > 0.9$ , indica que se trata de crudos inestables,  $IIC < 0.7$ , indica que se trata de crudos estables y  $0.7 < IIC < 0.9$ , el intervalo de estabilidad no está específico.<sup>[62]</sup>

**Tabla 3.4.** Análisis SARA (%p) de aceite crudo pesado ACA

Saturados (%p)	Aromáticos (%p)	Resinas (%p)	Asfaltenos (%p)	Índice de inestabilidad coloidal (IIC)
17.98	17.13	50.07	14.72	0.4865

### 3.2.3. Osmometría de presión de vapor

En la Tabla 3.5. se enlistan las masas moleculares en peso de las fracciones del análisis SARA obtenidas a partir del análisis de cada una de ellas por osmometría de presión de vapor.

**Tabla 3.5.** Masas moleculares de la fracción SARA

Fracción	Masa molecular promedio en número ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Saturados	388
Aromáticos	437
Resinas	853
Asfaltenos	4467



### **3.3. Evaluación de los bipolímeros acrílicos como agentes desemulsionantes**

Como se mencionó anteriormente, la evaluación se llevó a cabo dosificando los agentes desemulsionantes a las concentraciones de 1500, 1000 y 500 ppm. La evaluación se realizó a 60 y 80 °C en una emulsión sintética del aceite crudo pesado ACA, bajo condiciones dinámicas –flujo laminar–. En el capítulo 2 se describe el procedimiento de la preparación de la emulsión sintética agua-en-aceite crudo (W/O).

En los apartados del –3.3.1.-3.3.6– se muestran las gráficas de los resultados de las evaluaciones de los bipolímeros acrílicos como agentes desemulsionantes, asimismo, los del líquido iónico TOMAC, la formulación comercial FD-1 y la muestra testigo.

Al igual, muestran las micrografías y botellas de los bipolímeros acrílicos que presentan mayor eficiencia de remoción de agua, las del líquido iónico TOMAC y el producto comercial FD-1. Con la finalidad de comparar la presencia de agua en las micrografías y la clarificación del agua en cada una de las botellas.

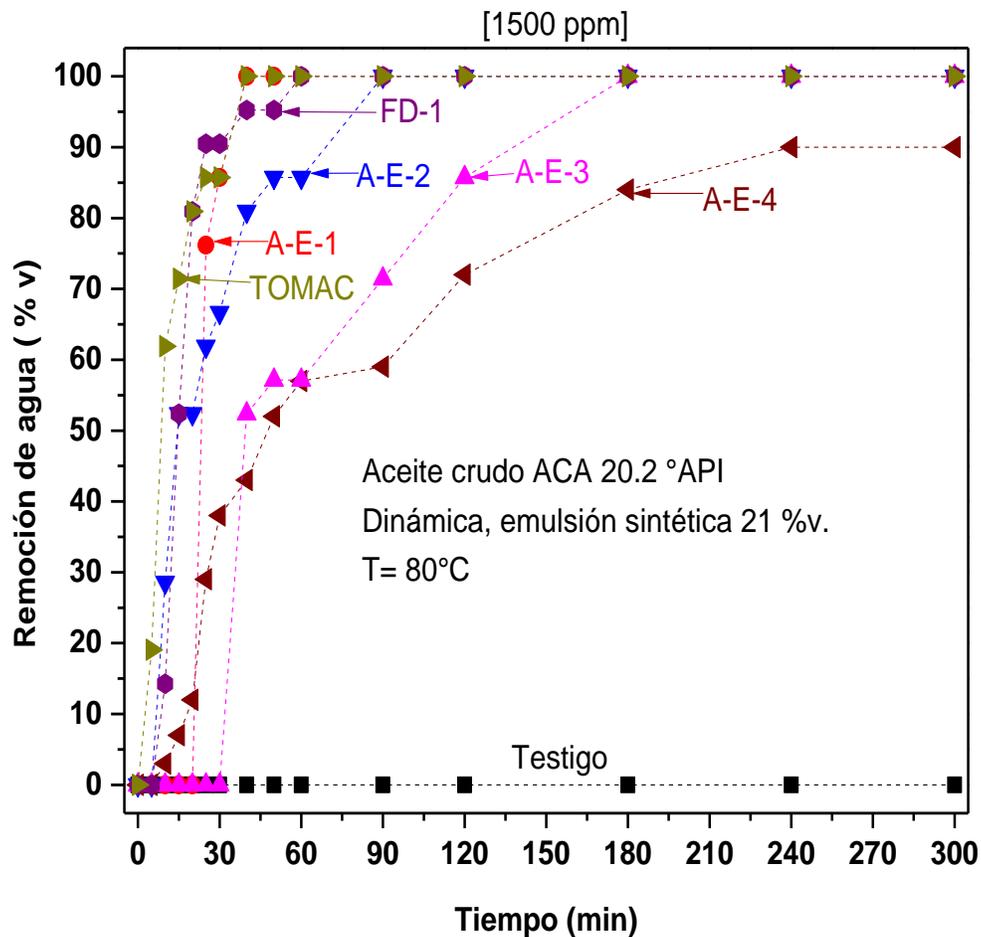
#### **3.3.1. Evaluación del desempeño de agentes desemulsionantes en el aceite crudo ACA a 80 °C y una dosificación de 1500 ppm**

En la Figura 3.3. se muestran los resultados del comportamiento de los agentes desemulsionantes a 80 °C y 1500 ppm. Como primer punto, se observa que el líquido iónico TOMAC presenta el mejor desempeño como rompedor, logrando desestabilizar la emulsión presente en el aceite crudo ACA a los 5 min, logrando eliminar el total del agua emulsionada a los 40 min. Con respecto a los bipolímeros acrílicos, el bipolímero A-E-1 presentan la mejor velocidad de coalescencia logrando remover el 100 %v del agua emulsionada a los 40 min. El bipolímero acrílico A-E-2 y la formulación comercial FD-1 removieron el 100% a los 90 min de la evaluación;



sin embargo, el producto A-E-2 mostró una mayor velocidad de coalescencia que la formulación FD-1. En el caso del bipolímero A-E-3, éste alcanzó la máxima remoción hasta los 180 min, evidentemente con velocidades de coalescencia y ruptura menores a las de los productos A-E-2 y FD-1. Finalmente, el producto A-E-4 presentó el menor desempeño como coalescedor, removiendo el 90 %v del agua emulsionada.

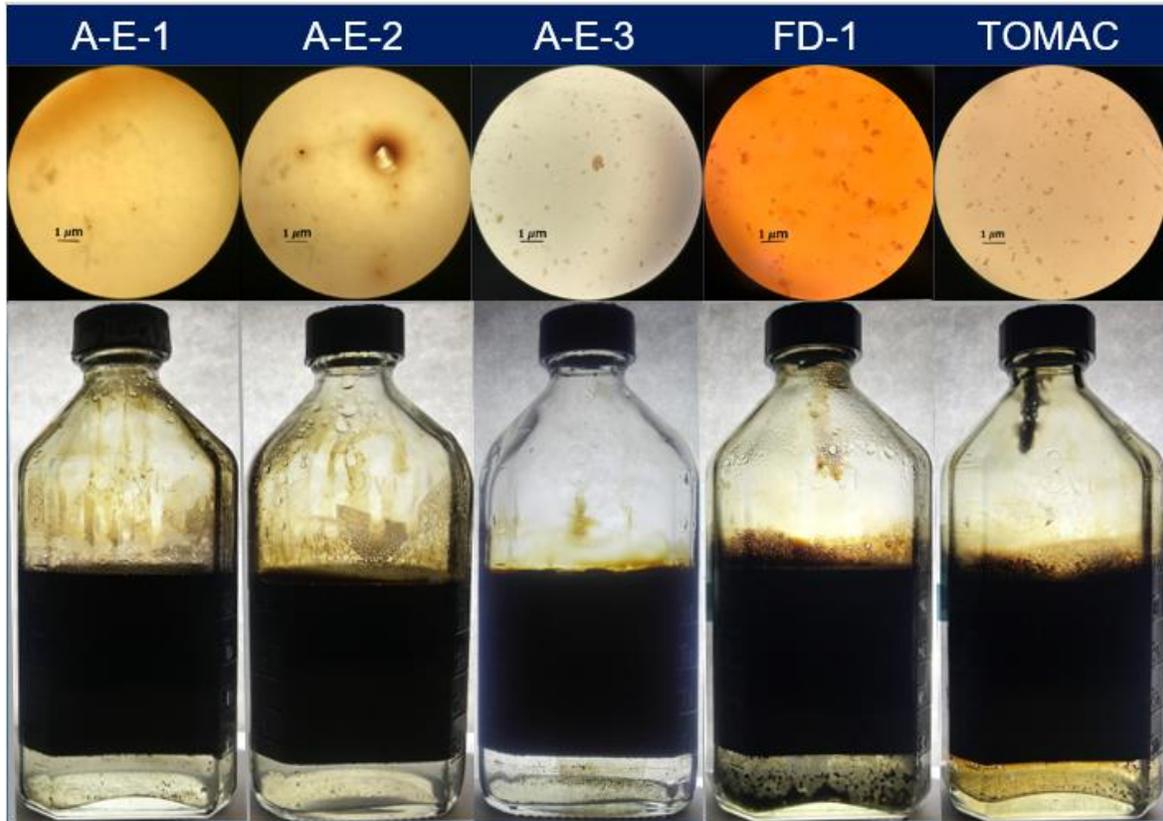
Como puede observarse con base a los resultados obtenidos, la masa molecular promedio en número,  $\bar{M}_n$ , tiene un efecto importante en el desempeño de los bipolímeros acrílicos aleatorios, siendo en este caso el de menor masa molecular el más eficiente. Aunado a esto, es importante remarcar que el efecto del gradiente de concentración también juega un papel importante en la eficiencia mostrada a esta concentración.



**Figura 3.3.** Evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA de (20.2 °API) a 80 °C y 1500 ppm

En la Figura 3.4. se aprecian las micrografías de las muestras de aceites crudos tratados con los bipolímeros acrílicos A-E-1, A-E-2, A-E-3 y con los productos TOMAC y FD-1, que lograron un 100 %v de remoción del agua emulsionada. Cabe resaltar que en ninguno se observa la presencia de agua, confirmando la remoción total de esta. Por otro lado, la capacidad de clarificación de los bipolímeros acrílicos es superior a la del líquido iónico TOMAC y el FD-1. Es importante remarcar que se

observa la presencia de agregados orgánicos, posiblemente agregados asfálténicos.



**Figura 3.4.** Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros A-E-1, A-E-2, A-E-3 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 80 °C y 1500 ppm

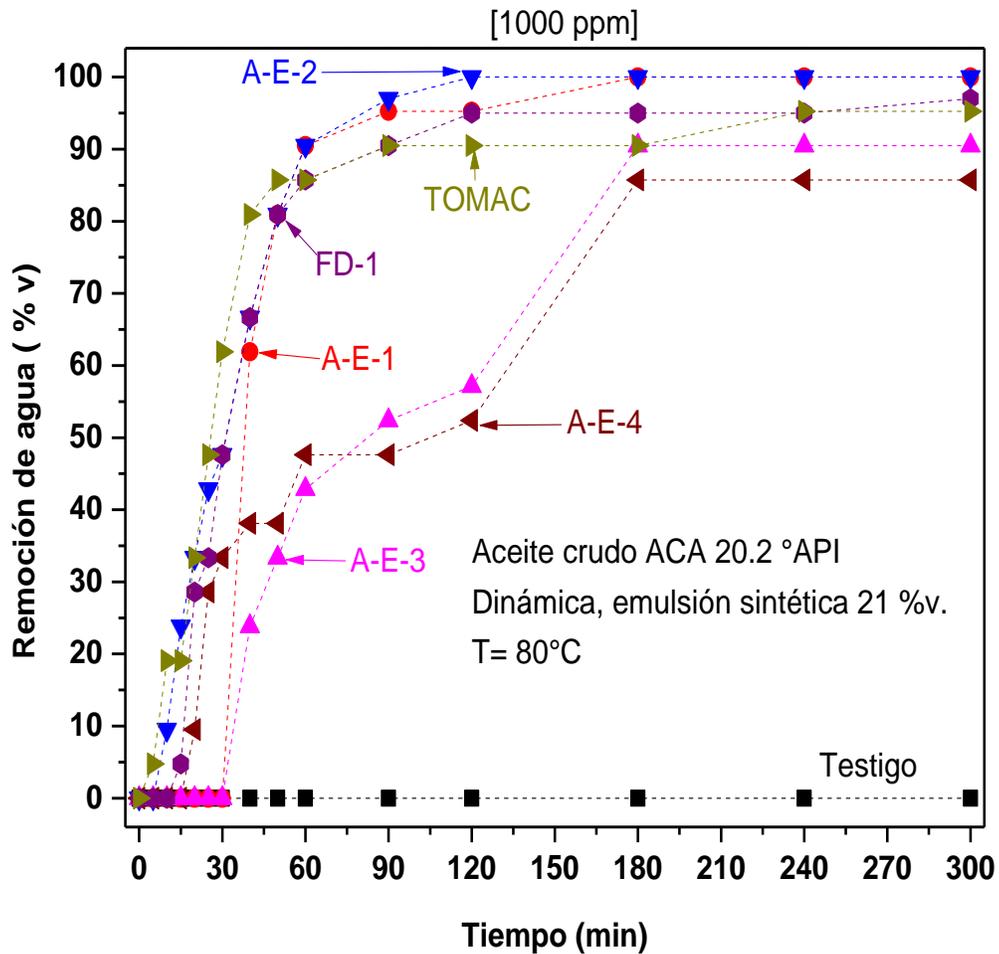
### 3.3.2. Evaluación del desempeño de agentes desemulsionantes en el aceite crudo ACA a 80 °C y una dosificación de 1000 ppm

En la Figura 3.5. se observa que, con la disminución de la concentración, también disminuye notablemente la velocidad de coalescencia tanto de los bipolímeros acrílicos como de las formulaciones comerciales. A pesar de ello, el A-E-2 mostró el mayor desempeño desemulsionante, primeramente, logrando desestabilizar la emulsión agua-en-aceite crudo a los 15 min de la evaluación, y posteriormente,



removiendo el 100 %v del agua emulsionada a los 120 min. Por otro lado, a pesar de que el A-E-1 inició la ruptura de la emulsión a los 40 min, mostró una buena velocidad de coalescencia, logrando remover el total del agua emulsionada a los 180 min. Como puede observarse, existe un cambio en el desempeño de los bpolímeros acrílicos A-E-1 y A-E-2 a una menor dosificación, lo cual se explica a continuación. Al disminuir la concentración, evidentemente el gradiente de concentración disminuye, por lo tanto, la fuerza motora provocada por una mayor cantidad de moléculas del bpolímero acrílico disminuye. Debido a esto, se necesita mayor masa molecular promedio en número de los bpolímeros para lograr desestabilizar la capa de asfaltenos, lo cual se logra en mejor medida con el bpolímero acrílico A-E-2. Aunque el bpolímero A-E-1 posee menor masa molecular y puede penetrar en los huecos presentes de los aglomerados de asfaltenos, se requiere un mayor volumen molecular, tal como el bpolímero acrílico A-E-2, para inducir con mayor fuerza la ruptura de los aglomerados.

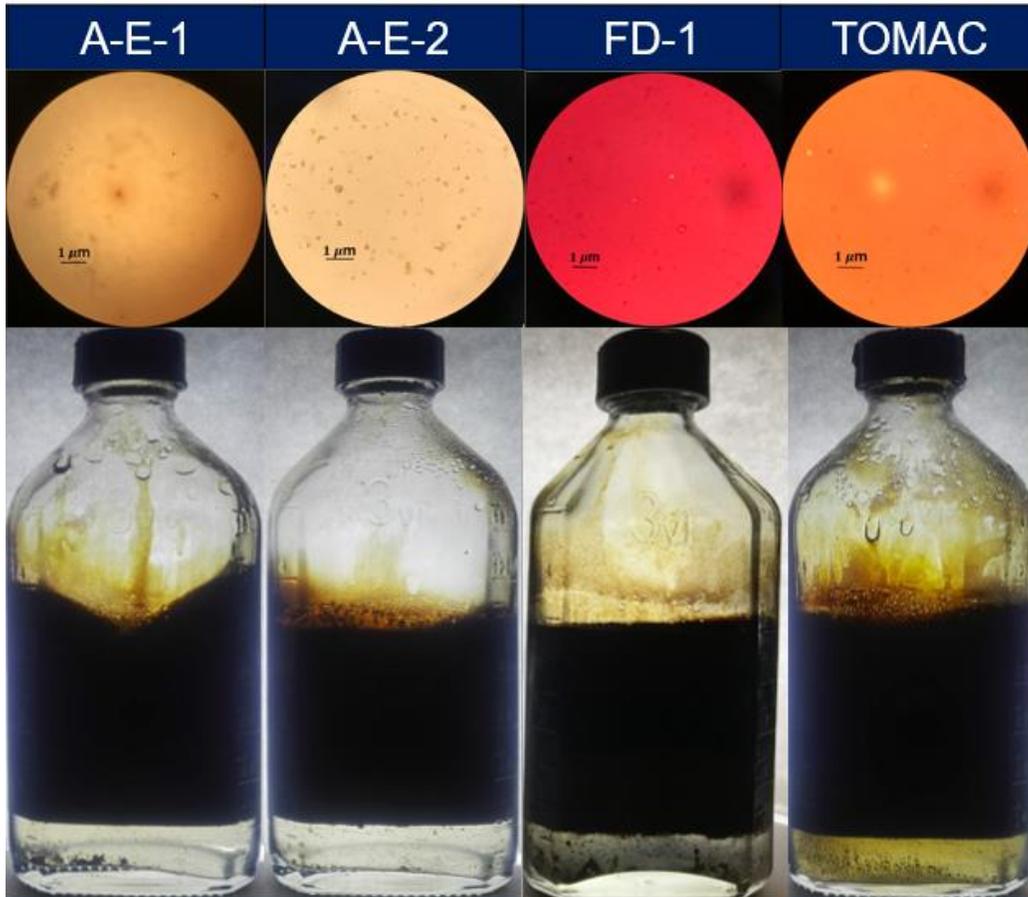
Por otro lado, el FD-1 al igual que el líquido iónico TOMAC mostraron una velocidad de coalescencia similar al A-E-2, aunque únicamente el producto FD-1 removió el 97 %v, seguido por el líquido iónico TOMAC, el cual removió el 95 %v; mientras que el bpolímero acrílico A-E-3 alcanzó una eficiencia de remoción del 90 %v a los 180 min de la evaluación, la cual se mantuvo constante hasta el término de la prueba. Por último, el A-E-4 removió, 85 %v, de la cantidad de agua emulsionada.



**Figura 3.5.** Evaluación del desempeño desmulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 80 °C y 1000 ppm

En la Figura 3.6. se puede apreciar en las micrografías de las muestras de aceite crudo tratadas con los bipolímeros A-E-1 y A-E-2 que no existe la presencia de agua emulsionada; lo cual confirma la remoción total de esta. En las micrografías de las muestras de aceite crudo tratadas con los productos comerciales líquido iónico TOMAC y FD-1 se observó la presencia de gotas de agua de 0.1  $\mu\text{m}$ , siendo mayor la cantidad residual del líquido iónico TOMAC que la del FD-1.

Por otro lado, ambos bipolímeros acrílicos presentan un mejor desempeño en la clarificación del agua removida, mientras que los productos comerciales líquido iónico TOMAC y FD-1 presentan un mal desempeño en este rubro.



**Figura 3.6.** Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros A-E-1 y A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 80 °C y 1000 ppm

### 3.3.3. Evaluación del desempeño de agentes desemulsionantes en el aceite crudo ACA a 80 °C y una dosificación de 500 ppm

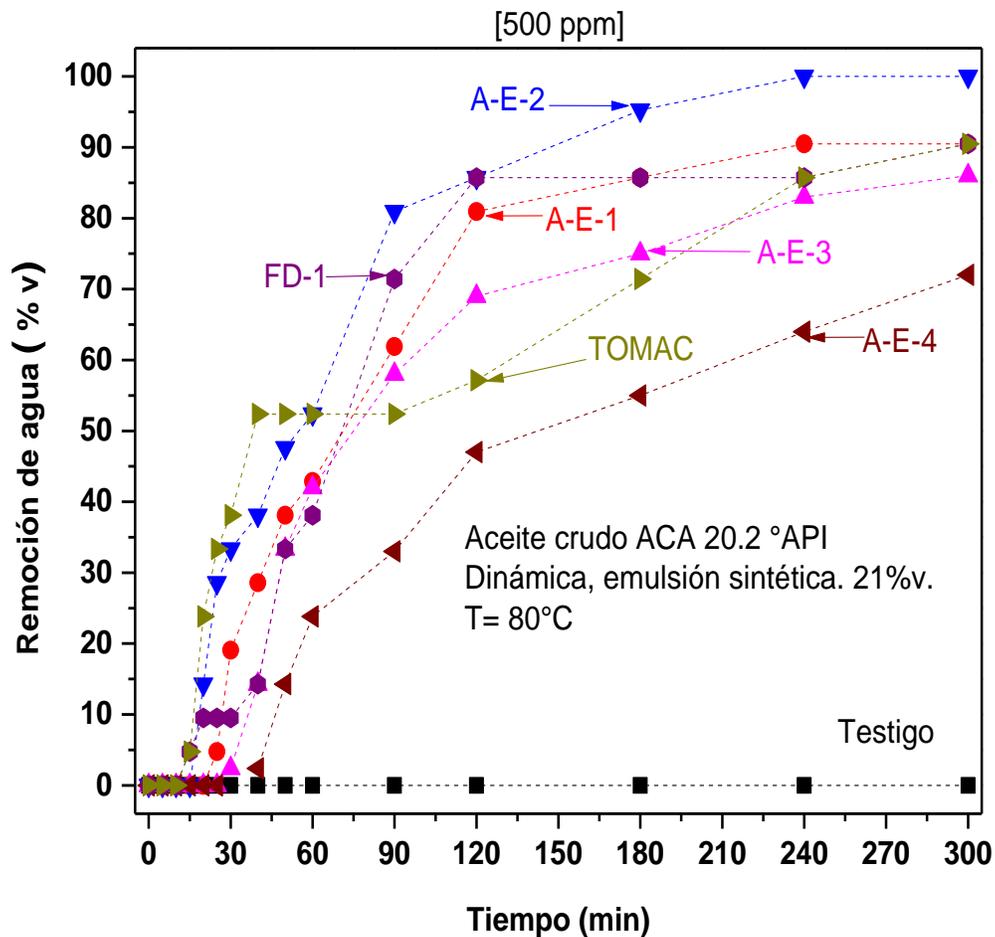
Con el fin de identificar la eficiencia de los productos a la menor concentración y a la misma temperatura que las evaluaciones anteriores, se dosificaron 500 ppm de



los agentes desemulsionantes (tanto bpolímeros acrílicos como productos comerciales).

Los resultados obtenidos de la evaluación se muestran en la Figura 3.7. Es posible observar que, a estas condiciones, la velocidad de coalescencia de los agentes desemulsionantes disminuye aún más que en la evaluación a 1000 ppm. El bpolímero acrílico A-E-2 es el primero de los bpolímeros en desestabilizar la emulsión a los 20 min, presenta la mejor eficiencia de la evaluación removiendo el 100 %v del agua emulsionada a los 240 min. Al mismo tiempo, el bpolímero A-E-1 con una ligera disminución de la velocidad de coalescencia alcanzó una eficiencia del 90 %v, los productos comerciales FD-1 y líquido iónico TOMAC presentan esta misma eficiencia de remoción, en el caso del FD-1 exhibe mejor velocidad de coalescencia que el bpolímero A-E-1 hasta los 180 min, posteriormente está disminuyendo, por lo que para alcanzar tal eficiencia requirió mayor tiempo, alcanzándola al término de la evaluación. Por su parte, el producto comercial líquido iónico TOMAC mostró menor velocidad de coalescencia que el bpolímero A-E-1 y el FD-1. Asimismo, el bpolímero acrílico A-E-3 al término de la evaluación logró un rendimiento del 85 %v. Finalmente, de manera simultánea al bpolímero acrílico A-E-3, el bpolímero A-E-4 fue capaz de remover solo el 70%v de agua emulsionada.

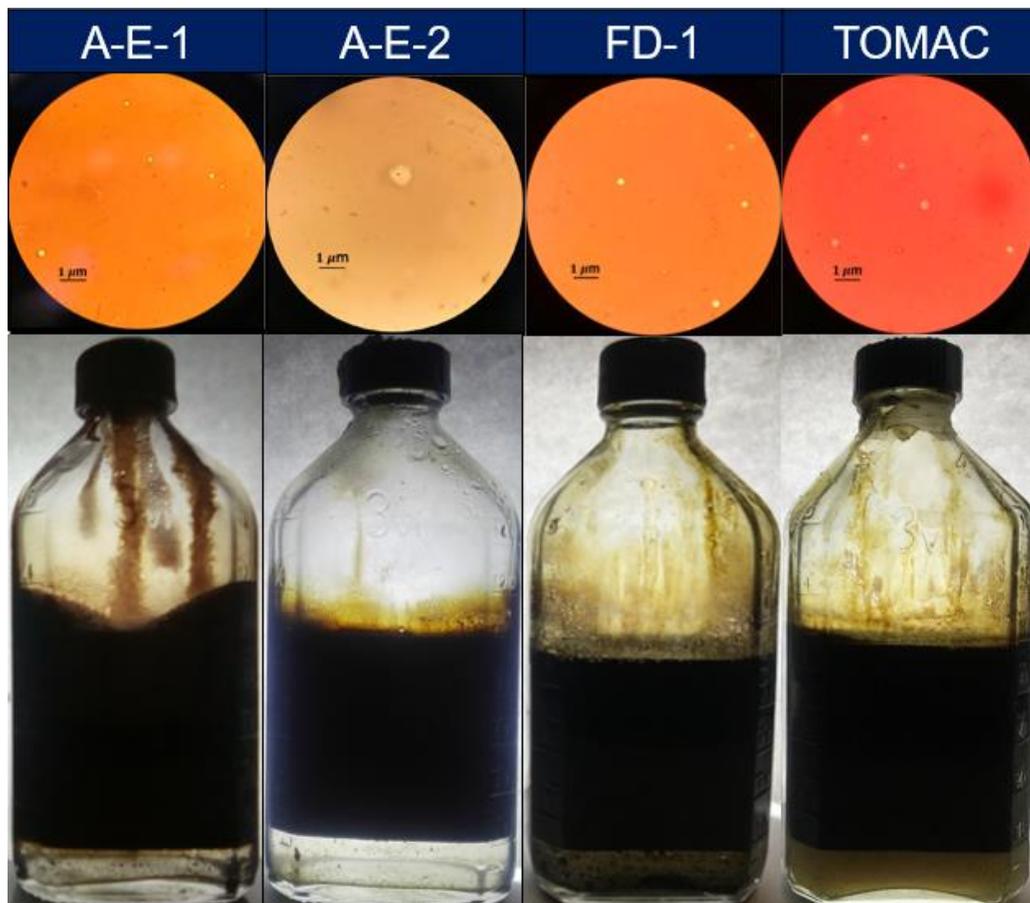
Al disminuir el gradiente de concentración induce una considerable disminución de la velocidad de coalescencia producida por los agentes desemulsionantes. Del mismo modo, es posible identificar que al igual que en evaluación a 1000 ppm, el efecto provocado por el bpolímero de mayor masa molecular promedio (con mayor relación en peso del monómero A), bpolímero acrílico A-E-2, promueve el mejor desempeño para el deshidratado del petróleo a estas condiciones.



**Figura 3.7.** Evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 80 °C y 500 ppm

En la Figura 3.8. se observan las microfotografías y botellas de la evaluación de los bipolímeros acrílicos A-E-1, A-E-2 y de los productos comerciales líquido iónico TOMAC y FD-1. Confirmando la remoción total del agua emulsionada por la ausencia de gotas de esta después del respectivo tratamiento en la microfotografía del bipolímero A-E-2. Sin embargo, en el resto de los productos, se observa una cantidad similar de gotas de agua en las microfotografías del aceite crudo tratado. Además, es claro que el producto A-E-2 induce excelente clarificación y buena en

el caso del bpolímero A-E-1, a pesar de remover menor cantidad de agua, en contraste con los productos comerciales líquido iónico TOMAC y FD-1.



**Figura 3.8.** Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante del bpolímero A-E-1, A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 80 °C y 500 ppm

Con base a los resultados de la Figura 3.7. es notorio que el bpolímero acrílico A-E-2 presente un buen desempeño como agente desemulsionante –coalescedor y clarificante– a bajas concentraciones, siendo el más eficiente que los productos desemulsionantes. Por tal motivo, un solo producto es capaz de remover toda el agua emulsionada en el aceite crudo pesado ACA.



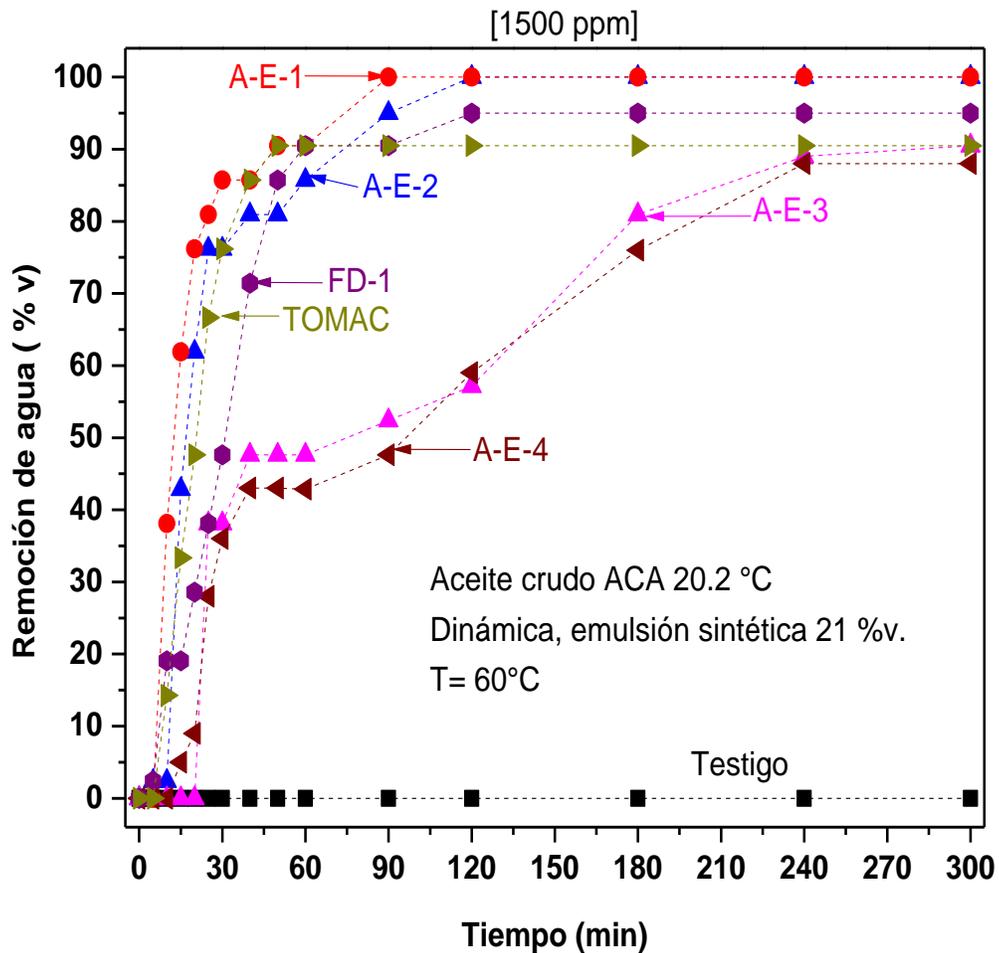
### 3.3.4. Evaluación del desempeño desemulsionantes de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA a 60 °C y 1500 ppm

En la Figura 3.9 se observa el comportamiento de los bipolímeros acrílicos y los productos comerciales al ser evaluados en el aceite crudo ACA como agentes desemulsionantes a 60 °C y 1500 ppm.

Inicialmente el producto comercial líquido iónico TOMAC es el primero de los agentes desemulsionantes en alcanzar su máxima eficiencia, removiendo el 90 %v del agua emulsionada a los 50 min. Posteriormente, el bipolímero acrílico A-E-1 mantiene el mejor desempeño como en la evaluación a 80 °C, desestabilizó y rompió la emulsión a los 10 min eliminando el 40 %v del agua emulsionada, a los 90 min alcanzó una eficiencia de remoción del 100 %v. El bipolímero A-E-2 presenta la misma eficiencia a menor velocidad de coalescencia a los 120 min. La velocidad de coalescencia, tanto de los bipolímeros A-E-1 y A-E-2 como la del producto comercial líquido iónico TOMAC es similar hasta los 20 min iniciada la prueba. En el caso del producto comercial FD-1 reduce su eficiencia de remoción de agua a 95 %v. Finalmente los bipolímeros A-E-3 y A-E-4 presentan la menor eficiencia como coalescedores, a pesar de ello, el bipolímero A-E-3 tuvo una eficiencia de remoción del 90 %v, mientras que el A-E-4 removió el 85 %v.

Al disminuir la temperatura a 60 °C manteniendo la concentración de 1500 ppm, hay disminución de la velocidad de coalescencia de los agentes desemulsionantes respecto a la evaluación a la misma concentración, pero a la temperatura de 80 °C, esto se debe a que ante el decremento de la temperatura promueve una disminución de la colisión de las gotas de agua. Además, esta temperatura promueve el aumento de la viscosidad del aceite, a pesar de ello los bipolímeros consiguen difundirse por el aceite hasta la interface; Sin embargo, se requiere mayor tiempo para eliminar el agua emulsionada. Al igual, el efecto producido por el bipolímero de menor masa molecular promedio posee mayor eficiencia como agente desemulsionante a estas

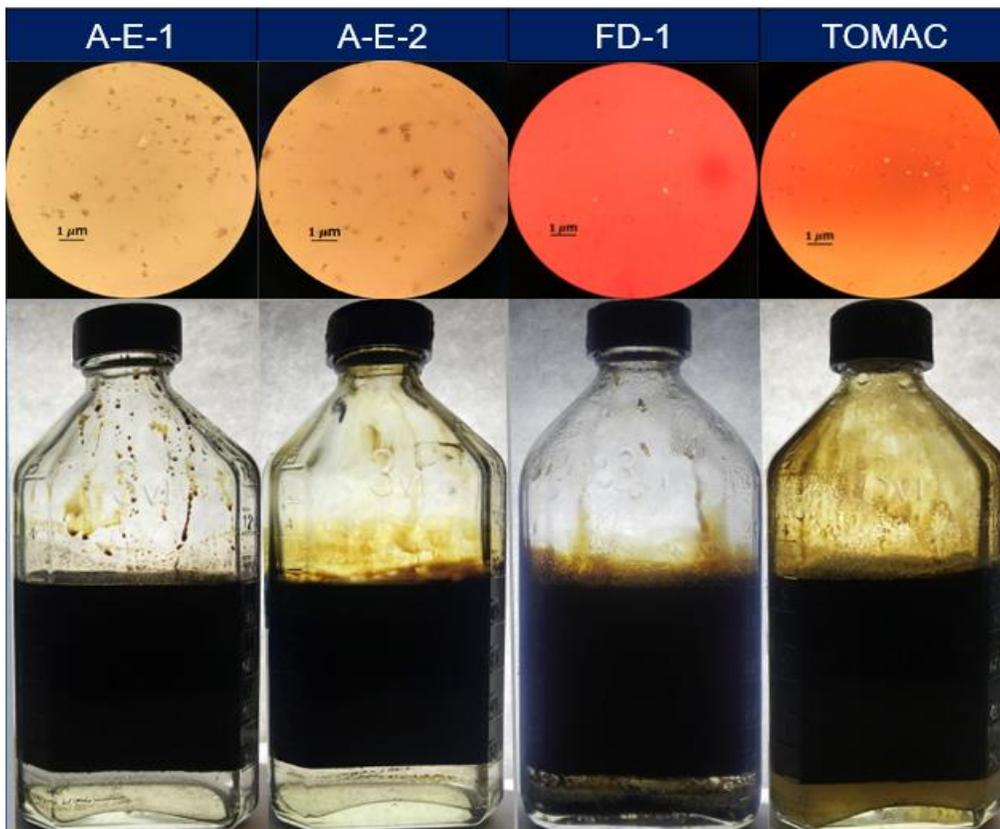
condiciones.



**Figura 3.9.** Evaluación del desempeño desmulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 60 °C y 1500 ppm

En la Figura 3.10. se muestran las microfotografías y las botellas de los bipolímeros acrílicos A-E-1, A-E-2 y de los productos comerciales líquido iónico TOMAC y FD-1. En las microfotografías de las muestras de aceite crudo dosificadas con los bipolímeros A-E-1 y A-E-2 no se perciben gotas de agua, lo que confirma una remoción total del agua emulsionada, es posible observar residuos, probablemente

de lodos asfálticos. Por el contrario, en la micrografía del aceite crudo tratado con el líquido iónico TOMAC se perciben pequeñas gotas del tamaño de máximo  $0.6 \mu\text{m}$  de agua debido a la remoción del 90 %v, mientras que en el caso de la micrografía del FD-1 la cantidad de agua es menor. Los productos A-E-1 y A-E-2 presentan excelente clarificación, superando significativamente a la formulación comercial FD-1 y el líquido iónico TOMAC.



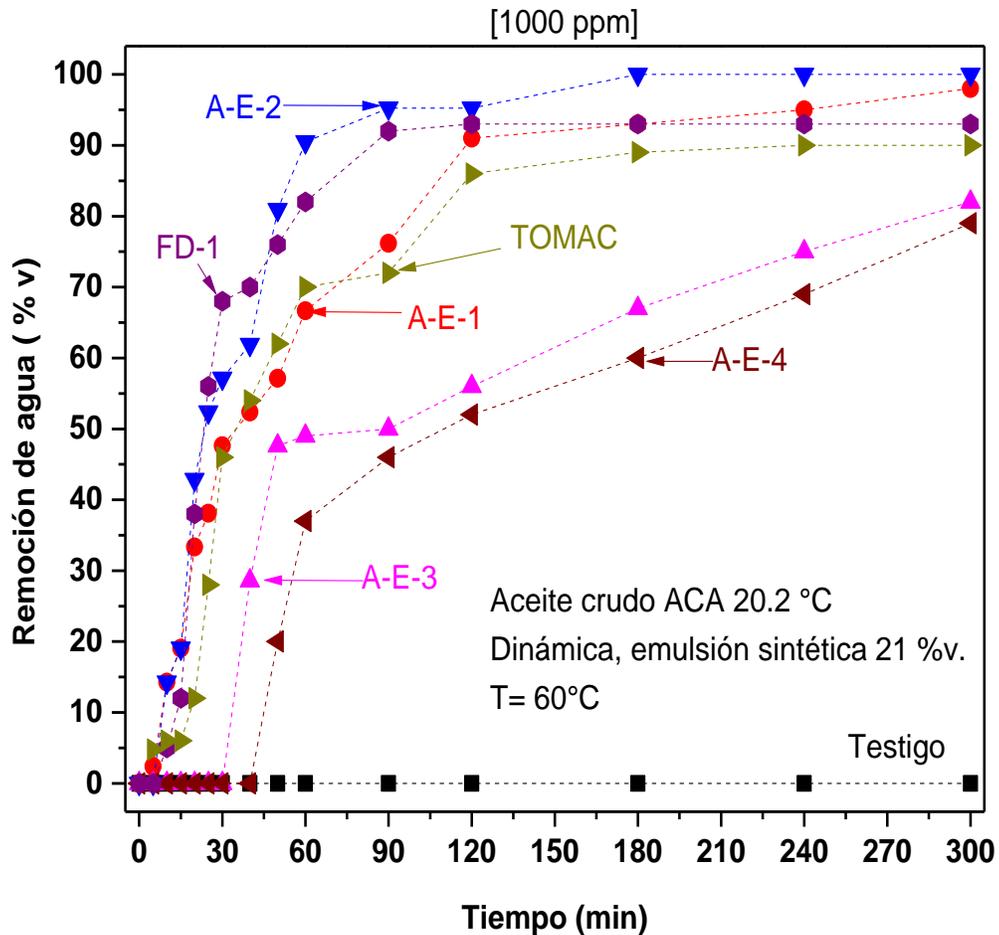
**Figura 3.10.** Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros A-E-1 y A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1500 ppm



### 3.3.5. Evaluación del desempeño desemulsionantes de los bpolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA a 60 °C y 1000 ppm

Con la finalidad de comparar el comportamiento de los agentes desemulsionantes, se realizó la evaluación a 1000 ppm a 60 °C.

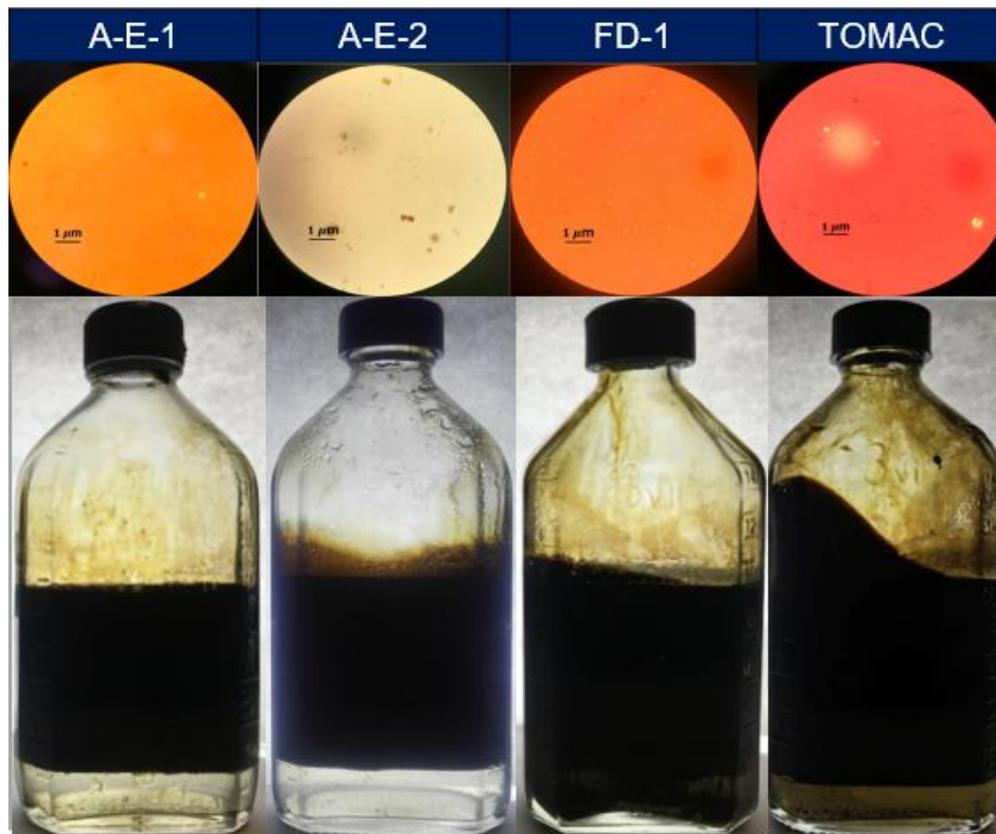
En la Figura 3.11. se aprecia el desempeño desemulsionante de los bpolímeros acrílicos sintetizados y de los productos comerciales. Se observa que los bpolímeros A-E-1 y A-E-2 presentan la mejor eficiencia al remover el 100 % v del agua emulsionada; sin embargo, el bpolímero acrílico A-E-2 tiene mejor velocidad de coalescencia separando el agua a los 180 min, mientras que el bpolímero A-E-1 lo logra al término de la evaluación. El producto comercial FD-1 muestra mejor coalescencia que el bpolímero A-E-1, aun así, únicamente separa 93 %v del agua emulsionada, en el caso del producto comercial líquido iónico TOMAC a menor velocidad de coalescencia que el bpolímero A-E-1 presenta una eficiencia de remoción 90 %v. Por otro lado, los bpolímeros A-E- 3 y A-E-4 mostraron el menor desempeño desemulsionante, removiendo 82 y 79 %v del agua emulsionada. Con respecto a la velocidad de coalescencia a la concentración de 1000 ppm, comparando entre 60 y 80 °C, se observa que al disminuir la temperatura la velocidad de coalescencia del producto A-E-2 actúa de manera similar a los 80°C; sin embargo, existe una ligera depreciación mientras que la coalescencia del resto de los desemulsionantes disminuye considerablemente. Lo anterior resalta la gran capacidad de difusión de este bpolímero, incluso a bajas temperaturas. Del mismo modo la velocidad de coalescencia de los bpolímeros evaluados a 1000 ppm es menor a diferencia de la velocidad presentada a 1500 ppm a 60 °C, a causa de la disminución del gradiente de concentración.



**Figura 3.11.** Evaluación del desempeño desmenuzante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 60 °C y 1000 ppm

En la Figura 3.12. se muestran las microfotografías del aceite crudo después del tratamiento con los agentes desmenuzantes, bipolímeros acrílicos A-E-1 y A-E-2, así como de los productos comerciales FD-1 y líquido iónico TOMAC, asimismo las imágenes de las botellas después de la evaluación. En la microfotografía del bipolímero A-E-2 no hay presencia de agua, lo que confirma la remoción total de esta en la evaluación, pero si la presencia de residuos asfálticos, en la microfotografía del

bipolímero A-E-1 se identifica una mínima cantidad de gotas de agua. De lo contrario con los productos comerciales, es posible observar mayor cantidad de gotas de agua en la micrografía del líquido iónico TOMAC que en la del producto FD-1. Con respecto a la calificación, el producto A-E-2 la mejor clarificación de la fase acuosa y en el caso del bipolímero A-E-1 buena, mientras que los productos comerciales inducen mala clarificación del agua.



**Figura 3.12.** Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desmenuzante de los bipolímero A-E-1, A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 60 °C y 1000 ppm

Se comprueba que, a pesar de la disminución de la temperatura, el efecto en los bipolímeros como agentes deshidratantes sigue siendo significativo, a diferencia con la evaluación a la misma temperatura, pero a mayor concentración (1500 ppm)



los bipolímeros A-E-1 y A-E-2 remueven el 100 %v del agua emulsionada; mientras que al disminuir la concentración solo la eficiencia del bipolímero A-E-1 disminuye, eliminando el 93 %v. Esta tendencia se observa también en la evaluación a 80°C y 1000 ppm, lo cual podría explicarse debido a que a 1500 ppm hay un gradiente de concentración alto, que es lo que promueve el buen desempeño de este bipolímero. En contraste, el A-E-2 debe su capacidad desemulsionante a sus propiedades. Una característica importante de los bipolímeros es que la clarificación de la fase acuosa es superior en comparación con las formulaciones comerciales.

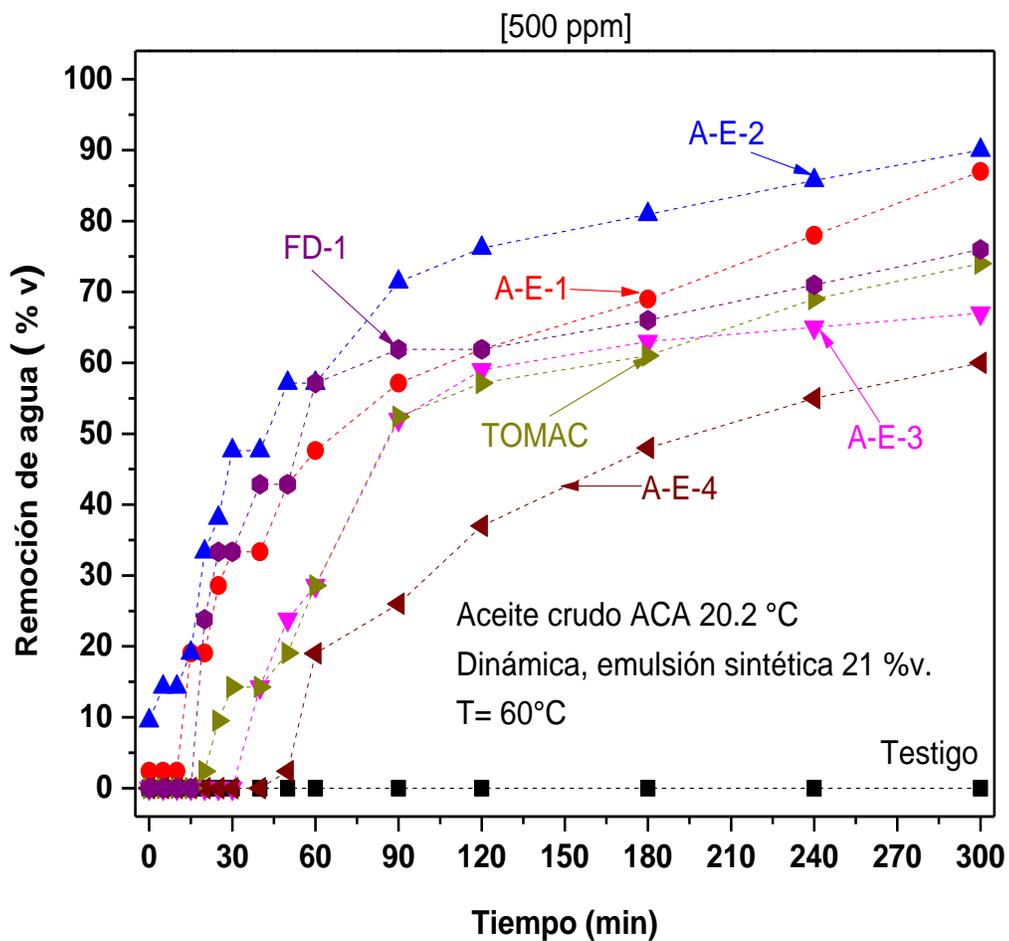
### **3.3.6. Evaluación del desempeño desemulsionantes de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA a 60 °C y 500 ppm**

Finalmente, se evaluaron los agentes desemulsionantes, tanto bipolímeros acrílicos como productos comerciales, a 500 ppm y 60 °C con la finalidad de conocer la eficiencia a estas condiciones como agentes deshidratantes.

En la Figura 3.13. se observa que ningún producto fue capaz de remover el 100 %v del agua emulsionada a esta concentración y temperatura. A pesar de ello, el bipolímero A-E-2 presentó la mejor eficiencia de la evaluación, así como la mejor velocidad de coalescencia, removiendo el 90 %v del agua emulsionada. Enseguida el bipolímero A-E-1 removió el 87 %v, pese a mantener una velocidad de coalescencia menor a la del producto TOMAC hasta los 120 min. En cambio, el líquido iónico TOMAC promovió un menor desempeño eliminando el 76 %v de agua emulsionada, seguido por el FD-1 el cual separó el 74 %v. Por otro lado, los bipolímeros acrílicos A-E-3 y A-E-4 mostraron menor velocidad de coalescencia y menor eficiencia de remoción, eliminando el 67 y 60 %v, respectivamente. Todos los agentes desemulsionantes alcanzan su eficiencia al término de la evaluación.

Al comparar la evaluación a la misma concentración, pero a 80 °C, se observa que al disminuir la temperatura afecta la capacidad de difusión y velocidad de coalescencia de los bipolímeros y productos comerciales como agentes

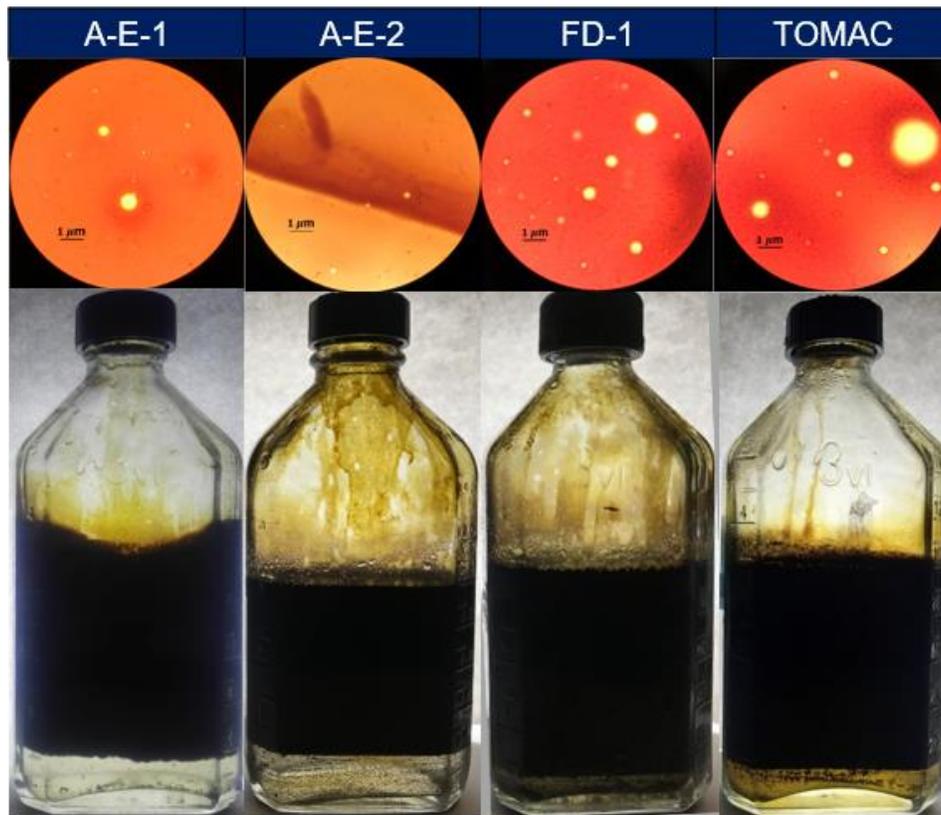
deshidratantes. A pesar de que a 80 °C la remoción total del bipolímero A-E-2 era del 100 %v, el máximo de remoción solo es del 90% al disminuir la temperatura. A una dosificación mayor (1500 ppm) a 60 y 80 °C, la eficiencia de remoción de agua es mejor que a la concentración de 500 ppm, lo cual es efecto del gradiente de concentración.



**Figura 3.13.** Evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros acrílicos en el aceite crudo ACA (20.2 °API) a 60 °C y 500 ppm



En Figura 3.14. se observan todas las micrografías de las muestras de aceite después de la evaluación de los agentes desemulsionantes, bipolarímetros acrílicos A-E-1, A-E-2 y de los productos comerciales líquido iónico TOMAC y FD-1. Es posible observar la presencia de gotas de agua en todas las micrografías; Sin embargo, la muestra tratada con el bipolarímero A-E-2 presenta la menor cantidad de agua debido a su buena eficiencia deshidratante sobre los demás agentes desemulsionantes; además, exhibe el menor tamaño de gota ( $0.1 \mu\text{m}$ ). Por su parte, el bipolarímero A-E-2 se muestra ligeramente más agua que el A-E-1, mientras que los productos comerciales presentan el mayor contenido de agua y el mayor tamaño de la gota de agua. Es necesario destacar la excepcional clarificación de los bipolarímetros acrílicos aún a la mínima dosificación, superando considerablemente a los productos comerciales.



**Figura 3.14.** Capacidad clarificante y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño desemulsionante de los bipolímeros A-E-1 y A-E-2 y de los productos comerciales FD-1 y TOMAC a 60 °C y 500 ppm

Finalmente, en las gráficas de las evaluaciones a las diferentes concentraciones y a las temperaturas de 80 y 60 °C, se observa el resultado de la muestra testigo, en las cuales no se logró romper la emulsión por efecto del calor aplicado a las condiciones dinámicas de la evaluación. De esta manera, en la Figura 3.15. no hay agua removida en las botellas 1 y 2, mientras que en las micrografías existe la presencia de gotas de agua correspondientes al 21 %v de esta en la emulsión.



**Figura 3.15.** Botellas y micrografías de la emulsión residual después de la evaluación del desempeño sin desémulsionante, botella 1 a 80°C y botella 2 a 60°C



## Conclusiones

En este trabajo de investigación se sintetizaron cuatro bipolímeros acrílicos mediante polimerización en emulsión a las condiciones de operación adecuadas para la obtención de cada uno de estos. La conversión de los monómeros fue completa, lo cual se corroboró mediante la ausencia de bandas de doble enlace en el espectro de infrarrojo (FT-IR).

Los bipolímeros acrílicos se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA) determinando de esta manera que la temperatura de degradación comienza a partir de los 283 °C, por ello se corrobora que los bipolímeros pueden emplearse a las temperaturas de 60 y 80 °C sin afectar su eficiencia como agentes desemulsionantes. De esta manera, los bipolímeros acrílicos serán degradados a la temperatura de destilación atmosférica sin generar problemáticas en los procesos posteriores. Dado que los bipolímeros acrílicos al presentar mayor cantidad del monómero A de carácter hidrofóbico permanecen en el aceite crudo.

La caracterización por cromatografía de exclusión de tamaños CET permitió determinar las masas moleculares promedio en número de los bipolímeros acrílicos A-E-1, A-E-2, A-E-3 y A-E-4 (90/10, 80/20, 70/30 y 60/40) las cuales son 20 890; 22 380; 23 930 y 25 405  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  así como la obtención de su respectivo índice de polidispersidad 1.75, 1.49, 1.31 y 1.16. De esta manera, se establece que los bipolímeros presentan una estrecha distribución de las masas moleculares, el bipolímero A-E-1 mostró mayor distribución en comparación con el bipolímero A-E-4.

Con la caracterización del aceite crudo ACA, se determinó que se trató de un aceite crudo pesado (20.2 °API), con: contenido de sal  $>430.00 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  ( $>151.00 \text{ lb por cada } 1000 \text{ bbl}$ ), contenido de parafina 0.85 %p, agua por destilación 0.0 %v, agua y sedimentos 0.1 %v debido a la nula presencia de agua en el aceite crudo se realizó



una emulsión sintética para la evaluación de los bpolímeros acrílicos, temperatura de escurrimiento  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  e insolubles en *n*-heptano 12.70 %p.

A partir del análisis SARA se determinó la composición del aceite crudo pesado, correspondiendo el 17.98, 17.13, 50.07 y 14.72 %p a cada una de las fracciones, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, estableciendo a partir de éstas el índice de inestabilidad coloidal igual a 0.4865, de manera se constató que el aceite crudo pesado estudiado era estable.

La caracterización de las fracciones SARA por osmometría de presión de vapor, determinó la masa molecular promedio en número de 388.2, 437.0, 853.2 y 4467.2  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , siendo la fracción de los asfaltenos la más pesada, por lo que esta repercutió mayormente en la estabilidad de la emulsión.

Se encontró que de los bpolímeros acrílicos, el bpolímero acrílico A-E-1 a la concentración de 1500 ppm y a la temperatura de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  mostró el mejor desempeño del resto de los bpolímeros acrílicos como agente desemulsionante, removiendo el 100 %v del agua emulsionada en un tiempo de 40 min, del mismo modo logró esta misma eficiencia de remoción a la temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no obstante, requirió mayor tiempo en alcanzarla (90 min). Asimismo, se determinó que a la concentración de 1000 y 500 ppm el bpolímero A-E-2 presenta mejor eficiencia a las temperaturas de  $80$  y  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre el bpolímero A-E-1, sin embargo, el tiempo en alcanzar esta eficiencia es mayor que en las evaluaciones a 1500 ppm. En cambio, los bpolímeros A-E-3 y A-E-4 mostraron menor eficiencia de remoción agua y velocidad de coalescencia las cuales decrecieron aún más al disminuir la concentración a 500 ppm y a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Se comprobó que la masa molecular de los bpolímeros influye directamente en su eficiencia como agentes desemulsionantes, en este sentido los bpolímeros A-E-1 y A-E-2 al presentar menor masa molecular promedio (20 890 y 22 380  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )



mostraron mejor eficiencia de remoción de agua, esto se debe a la facilidad de difusión a través del aceite crudo para alcanzar la interface. A diferencia los bipolímeros A-E-3 y A-E-4 al tener mayor masa molecular ( $23\ 930$  y  $25\ 405\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), alcanzar la interfaz es más difícil. De igual forma, se confirmó que los bipolímeros presentan mejor eficiencia a una alta concentración ( $1500\ \text{ppm}$ ) y a una temperatura elevada ( $80^\circ\text{C}$ ).

Finalmente, los bipolímero acrílicos son moléculas trifuncionales ya que inducen la ruptura de la emulsión, promueven la coalescencia de las gotas y remueven el agua emulsionada con excelente clarificación, en comparación con los productos comerciales.



## Bibliografía

- [1] PEMEX (2019, dic. 05). "Crudo Altamira". [En línea]. Disponible en: <<https://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo/crudo-altamira.aspx>>. Consulta: [diciembre 2019]
- [2] PEMEX (2019, dic. 05). "Crudo Maya". [En línea]. Disponible en: <<https://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo/crudo-maya.aspx>>. Consulta: [diciembre 2019]
- [3] PEMEX (2019, dic. 05). "Crudo Istmo". [En línea]. Disponible en: <<https://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo/crudo-istmo.aspx>>. Consulta: [diciembre 2019].
- [4] PEMEX (2019, dic. 05). "Crudo Olmeca". [En línea]. Disponible en: <<https://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo/crudo-olmeca.aspx>>. Acceso: diciembre 2019.
- [5] PEMEX. (2018) *Anuario Estadístico 2018*. [En línea]. Disponible en: <[https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Anuario%20Estadistico%20Archivos/anuario-estadistico\\_2018.pdf](https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Anuario%20Estadistico%20Archivos/anuario-estadistico_2018.pdf)>. Consulta: [diciembre 2019]
- [6] G. Cendejas, F. Arreguín, L. V. Castro, E. A. Flores, and F. Vázquez, "Demulsifying super-heavy crude oil with bifunctionalized block copolymers", *Fuel*, vol. 103, pp. 356-363. August 2012.
- [7] H. K. Abdel-Aal, M. Aggour and M. A. Fahim, *Petroleum and gas field processing*, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003, pp. 137-202.
- [8] F. Janitzio-Morales y J. G. Villegas-González. "Deshidratado de aceite crudo", *Memoria petrolera*. pp. 06-07. mayo 2015.
- [9] S. Marfisi y J. L. Salager, *Deshidratación de crudo*, Mérida: laboratorio FIRP, mayo 2004. [En línea]. Disponible en: <<https://es.firp-ula.org/wp->



[content/uploads/2019/07/S853PP\\_Deshidratacion.pdf](#)>. Consulta: [noviembre 2019]

[10] F. Janitzio-Morales y J. G. Villegas-González, "Deshidratado de aceite crudo", *Memoria petrolera*. pp. 06-07. Julio 2015.

[11] E. Cevada, N. Palacios, E. Hernández, L. Castro, A. López, C. Flores, F. Álvarez, and F. Vázquez, "Novel petroleum demulsifiers based on acrylic random copolymers", *Journal Dispersion Science and Technology*. Vol. 40, n.º 4, pp. 495-506. *october 2018*.

[12] S. A. Issaka, A. H. Nour, and R. M. Yunus, "Review on the fundamental aspects of petroleum oil emulsions and techniques of demulsification". *J. Pet. Environ. Biotechnol.* vol. 6, n.º 214, pp. 1-15, 2015.

[13] D. C. Araque-Barrera y R. A. Barrera-Mongui, *Análisis de sensibilidad de los métodos convencionales para la deshidratación de emulsiones de crudos pesados*, tesis de licenciatura, Universidad Industrial de Santander. Colombia. 2012.

[14] K. Chandran, S. Krishnan and C. M. Sinnathambi, "Application of different groups of demulsifier in water-in-oil emulsion". *Journal of Applied Science and Agriculture*, vol. 9, nº 18, pp. 245-247. October 2014.

[15] L. Zhang, H. Ying, S. Yan, N. Zhan, Y. Guo and W. Fang, "Hyperbranched poly (amido amine) as an effective demulsifier for oil-in-water emulsions of microdroplets". *Fuel*. vol. 211, pp. 197-205. January 2018.

[16] E. I. Hernández-Carbajal, C. A. Flores-Sandoval, F. Alvarez-Ramirez, A. López-Ortega, R.J. García-Jiménez, G. Zavala-Olivares, J. C. Clavel-López, and F. S. Vázquez-Moreno, "Demulsifiers for crude oil based on acrylic-amino acrylic random copolymers of controlled molecular mass"; U.S. Pat. No. 15/726,793. June 14, 2018.



- [17] R. J. García-Jiménez, *Estudio teórico-experimental del rompimiento de emulsiones agua/petróleo mediante copolímeros base acrílicos*, tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, 2016.
- [18] C. A. Flores-Sandoval, M. A. Chavez-Mora, E. B. Zamora-Guerrero, A. López-Ortega, G. Zavala-Olivares, F. Álvarez-Ramirez and F. S. Vázquez-Moreno, "Water/crude oil removers based on alkylacrylic-carboxyalkylacrylic random copolymers of controlled molecular mass"; U.S. Pat. No. 16/109,135. Sep 12, 2019.
- [19] PEMEX. (2011) *Anuario Estadístico 2011*. [En línea]. Disponible en: [https://www.pemex.com/acerca/informes\\_publicaciones/Documents/anuario\\_estadistico/anuario\\_estadistico\\_2011.pdf](https://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Documents/anuario_estadistico/anuario_estadistico_2011.pdf). Consulta: [diciembre 2019]
- [20] J. Lluch-Urpí, *Tecnología y margen del refino del petróleo*, Madrid: Díaz De Santos, 2008, pp. 1-21.
- [21] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed. Boca Ratón: CRC Press, 2006, pp. 212-230.
- [22] M. A. Fahim, T. A. Al-Sahhaf and A. S. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*. Boston: Elsevier, 2010, pp. 11-29.
- [23] L. W. Leffler. *Petroleum refining for the nontechnical person*. Oklahoma, United States of America: PennWellBooks, 1985, pp. 6-11.
- [24] *Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation*, ASTM International, ASTM D4006-16e1, 2016.
- [25] *Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)*, ASTM International, ASTM D4007-11(2016) e1, 2016.
- [26] *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*, ASTM International, ASTM D445-19a, 2019.



- [27] Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method, ASTM International, ASTM D1298-12b (2017), 2017.
- [28] Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method), ASTM International, ASTM D3230-19, 2019.
- [29] Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method), ASTM International, ASTM D6470-99(2020), 2020.
- [30] Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils, ASTM International ASTM D5853-17a, 2017.
- [31] Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure of Crude Oil: VPCR<sub>x</sub> (Expansion Method), ASTM International, ASTM D6377-20, 2020.
- [32] Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry, ASTM International, ASTM D5708-15(2020) e1, 2020.
- [33] Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry, ASTM International, ASTM D5863-00a(2016), 2016.
- [34] Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, ASTM International, ASTM D4294-16e1, 2016.
- [35] M. E. Abdel-Raouf, *Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization*, Egyp: intechopen 2012, pp. 7-21.
- [36] M. Sterwart and K. Arnold, *Emulsions and oil treating equipment*, United States of America: Elsevier, 2009, pp. 1-75.



- [37] L. I. Tolosa, *Emulsiones estabilizadas con partículas*. Mérida: Laboratorio FIRP, 2016. [En línea]. Disponible en: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/SC280R.pdf>> Consulta: [enero 2020]
- [38] S. Akbari and A. H. Nour, "Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review", *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies*, vol. 1, n° 1, pp. 14-21, september 2018.
- [39] I. Velásquez y J. C. Pereira, "Emulsiones de agua en crudo. Aspectos Generales", *INGENIERÍA UC*, vol. 21, n° 3, pp. 45-54, diciembre 2014
- [40] D. Daltin, *TENSOACTIVOS química*, São Paulo: Blucher, 2011, pp. 11-19.
- [41] T. F. Tadros, *An introduction to surfactants*, Berlín: De Gruyter, 2014, pp. 5-24.
- [42] J. L. Salager, *SURFACTANTES*, 2ª ed. Mérida: Laboratorio FIRP, 2002. [En línea]. Disponible en: <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S300A.pdf>>. Consulta: [febrero 2020].
- [43] J. L. Salager y A. Fernández, *SURFACTANTES V. Otros Surfactantes*. Mérida: Laboratorio FIRP, 2004. [En línea]. Disponible en: <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S304.pdf>> Consulta: [febrero 2020]
- [44] A. Fernández, J. L. Salager y C. Scorzza, *SURFACTANTES IV*. Mérida: Laboratorio FIRP, 2004. [En línea]. Disponible en: <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S303.pdf>> Consulta: [febrero 2020]
- [45] M. R. Porter, *Hanbook of surfactants*, New York: Springer Science Business Media LLC, 1991, pp. 54-211.
- [46] R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, 3ª ed., Boca Raton: CRC Press, 2011, pp. 93-355.



- [47] B. R. Seymour y E. C. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*, 3ªed. Barcelona: Reverte, 2002, pp. 91-342.
- [48] G. Odian, *Principles of polymerization*. 4<sup>th</sup> ed. New York: Wiley-Interscience, 2004, pp. 298-368.
- [49] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter and B. Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, 5ª ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, pp.48-119.
- [50] R. O. Ebewele, *Polymer science and technology*. Florida: CRC Press, 2000, pp. 258-279.
- [51] F. W. Billmeyer, *Textbook of polymer science*, United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 1984, pp. 126-134.
- [52] M. U. Velasco y Y. P. Mehrenberger, *Los polímeros*. Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional. 1996, pp. 212-218.
- [53] P. A. Lovell and F. J Schork, "Fundamentals of Emulsion Polymerization", *Biomacromolecules*, vol. 21, n° 11, pp. 4396–4441. June 2020.
- [54] P.A. Lovell and M.S. El-Aasser. *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, New York: J. Wiley, 1997, pp. 207-291.
- [55] C. Chorng-Shyan, *Principles and applications of emulsion polymerization*, New York: J. Wiley, 2008, pp. 175-194.
- [56] H. Berber-Yamak, "emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate-based emulsion polymers", *Polymer's science*, Turkey: IntechOpen, 2013, pp. 35-72.
- [57] S. Koltzenburg, M. Maskos and O. Nuyken, *Polymer chemistry*, Berlín: Springer, 2016, pp. 50-86.
- [58] J. P. Wauquier, *El refinado del petróleo*. Madrid: Díaz de Santos. 2004, pp. 213-223.



- [59] A. Y. León and M. J. Parra, "Determination of molecular weight of vacuum residue and their sara fractions", *CT&F Ciencia tecnología y futuro*, vol. 4, n.º 2, pp. 101-112, December 2010.
- [60] N. M. Guerrero-Candela y G. E. Suarez-Ríos, *Determinación de pesos moleculares de petróleo por VOP y GPC*, tesis de Licenciatura, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2005.
- [61] S. López-Ramirez, A. Estrada-Monje y J. R. Herrera-Reséndiz, Copolimerización en Emulsión del Acrilato de Butilo y Estireno, *Conciencia Tecnológica*, n.º. 50, pp. 32-37, diciembre, 2015.
- [62] R. Guzmán-Rodas, *Evaluación de la estabilidad de asfaltenos de aceites crudos durante su almacenamiento*, tesis de doctorado, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, 2012.



## Anexos

### Anexo I. Lista de material y equipo de laboratorio

Para poder realizar la reacción de síntesis de los bipolímeros y su evaluación como agentes desemulsionantes, se utilizaron los siguientes materiales y equipos de laboratorio que se enlistan en las Tablas A.I.1. y A.I.2.

**Tabla A.I.1.** Material y equipo de laboratorio

Cantidad	Material
1	Cristalizador de 500 mL
1	Matraz con 1 boca central y 2 laterales de 250 mL
4	Frascos de vidrio con tapa de 25 mL
3	Espátulas de metal chicas
1	Embudo de vidrio chico
1	Termómetro de mercurio
2	Adaptadores porta termómetro
2	Balas magnéticas chicas
3	Probetas graduadas de 100 mL
1	Probeta graduada de 10 mL
1	Vaso de precipitados de 100 mL
1	Vaso de precipitados de 500 mL
1	Pipeta graduada de 25 mL
1	Pipeta graduada de 10 mL
1	Pipeta graduada de 5 mL
1	Pipeta graduada de 1 mL



**Tabla A.I.1.** Material y equipo de laboratorio (continuación...)

Cantidad	Material
1	Propipeta
1	Caja Petri
1	Frasco de vidrio ámbar de 75 mL
2	Parrillas eléctricas con agitación
1	Sistema de refrigeración
1	Bomba peristáltica

**Tabla A.I.2.** Material y equipo utilizado para evaluación de los bipolímeros

Cantidad	Material y equipo
1	Baño de calentamiento dinámico
1	Agitador mecánico con baso de acero inoxidable
20	Botellas de vidrio graduadas de 150 mL
5	Pipetas graduadas de 10 mL
5	Pipetas graduadas de 5 mL
1	Propipeta

## Anexo II. Sustancias Químicas

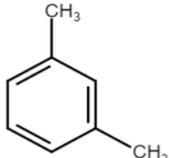
Puede verse en la Tabla A.II.1. los reactivos utilizados para realizar la reacción de síntesis de los bipolímeros acrílicos aleatorios y para su evaluación como agentes desemulsionantes.

**Tabla A.II.1. Reactivos**

Reactivo	Formula condensada	Estructura	Aplicación del reactivo
A	-	-	Monómero 1 Acrilato de alquilo
E	-	-	Monómero 2 carboxialquilacrílicos
Tioles	$C_nH_{2n+2}S$		Tijera molecular
Oximulsion B-2000	-	-	Surfactante
Persulfato de amonio	$(NH_4)_2S_2O_8$		Iniciador 1
Peróxido de benzoilo	$C_{14}H_{10}O_4$		Iniciador 2
Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3$		Buffer
Agua desionizada	$H_2O$		Medio de reacción
Nitrógeno	$N_2$		Atmósfera



**Tabla A.II.1. Reactivos (continuación...)**

Reactivo	Formula condensada	Estructura	Aplicación del reactivo
Xileno	$C_{12}H_{10}$		Solvente