



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

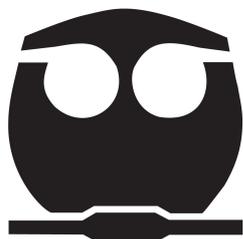
**SINTESIS DE COMPUESTOS CUATERNARIOS DE
AMONIO COMO AGENTES DESEMULSIFICANTES PARA
SU APLICACIÓN EN EL PROCESO DE DESHIDRATACION
DE MEZCLAS DE ACEITE CRUDO PESADO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

MARCO AURELIO FLORES HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JAIME PIO NORIEGA BERNECHEA

VOCAL: Profesor: AGUSTIN PALMA DE LA CRUZ

SECRETARIO: Profesor: EUGENIO ALEJANDRO FLORES OROPEZA

1er. SUPLENTE: Profesor: MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS

2° SUPLENTE: Profesor: MARTIN ANDRES IGLESIAS ARTEAGA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

ASESOR DEL TEMA:

EUGENIO ALEJANDRO FLORES OROPEZA _____

SUSTENTANTE:

MARCO AURELIO FLORES HERNÁNDEZ _____

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
INDICE DE TABLAS	8
INDICE DE FIGURAS	9
ABREVIATURAS	11
INTRODUCCIÓN	12
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	15
1.2.1 Objetivo general	15
1.2.2 Objetivos Específicos	16
1.2.3 Hipótesis de trabajo.	16
MARCO TEÓRICO	17
2.1 ANTECEDENTES	17
2.2 BASES TEÓRICAS	18
2.2.1 Características de las emulsiones	18
2.2.2 Tipos de emulsiones	18
2.2.3 Formación y preparación de emulsiones	19
2.2.4 Emulsiones de agua en petróleo crudo	20
2.2.4.1 Causas de emulsiones estables	21
2.2.4.2 Estabilidad y factores de ruptura de las emulsiones	23
2.2.4.2.1 Sedimentación	24
2.2.4.2.2 Floculación	25
2.2.4.2.3 Coalescencia	26
2.2.4.3 Factores naturales que afectan la estabilidad de una emulsión	26
2.2.4.3.1 Contenido de agua	26
2.2.4.3.2 Temperatura	27
2.2.4.3.3 Gravedades específicas o densidad diferencial	27
2.2.4.3.4 Tamaño de la gota	27
2.2.4.3.5 Relación de volumen de fase	27

2.2.4.3.6	Edad o envejecimiento de la interfase	28
2.2.4.3.7	Salinidad de la salmuera	28
2.2.5	Tensoactivos o surfactantes	28
2.2.5.1	Tipos de tensoactivos según el tipo de disociación	30
2.2.5.1.1	Tensoactivos iónicos	30
2.2.5.1.1.1	Tensoactivos catiónicos	30
2.2.5.1.1.2	Tensoactivos aniónicos.	31
2.2.5.1.1.3	Tensoactivos zwitteriónicos o anfóteros	31
2.2.5.1.2	Tensoactivos no iónicos	32
2.2.5.2	Tipos de tensoactivos según su estructura	32
2.2.5.2.1	Tensoactivos convencionales	34
2.2.5.2.2	Tensoactivos bolaform	34
2.2.5.2.3	Tensoactivos gemini	34
2.2.5.2.4	Tensoactivos multiarmados polivalentes	35
2.2.5.3	Tensión superficial como propiedad física de los tensoactivos	35
2.2.6	Formulación fisicoquímica del tensoactivo	36
2.2.7	Tipos de agentes químicos desemulsificantes para crudo	36
2.2.8	Elección del tensoactivo como desemulsificante	38
2.2.8.1	Compuestos de amonio cuaternarios como desemulsificante catiónicos	38
2.2.8.2	Las aminas y su relación con los compuestos de amonio cuaternarios	40
2.2.8.3	Estructura y propiedades del catión de amonio cuaternario	42
2.2.9	Técnicas de caracterización de tensoactivos desemulsificantes	43
2.2.9.1	Punto de fusión	43
2.2.9.2	Espectroscopia de infrarrojo	44
2.2.9.3	Espectroscopia de Resonancia Magnética nuclear	45
2.2.10	Proceso de desemulsificación por etapas.	46
2.2.11	Método Prueba de la Botella	47

DISEÑO EXPERIMENTAL	49
3.1 PROCEDIMIENTO DE SINTESIS DE TENSOACTIVOS COMO DESMULSIFICANTES TIPO AMONIO CUATERNARIOS	49
3.2 CARACTERIZACION DE LOS TENSOACTIVOS COMO DESEMULSIFICANTES TIPO AMONIO CUATERNARIOS	51
3.3 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA MUESTRA DE CRUDO CANTARELL, POZO IXQUIC-3	52
3.4 PREPARACION Y ESTABILIDAD DE LA EMULSION	52
3.5 PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACION POR METODO DE LA PRUEBA DE BOTELLA	54
3.6 EQUIPOS, MATERIALES Y SUSTANCIAS	57
3.6.1 Equipos	57
3.6.2 Materiales	57
3.6.3 Sustancias	58
3.7 PRECAUCIONES DE SEGURIDAD EN EL LABORATORIO	58
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
4.1 RESULTADOS Y ANALISIS DE LA SINTESIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS COMO DESEMULSIFICANTES TIPO AMONIO CUATERNARIOS	59
4.2 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS COMO DESEMULSIFICANTES TIPO AMONIO CUATERNARIOS	60
4.2.1 Resultados del Punto de fusión de los productos desemulsificantes	60
4.2.2 Análisis del Punto de fusión de los productos desemulsificantes	60
4.2.3 Resultados de la Espectroscopia de Infrarrojo (IR) de los desemulsificantes obtenidos tipo amonio cuaternarios	60
4.2.4 Análisis de la Espectroscopia de Infrarrojo (IR) de los desemulsificantes obtenidos tipo amonio cuaternarios	63
4.2.5 Resultados de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los desemulsificantes obtenidos tipo amonio cuaternarios	64

4.2.6 Análisis de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los desemulsificantes obtenidos tipo amonio cuaternarios	70
4.4.6.1 Análisis en Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	71
4.4.6.2 Análisis en Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C	72
4.3 ANALISIS DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSION	73
4.4 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL CRUDO CANTARELL, POZO IXQUIC-3	73
4.4.1 Resultados de la caracterización fisicoquímica del crudo Cantarell, pozo lxquic-3	73
4.4.2 Análisis de resultados de la caracterización fisicoquímica del crudo Cantarell, pozo lxquic-3	74
4.5 RESULTADOS Y ANALISIS DEL PROCESO DE DESEMULSIFICACIÓN DEL CRUDO CANTARELL, POZO IXQUIC-3 POR EL METODO DE PRUEBA DE LA BOTELLA	75
4.6 RESULTADOS Y ANALISIS DE LA EFICIENCIA DE LOS DESEMULSIFICANTES EN LA PRUEBA DE LA BOTELLA.	75
CONCLUSIONES	83
BIBLIOGRAFÍA	84
APENDICE	89

INDICE DE TABLAS

Tabla N°	Nombre de la tabla	Pág.
Tabla 1.1	Parámetro internacional API que diferencia las calidades del crudo.	15
Tabla 2.1	Relación de las aminas con compuestos de amonio.	44
Tabla 3.1	Cantidades empleadas de octadecilamina y ácidos fuertes	51
Tabla 4.1	Resultados obtenidos del punto de fusión de los desemulsificantes de acuerdo a la clave asignada.	62
Tabla 4.2	Resultado de los Desplazamientos químicos de acuerdo a los espectros de RMN en ¹ H de MM, MP y MS.	71
Tabla 4.3	Resultado de los Desplazamientos químicos de acuerdo a los espectros de RMN en ¹³ C de MM, MP y MS.	72
Tabla 4.4	Resultados de la caracterización fisicoquímica del crudo pesado	76
Tabla A1	Datos generales obtenidos de las hojas del laboratorio de caracterización de crudo en el que se muestra la concentración de los desemulsificantes a 1500 ppm, el desemulsificante FC a 100 ppm utilizado como referencia y el blanco empleado	93
Tabla A2	Datos generales obtenidos de las hojas del laboratorio de caracterización de crudo en el que se muestra la concentración de los desemulsificantes a 1000 y 500 ppm, el desemulsificante FC a 100 ppm utilizado como referencia y el blanco empleado	94
Tabla A3	Datos generales obtenidos de las hojas del laboratorio de caracterización de crudo en el que se muestra la concentración de los desemulsificantes a 400 y 200 ppm, el desemulsificante FC a 100 ppm utilizado como referencia y el blanco empleado	95
Tablas A4	Datos extraídos de datos generales para reordenar y comparar tiempo vs eficiencia con respecto a la concentración de cada desemulsificante	96
Tablas A5	Datos extraídos de tabla anterior pero en porcentaje de eficiencia vs tiempo, con respecto a la concentración de cada desemulsificante.	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura Nº	Nombre de la figura	Pág.
Figura 1.1	Ejemplo de consistencia visual de un crudo pesado.	14
Figura 2.1	Tipos de fases en emulsiones.	21
Figura 2.2	Microfotografía de una emulsión agua en petróleo crudo.	23
Figura 2.3	Estimación de agua emulsionada contenida en crudo.	24
Figura 2.4	Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de una emulsión del tipo A/P.	26
Figura 2.5	Estructura anfipática de los surfactantes.	31
Figura 2.6	Clasificación y representación esquemática de los tipos de tensoactivos según el tipo de disociación.	32
Figura 2.7	Esquema de diversos grupos de tensoactivos de acuerdo a su estructura.	35
Figura 2.8	Representación de una molécula para tensoactivos catiónicos.	41
Figura 2.9	Tipos de aminas derivadas del amoniacó.	42
Figura 2.10	Sales de amonio cuaternarias.	43
Figura 2.11	Catión de amonio cuaternario. Los grupos R pueden ser los mismos o diferentes grupos alquilo o arilo, además, los grupos R pueden estar enlazados.	45
Figura 2.12	Panorama general por etapas del proceso de ruptura de una emulsión A/P.	48
Figura 3.1	Vías de síntesis de los compuestos tensoactivos catiónicos.	52
Figura 3.2	Equipo de síntesis de los tensoactivos desemulsificantes de CP.	52
Figura 3.3	Rotavapor empleado en la síntesis de los tensoactivos desemulsificantes.	52
Figura 3.4	Aparato de Fisher para medir el punto de fusión de los tensoactivos.	53
Figura 3.5	Espectrómetro Nicolet Nexus 470 FT-IR.	53
Figura 3.6	Muestra de CP en frascos de litro para su mejor manipulación.	54
Figura 3.7	Vaciado de crudo pesado para su preparación.	55

Figura 3.8	Proceso de mezclado de agua en crudo para obtener la emulsión A/P.	55
Figura 3.9	Vaciado de la emulsión A/P en cada uno de los frascos oblongos para la prueba de botella.	56
Figura 3.10	Dosificación a diferentes concentraciones de los productos deshidratantes a cada botella.	56
Figura 3.11	Inspeccionaron las botellas para calificación del rendimiento de los reactivos evaluados.	57
Figura 3.12	Diagrama de flujo del protocolo experimental.	58
Figura 4.1	Diagrama de síntesis de los productos MM, MS y MP sintetizados como muestra la reacción entre una amina primaria (OA) y los respectivos ácidos empleados.	61
Figura 4.2	Espectro de Infrarrojo del deshidratante MM.	63
Figura 4.3	Espectro de Infrarrojo del deshidratante MP.	64
Figura 4.4	Espectro de Infrarrojo del deshidratante MS.	64
Figura 4.5	Espectro de RMN ¹ H de reactivo precursor OA.	67
Figura 4.6	Espectro de RMN ¹³ C de reactivo precursor OA.	67
Figura 4.7	Espectro de RMN ¹ H del desemulsificante MM.	68
Figura 4.8	Espectro de RMN ¹³ C del desemulsificante MM.	68
Figura 4.9	Espectro de RMN ¹ H del desemulsificante MP.	69
Figura 4.10	Espectro de RMN ¹³ C del desemulsificante MP.	69
Figura 4.11	Espectro de RMN ¹ H del desemulsificante MS.	70
Figura 4.12	Espectro de RMN ¹³ C del desemulsificante MS.	70
Figura 4.13	Resultados de los 3 desemulsificantes y blanco a 1500 ppm. MPB.	79
Figura 4.14	Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con 1500 ppm de productos desemulsificantes comparados con una FC (100 ppm). MPB.	79
Figura 4.15	Resultados de los 3 desemulsificantes y blanco a 1000 ppm. MPB.	80

Figura 4.16	Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con 1000 ppm de productos desemulsificantes comparados con una FC (100 ppm). MPB.	80
Figura 4.17	Resultados de los 3 desemulsificante y blanco a 500 ppm. MPB	81
Figura 4.18	Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con 500 ppm de productos desemulsificantes comparados con una FC (100 ppm). MPB.	82
Figura 4.19	Resultados de los 3 desemulsificante y blanco a 400 ppm. MPB.	82
Figura 4.20	Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con 400 ppm de productos desemulsificantes comparados con una FC (100 ppm). MPB.	83
Figura 4.21	Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con el desemulsificante MS y comparados con una FC (100ppm). MPB.	84

ABREVIATURAS

IMP	Instituto Mexicano del Petróleo.
ppm	Concentraciones dadas en partes por millón.
MM	Clave de identificación del aditivo desemulsificante de Metansulfonato de octadecilamonio
MP	Clave de Identificación del aditivo desemulsificante de <i>para</i> -Toluensulfonato de octadecilamonio
MS	Clave de identificación aditivo desemulsificante de Bisulfato de octadecilamonio
FC	Formulación comercial de desemulsificante empleado como referente
°API	Parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo
P/A	Emulsion petróleo en agua
A/P	Emulsion agua en petróleo
A o T	Absorbancia o Transmitancia
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
RMN	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear
API	Instituto Americano del Petróleo (Siglas en ingles)
API-MPMS-10.4	Parámetros internacionales del Instituto Americano del Petróleo en su Manual del Petróleo: Medidas estándar, Método de prueba de botella
MPB	Método prueba de botella
CP	Crudo pesado

En el presente trabajo escrito no se revela información confidencial del

Instituto Mexicano del Petróleo

INTRODUCCIÓN

La merma del suministro de petróleo, los altos precios de la energía y la necesidad de restituir las reservas, están motivando a las compañías petroleras a invertir en yacimientos de crudo pesado. Los petróleos pesados y viscosos presentan desafíos en el análisis de fluidos y obstáculos para la recuperación, que están siendo superados con la nueva tecnología y las modificaciones de los métodos desarrollados para los petróleos convencionales. (Ver figura 1.1).



Figura 1.1. Ejemplo de consistencia visual de un crudo pesado (CP).

La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de producir y refinar. Mientras más pesado o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico. Las fracciones de crudo más livianas y menos densas, derivadas del proceso de destilación simple, son las más valiosas. Los crudos pesados tienden a poseer mayores concentraciones de metales y otros elementos, lo que exige más esfuerzos y erogaciones para la extracción de productos utilizables y la disposición final de los residuos. Con la gran demanda y los altos precios del petróleo, y estando en declinación la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, la atención de la industria en muchos lugares del mundo se está desplazando hacia la explotación de petróleo pesado. El petróleo pesado se define como petróleo con 22.3° de gravedad API o menor densidad. Los petróleos de 10° API o menor densidad se conocen como extrapesados, ultrapesados o superpesados porque son más densos que el agua. Ver la siguiente tabla 1.1.

Tabla 1.1. Parámetro internacional API que define la calidad del crudo.

Aceite crudo	Densidad (g/ cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

Cuanto más viscoso es el petróleo, más difícil resulta procesarlo. No existe ninguna relación estándar entre densidad y viscosidad, pero los términos “pesado” y “viscoso” tienden a utilizarse en forma indistinta para describir los petróleos pesados, porque los petróleos pesados tienden a ser más viscosos que los petróleos convencionales.

Los factores que favorecen la estabilidad de una emulsión de petróleo crudo dependen de la naturaleza del agente emulsionante. Los agentes emulsificadores del petróleo son numerosos y pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Compuestos naturales superficialmente activos tales como asfáltenos y resinas, ácidos nafténicos, compuestos azufrados, fenoles, cresoles y otros tensoactivos naturales de alto peso molecular.
- Sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, incrustaciones minerales, compuestos de corrosión (por ejemplo sulfuro de hierro, óxidos), parafinas, asfáltenos precipitados.
- Químicos añadidos tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, tensoactivos y agentes humectantes. ⁽¹⁻³⁾

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Este tema surge como consecuencia de la presencia de emulsiones en el crudo pesado, la misma que afecta directamente en al procesamiento del petróleo con un porcentaje básico de agua y sedimentos dentro de los parámetros adecuados.

En la actualidad dos terceras partes de la producción mundial de crudo se obtiene en forma de emulsión, que necesariamente debe ser tratada.

Se estima que la producción mundial de petróleo crudo es de aproximadamente 60 millones de barriles por día, su extracción comúnmente viene acompañada por pequeñas o grandes cantidades de agua el cual es un agente indeseable y no comerciable. Dicha agua que acompaña al crudo viene de dos maneras, una parte es agua sin mezclar que puede descartarse rápidamente y la otra parte se mezcla con el crudo generando emulsiones lo cual representa un problemas que frecuentemente ha tenido que enfrentar la industria petrolera en la eliminación de agua en crudo. Con el fin de cumplir las especificaciones de ventas de crudo es indispensable reducir el contenido de agua a su mínimo valor. Por lo tanto, una empresa procesadora de petróleo debe deshidratar éste por las siguientes razones:

a) Por corrosión:

El crudo cuando tiene un gran porcentaje de agua comúnmente lleva consigo una mayor salinidad (bicarbonatos, cloruros, sulfatos, nitratos de calcio y magnesio), lo cual representa un problema debido a que se pueden tener efectos altamente corrosivos (por contenido salobre) en los equipos de superficie y transporte.

b) Por abrasión:

Mientras mayor cantidad de sólidos disueltos en el agua sean separados del petróleo, menor será la acción erosiva en los puntos de máxima velocidad y turbulencia, tales como tuberías de alimentación de crudo, accesorias con desviación de flujo (válvulas, codos, etc.), intercambiadores de calor y bombas.

c) Por depositación y taponamiento:

Cuando no se efectúa tratamiento de deshidratación en el crudo se depositan mayores cantidades de sales (incrustación) presentes en el agua, agregando con ello también otros sólidos, así como hidrocarburos pesados (parafinas y asfáltenos) en los cambiadores de calor y en el equipo de destilación, esto provoca que con el tiempo se dé una mayor acumulación de dichas cantidades, pudiendo llegar con ello a un taponamiento y obstruyendo totalmente el área de flujo.

Con la depositación de sales presentes en el agua, disminuye tanto la eficiencia en la transmisión de calor y la capacidad de fraccionado del crudo; al grado de requerirse frecuentes limpiezas del equipo, aumentando con ello tratamientos, operaciones y mantenimiento.

d) Por sobrevaporación:

La presencia de agua, además de causar problemas de corrosión, puede provocar sobrevaporizaciones con modificaciones puntuales de la presión en determinados equipos de refinación y pueden provocar la rotura de los mismos.

e) Por valor agregado:

Desde el punto de vista económico el crudo en el mercado petrolero solo se compra y vende con un rango de 0.1 a 0.5 % de volumen máximo de agua. El petróleo crudo es comprado y vendido en base a la gravedad °API y un crudo con alta gravedad °API es comprado a un mejor precio. El contenido de agua y sales en el crudo baja la gravedad °API y reduce su precio de venta. Además el envío y manejo de agua contenida en el crudo implica un gasto inútil de transporte y de energía.

Debido a los modernos métodos de recuperación, se obtiene el crudo pesado con emulsiones muy apretadas y que son cada vez más difíciles de romper. Los métodos de tratamiento de las emulsiones han evolucionado notablemente, desde el simple reposo en tanques convencionales hasta la aplicación de voltaje eléctrico elevados, pasando por los diferentes métodos mecánicos, térmicos y químicos. ⁽²⁻⁷⁾

1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1 Objetivo General

El objetivo de la presente investigación es determinar la eficiencia del proceso de deshidratación de crudo pesado mediante el uso de aditivos desemulsificantes con características de compuestos de amonio cuaternarios, para lo cual, se presentarán e interpretarán los resultados a partir de una teoría y fenomenología de carácter general.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar los compuestos cuaternarios de amonio MM, MP y MS; y caracterizarlos espectroscópicamente mediante infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C
2. Aplicar los compuestos MM, MP y MS en la deshidratación del crudo Cantarell, pozo Ixquic-3 y estudiar su eficiencia por el método de la botella.
3. Comparar la eficiencia entre los distintos desemulsificantes (MM, MP y MS), y con una formulación comercial (FC).

1.2.3 Hipótesis de trabajo.

Debido al alto contenido de agua en el aceite crudo pesado el cual representa un problema en los procesos de extracción, distribución y refinación, aunado al hecho de que las especificaciones de calidad acordadas en los contratos de comercialización usualmente exigen un máximo contenido de agua y sedimentos del 0.5%, se considera que es necesario la deshidratación de crudo pesado. Por lo que dadas las características tensoactivas de los compuestos de amonio cuaternarios se puede decir, que es muy probable que estos puedan actuar como agentes químicos desemulsificantes con los cuales se supone que se incrementara la inestabilidad de la emulsión del crudo pesado con la fase acuosa para lograr la separación y así disponer del hidrocarburo como elemento energético.

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Los desemulsificantes son relativamente nuevos en comparación con otras clases de tensoactivos. En 1930 se patentó el primer desemulsificante (Tre-o-Lite) que consistió en un 80 % de un jabón simple, el oleato de sodio. Sabemos que la función de un jabón en el agua de lavado es separar grasas y partículas que ensucian las prendas y facilitar la humectación de las prendas, eso lo logra modificando la tensión interfacial agua-sólido. ^(1,8)

Para los años 50's la teoría aceptada de la desemulsificación química se apoyaba en alguno de los siguientes mecanismos:

- a) Que el químico reaccionaba con el emulsificante para dar un producto soluble en una sola de las fases.
- b) Que el químico tendía a formar una emulsión opuesta a la que concurría a romper.
- c) Que el químico neutralizaba las cargas eléctricas de las gotas dispersas.

Para los años 60's se sabía que las emulsiones A/P pueden ser rotas por la adición de pequeñas cantidades de agentes tensoactivos que parecen funcionar por absorción en la interfase (agua-petróleo) distribuyendo suficiente presión para desplazar la película de emulsionante natural con lo que se aumenta la tendencia de las gotas de agua a coalescer (unirse entre sí).

De los 80's en adelante el conocimiento de la desemulsificación se centró en el estudio de la interfase, en sus propiedades y la alteración por parte de los químicos. Facilitar el choque de las gotas del agua emulsionada en el petróleo (coalescencia) es el desafío para las formulaciones actuales de los desemulsificantes. ⁽⁹⁾

2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 Características de las emulsiones

En forma general, se usará el término emulsión para referirse a una macroemulsión. Una emulsión es un sistema heterogéneo termodinámicamente inestable constituido por una suspensión de partículas o gotas líquidas (cuyos diámetros son generalmente de 5 a 150 micras de diámetro) en el seno de otra fase líquida no miscible y cuya estructura es estabilizada por un agente químico llamado emulsionante. ^(10, 11)

La fase formada por las gotas aisladas se llama fase dispersa o interna de la emulsión (fase discontinua). La fase que forma la matriz en donde las gotas están suspendidas, se llama fase externa o dispersante (fase continua). Si el “petróleo” es la fase dispersa, la emulsión se denomina de petróleo en agua P/A, de textura cremosa y mayor conductividad eléctrica y si el medio acuoso es la fase dispersa será A/P, agua en petróleo. Una de las fases de la emulsión está constituida por una fase acuosa, que puede contener un cierto número de sustancias hidrófilas (alcoholes, glicoles, azúcares, sales minerales y orgánicas, etc.) y la otra por una fase oleosa que puede contener sustancias lipófilas (ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras, activos liposolubles). ^(10, 12)

2.2.2 Tipos de emulsiones

Los dos tipos de emulsiones más simples son conocidos como: aceite crudo o petróleo disperso en agua (P/A) donde la fase continúa es el agua o bien, agua dispersa en petróleo (A/P) donde la fase continua es el petróleo (Figura 2.1). El tipo de la emulsión depende de la naturaleza de los constituyentes, del modo de preparación de la emulsión, de las proporciones relativas de los constituyentes y del tipo de agentes emulsificantes. Una regla empírica predice que tensoactivos predominantemente solubles en petróleo forman emulsiones A/P y tensoactivos solubles en agua producen emulsiones P/A. También pueden ocurrir emulsiones múltiples o complejas (P/A/P, ó A/P/A). Las del tipo P/A/P se refieren a emulsiones consistentes en gotas de petróleo dentro de gotas de agua que están dispersas en fase continua de petróleo. Las

emulsiones A/P/A tienen gotas de agua dispersas en gotas de petróleo que a su vez están dispersas en fase continua de agua. (10, 13, 14)

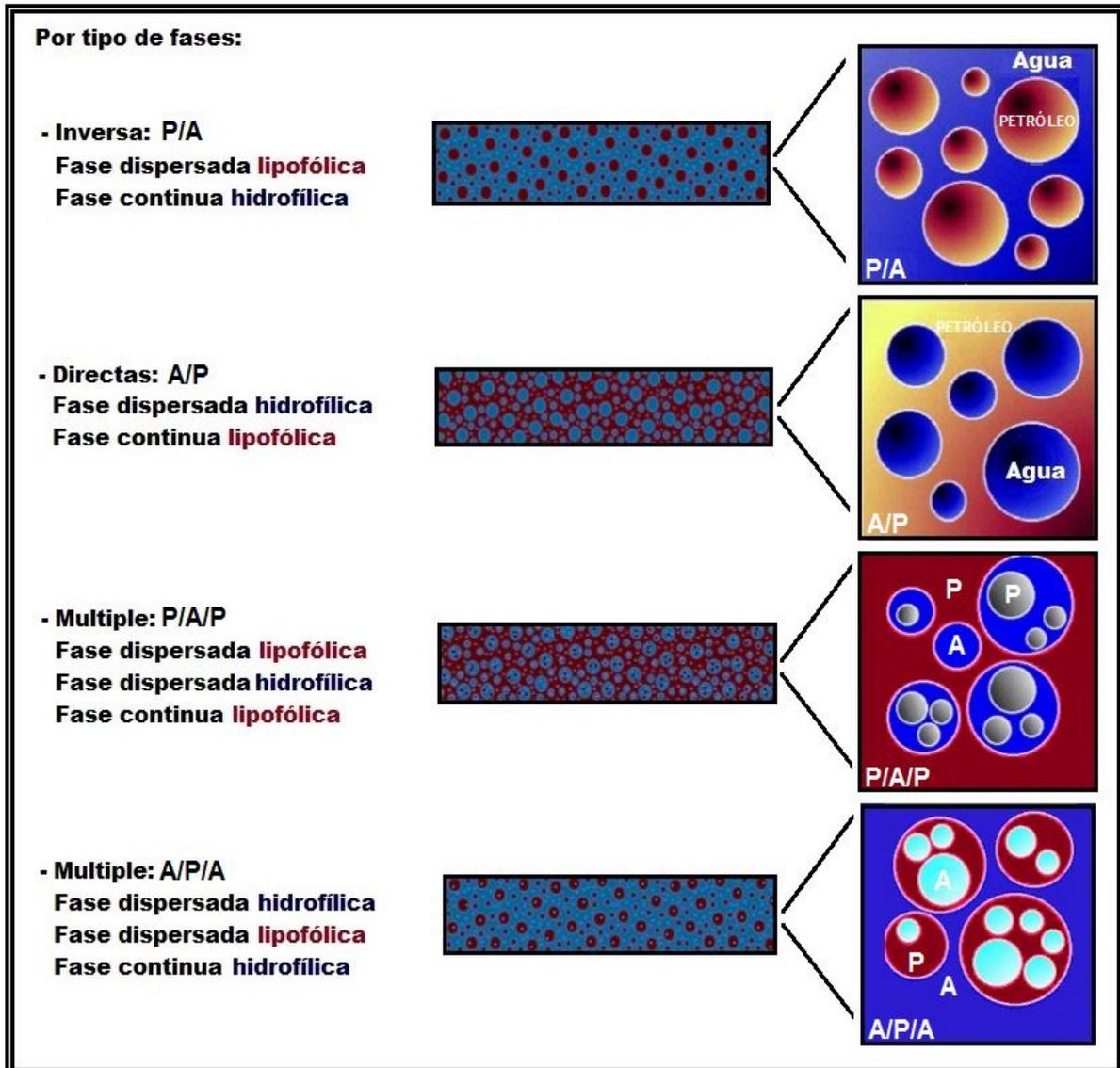


Figura 2.1. Tipos de fases en emulsiones

2.2.3 Formación y preparación de emulsiones

Para producir una emulsión es necesario, contar con dos componentes líquidos insolubles o ligeramente solubles y un tensoactivo adecuado, y aplicar una agitación mecánica que logre la deformación de la interfase líquido - líquido hasta formar gotas

pequeñas que posteriormente se rompan en más pequeñas. La ruptura de las gotas es un paso crítico en la emulsificación.

El rol del tensoactivo es amplio y complicado. Su presencia es básica para formar la película en la fase continua y actúa desplazándose a la interfase donde debe ser adsorbido para formar la película superficial. Esto depende del modo de agitación y de cómo ha sido introducido. La energía mecánica que hay que aplicar es menor cuando la tensión superficial sea más baja. Se puede observar que el volumen de la fase que contiene el tensoactivo disminuye durante la emulsificación.

Los emulsificantes pueden seleccionarse según el tipo de emulsión: los hidrófilos servirán para emulsiones P/A y los lipófilos servirán para emulsiones A/P. La fase en la que el tensoactivo es preferentemente soluble es la fase continua (regla de Bancroft).

Otras variables que deben ser tenidas en cuenta son: el tiempo de duración del tratamiento, la relación de volumen de la fase interna y la fase externa, la naturaleza y la concentración del tensoactivo, la viscosidad de cada una de las fases, y además la forma de adicionar las sustancias. Preferiblemente el tensoactivo debe ser disuelto en la fase externa y es muy beneficioso si se agrega muy despacio la fase dispersa a la externa durante el proceso de emulsificación. ^(11, 15)

2.2.4 Emulsiones de agua en petróleo crudo

El agua está lejos de ser soluble en hidrocarburos saturados (por ejemplo: parafinas o alcanos) y la solubilidad del agua decrece con el incremento del peso molecular de los hidrocarburos. Las solubilidades de hidrocarburos son bajas pero varían dramáticamente, desde 0.0022 ppm para el tetradecano hasta 1760 ppm del benceno en el agua. La presencia de dobles enlace carbono-carbono (por ejemplo alquenos, dienos y aromáticos) incrementan la solubilidad del agua. ⁽¹⁶⁾

Las emulsiones de agua en petróleo crudo algunas veces son clasificadas de acuerdo al tamaño de las gotas dispersas; considerándose como macroemulsión cuando el rango de las gotas es de 10 a 150 micras y como microemulsión o micela cuando el tamaño de gotas varía de 0,5 a 50 micras. ⁽⁸⁾

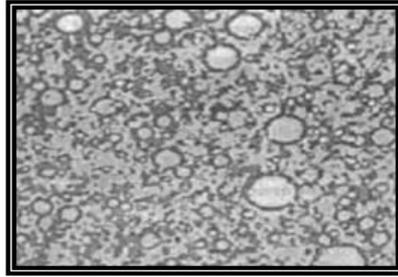


Figura 2.2. Microfotografía de una emulsión agua en petróleo crudo

2.2.4.1 Causas de emulsiones estables

Una emulsión estable es una emulsión que no se romperá sin algún tipo de tratamiento. Tres condiciones son necesarias para la formación de una emulsión estable:

- Los líquidos deben ser inmiscibles.
- Suficiente agitación para dispersar un líquido en pequeñas gotas.
- Un agente emulsificador para estabilizar las gotas dispersas.

Las emulsiones son causadas por turbulencia o agitación ya que el golpeteo dispersa una de las fases en muchas gotas pequeñas. La tensión interfacial o superficial tiende a la coalescencia de las gotas. Muchas gotas dispersas en una fase continua tienen una gran área colectiva interfacial, sin embargo, como las partículas coalescen, el área total interfacial disminuyen. Una tercera sustancia o agente emulsificante debe estar presente para estabilizar la emulsión. El típico emulsificador es un agente activo de superficie o tensoactivo. Los tensoactivos estabilizan las emulsiones por migración a la interface agua-petróleo y forma una película interfacial alrededor de las gotas.

Esta película estabiliza la emulsión debido a las siguientes causas:

- Reduce las fuerzas de tensión superficial que se requiere para la coalescencia de las gotas. Este decremento en la tensión superficial puede ser dramático. Añadiendo menos de 1 % de un tensoactivo puede reducir la tensión superficial de las gotas.
- Forman una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas. Este tipo de película ha sido comparada como una envoltura plástica.
- Si el tensoactivo es polar, alineado en la superficie de las gotas de agua, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas con otras.

Un segundo mecanismo de estabilización ocurre cuando los emulsificadores son partículas sólidas muy finas. Para ser agentes emulsificantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser humedecidos por el petróleo y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con tensoactivos adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física. (Figura 2.2).

Las emulsiones regulares o directas producidas pueden ser clasificadas como duras y suaves. Una emulsión dura es muy estable y difícil de romper, principalmente porque las gotas dispersas son muy pequeñas y una emulsión suave o dispersión es inestable y fácil de romper. En otras palabras, cuando un gran número de gotas de agua de gran diámetro están presentes, ellas a menudo se separan fácilmente por la fuerza gravitacional. El agua que se separa en menos de cinco minutos es llamada agua libre.

La cantidad de agua remanente emulsificada varía entre el 1 % al 60 % en volumen. En los crudos ligeros (>20 °API) las emulsiones contienen típicamente de 5 a 20 % volumen de agua, mientras que en los crudos pesados (<20 °API) tienen a menudo de 10 a 35 % de agua, tal como puede observarse en la figura 2.3. La cantidad de agua libre depende de la relación agua/petróleo y varía significativamente de un pozo a otro. La palabra “agua” significa agua producida y comúnmente es una salmuera conteniendo cloruro de sodio y otras sales.

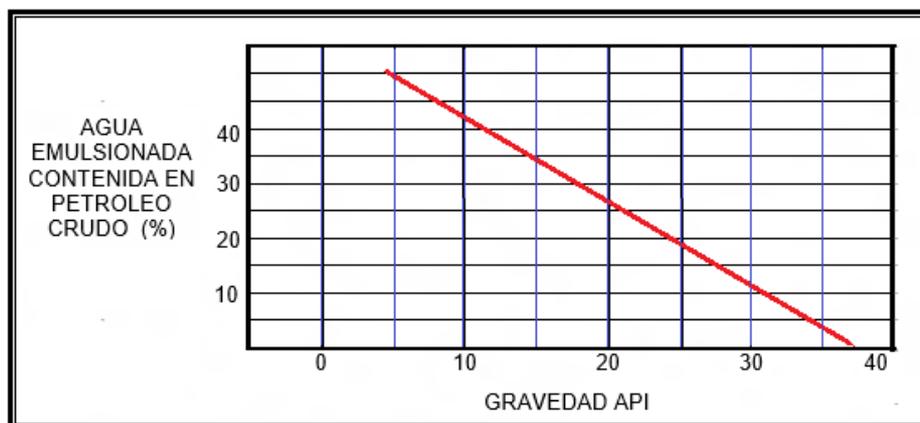


Figura 2.3. Estimación de agua emulsionada contenida en crudo

La inyección de vapor y la inyección de agua a yacimientos son factores que promueven la formación de emulsiones, problemas que en los campos petroleros llegan a ser más severos que los métodos para incrementar la recuperación de petróleo. ⁽¹⁶⁾

2.2.4.2 Estabilidad y factores de ruptura de las emulsiones

La estabilidad de una emulsión es la propiedad más importante, y el sistema no será clasificado como emulsión sino cumple con un mínimo de estabilidad. Se mide por la velocidad con la cual las gotas de la fase dispersa se agrupan para formar una masa de líquido cada vez mayor que se separa por gravedad. Después de algún tiempo el sistema se separa en 3 zonas: la central que contiene nata ó emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada).

En general, se representa la estabilidad por el tiempo de conservación sin ruptura de una emulsión en condiciones normales de almacenaje, aunque también hay pruebas aceleradas de estabilidad por ejemplo: aumentando el efecto gravitacional, centrifugación y determinando la velocidad de separación de las dos fases. La estabilidad a temperaturas elevadas, a los agentes químicos, y la resistencia a la acción mecánica son otras pruebas importantes.

Los dos factores más importantes para la estabilidad de las emulsiones son:

- La existencia de una película interfacial alrededor de las gotas dispersas.
- Baja tensión superficial, debida a la presencia de tensoactivos que adsorben positivamente en la interfase.

Las emulsiones poseen energía interfacial, por esto, son termodinámicamente inestables. La principal dificultad en el estudio experimental de la ruptura de una emulsión, es el aislamiento de los procesos involucrados, el cual puede ocurrir mediante tres mecanismos de inestabilidad diferentes: sedimentación, floculación y coalescencia. Ver figura 2.4.

En la práctica estos procesos pueden ocurrir simultáneamente, lo cual dependerá básicamente de las constantes de velocidad (cm/s) de cada proceso, excepto la

coalescencia que se produce después de la floculación ó sedimentación; además las constantes de velocidad de estos procesos son dependientes, así la sedimentación dependerá de que tanto la floculación y la coalescencia hayan ocurrido en alguna etapa del proceso de separación. La complejidad de la física de las emulsiones es debida a que se está manejando física aplicada a dos niveles, a un nivel de gota semimacro y además a un nivel molecular, como por ejemplo en sedimentación y floculación las fuerzas son grandes comparadas con las fuerzas a nivel molecular.

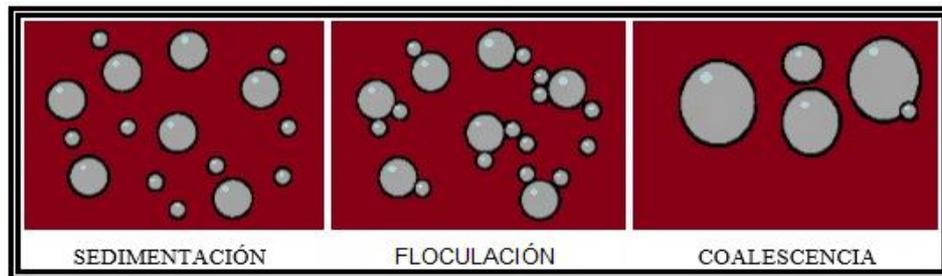


Figura 2.4. Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de una emulsión A/P

La ruptura de la emulsiones se debe efectuar siguiendo dos pasos que pueden ocurrir simultáneamente o en separado; primero poner en contacto físico las gotas dispersas y encontrar un medio que permita que la gotas coalescan y la otra fase sea separada (esto significa que la barrera de energía debe romperse). Esto se puede lograr dejando en reposo la emulsión durante un tiempo, por lo que la fase dispersa se asienta en el fondo y allí las gotas entran en contacto. Sin embargo, cuando el contacto es forzado las gotas pueden que no se unan rápidamente si sus superficies están cargadas o si están cubiertas superficialmente por un tensoactivo. La carga en las gotas se puede remover por adición de un material con carga opuesta, lográndose la neutralización y posterior coalescencia. La mayoría de los esfuerzos tendientes a romper emulsiones debe apuntar a romper la energía, que existe entre las gota de agua. ⁽¹⁷⁾

2.2.4.2.1 Sedimentación

La sedimentación es la primera etapa en la ruptura de una emulsión, prevenirla equivale a aumentar la estabilidad, sin embargo no totalmente, dado que la ruptura depende de más factores. El tiempo de sedimentación se puede aumentar teniendo en cuenta la

reducción del tamaño de las gotas, disminuyendo las diferencias de densidades entre los fluidos y aumentando la viscosidad de la fase externa.

La gota se desplaza en el campo de gravedad por el empuje de Arquímedes, según el proceso llamado sedimentación (separación espontáneamente de las fases). Este fenómeno es explicado por la Ley de Stokes, que permite calcular la velocidad de asentamiento de la gota v , que se expresa a continuación: ⁽¹⁸⁾

$$V = \frac{2gr^2(\gamma_w - \gamma_o)}{\mu_o}$$

Donde: V : Velocidad de asentamiento de la gota, g : Aceleración de la gravedad, r : Radio de la partícula, γ_w : Densidad relativa del agua (agua = 1.000), γ_o : Densidad relativa del aceite (agua = 1.000) y μ_o : Viscosidad del aceite.

La ley de Stokes se refiere a la fuerza de fricción experimentada por objetos esféricos moviéndose en el seno de un fluido viscoso en un régimen laminar de bajos números de Reynolds < 1 . En general la ley de Stokes es válida en el movimiento de partículas esféricas pequeñas moviéndose a velocidades bajas. Al examinar esta ecuación se destaca el papel que juega la viscosidad y el tamaño de la partícula, así como la influencia de la acción química de los desemulsificantes.

Para aplicarla a emulsiones debe ser modificada dado que varias gotas caen a la vez y existen interacciones entre ellas. Lo importante aquí no es el valor numérico sino el hecho de que la Ley de Stokes indica cuales son los factores importantes. Observando la ecuación anterior, la velocidad de asentamiento es proporcional al cuadrado del diámetro de la gota, es decir una emulsión puede ser estabilizada reduciendo el diámetro. Las gotas de una emulsión están generalmente entre 10 a 150 μm . ⁽¹⁹⁾

2.2.4.2.2 Floculación

Cuando las gotas se acercan a la interfase a una distancia inferior a su diámetro (acercamiento debido a la sedimentación o al movimiento browniano), entonces ocurren varios fenómenos producidos por la vecindad de las dos interfases.

Por ejemplo:

- Las fuerzas de Van der Waals se suman a la gravedad para promover la atracción entre gotas.
- La presencia de tensoactivo adsorbido en la interfase resulta en fuerzas repulsivas de índole electrostático.⁽¹⁹⁾

2.2.4.2.3 Coalescencia

La coalescencia es un fenómeno irreversible en el cual la combinación de gotas pequeñas pierde su identidad para formar gotas grandes reduciendo el área de interface total. Este fenómeno se produce solo cuando se vence las barreras energéticas asociadas con las capas de emulsionante adsorbido y se drena la película de fase entre dos gotas. Para deducir el comportamiento de las películas es necesario entender la naturaleza de las fuerzas que actúan a través de la película que determina la estabilidad termodinámica de dicha película y además entender los aspectos cinéticos o mecánicos asociados con la variación local en el espesor de la película. Para eliminar los efectos retardadores de la película y producir la coalescencia de las gotas grandes, se debe adicionar un tensoactivo deshidratante al sistema y dependiendo de la eficiencia de éste se obtendrá la máxima separación de las fases.⁽¹⁹⁾

2.2.4.3 Factores naturales que afectan la estabilidad de una emulsión

Existen muchos factores naturales que afectan la estabilidad de una emulsión de agua en aceite provocando el rompimiento de la emulsión, dichos factores son los siguientes:

2.2.4.3.1 Contenido de agua

Conforme va aumentando el porcentaje de agua en una emulsión de A/P se necesita más agitación para emulsionar totalmente el agua. Las emulsiones de A/P con alto % de agua tienden a formar emulsiones menos estables. Por ende, una mayor cantidad de agua producida, facilita el rompimiento de una emulsión, esto está relacionado a la concentración de los emulsificadores naturales en la interfase de los fluidos.^(20, 21)

2.2.4.3.2 Temperatura

Incrementando la temperatura se incrementa la difusión de las gotas y se reduce la adsorción de tensoactivos naturales, así mismo la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial disminuyen. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión. En presencia de tensoactivos aniónicos, un aumento de temperatura aumenta la afinidad de estos por la fase acuosa, mientras que lo inverso ocurre con tensoactivos no-iónicos. ^(20, 21)

2.2.4.3.3 Gravedades específicas o densidad diferencial

La gravedad específica de ambos, el agua y el petróleo, también influyen sobre la estabilidad de la emulsión. Un petróleo pesado con una gravedad API baja tiende a mantener las gotitas de agua en suspensión durante más tiempo que un petróleo con baja gravedad específica y gravedad API alta, esto está relacionado con la densidad relativa del agua y del crudo, a su vez con la inmiscibilidad de ambas partes. Por otro lado, un agua más liviana como el agua dulce no se asienta de ningún petróleo tan rápidamente como el agua salada porque el agua salada es más pesada, es decir, la mayor diferencia de densidad entre el aceite y la salmuera, facilita el asentamiento del agua fuera del petróleo. ^(20, 21)

2.2.4.3.4 Tamaño de la gota

Gotas muy pequeñas (menores de 10 μm) generalmente producen emulsiones más estables porque las gotas más grandes tienden a atraer a gotas más pequeñas. Una gran distribución de tamaños de partículas resulta una emulsión menos estable que una distribución uniforme de tamaño de gota. ^(20, 21)

2.2.4.3.5 Relación de volumen de fase

Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gota, el área interfacial y la tensión superficial. La distancia de separación también se reduce y esto incrementa la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión. ^(20, 21)

2.2.4.3.6 Edad o envejecimiento de la interfase

La edad incrementa la estabilidad de la emulsión porque el tiempo permite que los tensoactivos migren a la interfase de la gota, a medida que la interfase envejece la adsorción de los tensoactivos se completa y debido a las interacciones laterales entre las moléculas aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 a 4 horas. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, dura y fuerte, y la emulsión resulta más estable. Además, la cantidad de agentes emulsificantes se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias. ^(20,21)

2.2.4.3.7 Salinidad de la salmuera

La concentración de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal provocan pérdida en la estabilidad de las emulsiones. ^(20,21)

2.2.5 Tensoactivos o surfactantes

Los ingleses utilizan la palabra “surfactante” (agente activo de superficie) para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. Esta palabra no tiene una traducción exacta en español, lengua en la cual se usa el término genérico de “tensoactivo”, que se refiere a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial. Dicho en otros términos, la adsorción de surfactantes en una superficie gas-líquido o en una interface líquido-líquido, produce en general una reducción de la tensión superficial o interfacial, por lo que también son llamados tensoactivos.

Los surfactantes o tensoactivos que conceptualmente son lo mismo, son sustancias capaces de modificar el comportamiento de fase en un sistema determinado. Cuentan con una estructura anfipática, grupos apolares o lipofílicos (hidrofóbicos) conectados a grupos polares o hidrofílicos, como se muestra en la figura 2.5. El comportamiento global de cada surfactante depende de la importancia relativa de las dos tendencias hidrofílica y lipofílica.

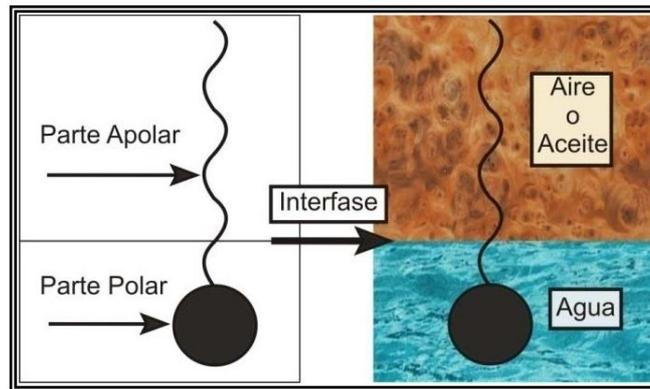


Figura. 2.5. Estructura anfipática de los tensoactivos.

La palabra anfífilo se constituyó a partir de dos raíces griegas. Por un lado, el prefijo “anfi” significa “doble”, de los dos lados, y por otro lado la raíz “filo” que denota amistad. Por lo que una sustancia anfífila posee una doble afinidad que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar – apolar. La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: grupo polar y apolar.

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

El grupo apolar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil (parafínico) o alquil benceno (alquil-aromático) y que puede contener átomos de halógeno u oxígeno. Se le denomina la parte hidrófoba o bien lipofílica, del griego “phobos”, el miedo, y “lipos”, la grasa.

Por su doble afinidad, la molécula de anfífilo “no se siente bien” en el seno de un solvente, sea este polar o apolar, puesto que existirá siempre una interacción que no será satisfecha. Por esta razón las moléculas de anfífilo muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases, de forma tal, que su grupo polar se encuentre dentro del agua y su grupo apolar se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie. En general, el término tensoactivo se refiere a una propiedad de la sustancia. Los

anfífilos tienen muchas otras propiedades y se les clasifica según las aplicaciones: jabones, detergentes, dispersantes, emulsionantes, espumantes, inhibidores de corrosión, antiestático, desemulsificantes, etc. ^(22, 23)

2.2.5.1 Tipos de tensoactivos según el tipo de disociación

La clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo y de sus propiedades fisicoquímicas. Pueden ser: iónicos o no-iónicos, y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: aniónicos, catiónicos y anfotéricos. ⁽²³⁾ Ver figura 2.6.

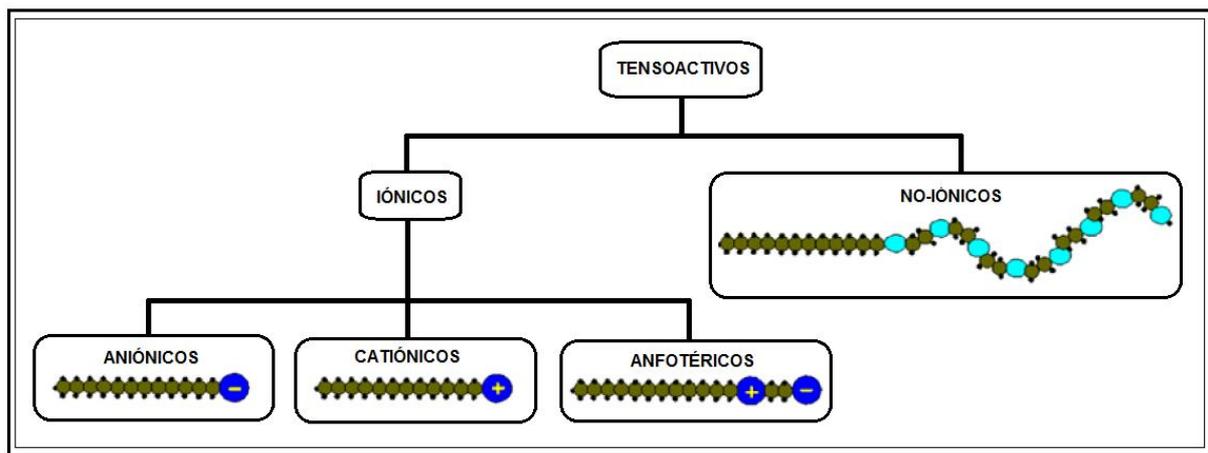


Figura 2.6. Clasificación y representación esquemática de los tipos de tensoactivos según el tipo de disociación.

2.2.5.1.1 Tensoactivos iónicos

Los iónicos, presentan una fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos del agua que puede arrastrar consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos, por ejemplo el ácido palmítico, prácticamente no ionizable es insoluble, mientras que el palmitato sódico es soluble completamente ionizado. ^(22, 23)

2.2.5.1.1.1 Tensoactivos catiónicos

Compuestos de por lo menos una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivada de ácidos grasos o de un derivado petroquímico y un nitrógeno cargado positivamente

(Grupo iónico con carga positiva), el anión suele ser un Cl⁻, Br⁻, OH⁻, -SO₄²⁻, etc. Muchos de estos compuestos son nitrogenados los cuales están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarias o sales de aminas grasas. La cadena larga es el grupo hidrofóbico y un grupo hidrófilo pequeño altamente ionizado. Tienen costo relativamente elevado dependiendo de la sal, por eso su utilización se hace en casos particulares, son importantes en la industria por sus propiedades bactericidas, germicida, algicida ó su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas. Se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo (L-H⁺, grupo hidrófobo cargado positivamente.) que generalmente posee un amonio cuaternario y un anión (A⁻) del tipo halogenuro o sulfuro, pueden ser excelentes agentes antiestáticos e inhibidores de corrosión. Una serie de este tipo de tensoactivos es de los que se emplearon en dicho trabajo de investigación. ^(22, 23)

2.2.5.1.1.2 Tensoactivos aniónicos.

Son aquellos que en solución se ionizan, el grupo hidrófilo queda cargado negativamente (Grupo iónico con carga negativa). Constituidos por cadena alquil lineal ó ramificada (10 -14 carbonos) y en su extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Se caracterizan por la existencia en su molécula de cationes orgánicos e inorgánicos (Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Mg⁺⁺, NH₄⁺, etc.) y una parte hidrofílica que contiene los grupos aniónicos (-COO⁻, -SO₃⁻, -O-PO₃²⁻, etc.) unido a la fracción orgánica. Son de importancia por su empleo en la formulación de detergentes sintéticos de uso doméstico e industrial: derivados del ión sulfato o sulfonatos, agentes espumantes: lauril sulfato, Humectantes: tipo sulfosuccinato, Dispersantes: tipo lignosulfonatos. Derivados de aminoácidos, etc. Representan el 55% de la producción mundial. ^(22, 23)

2.2.5.1.1.3 Tensoactivos zwitteriónicos o anfóteros

Como su nombre lo indica, actúan dependiendo del medio en que se encuentren, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos. La combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónicos y catión coproducen tensoactivos

anfóteros, formados por una cadena grasa y un nitrógeno cuaternario, conteniendo un radical aniónico, son productos estables en sistemas ácidos y alcalinos, básicos en el área cosmética, por su buena tolerancia cutánea y en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de corrosión. ⁽²³⁾

2.2.5.1.2 Tensoactivos no iónicos

Una alta proporción de estos tensoactivos son relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena de polióxido de etileno. No se ionizan en solución acuosa (Grupo polar sin carga iónica), se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) como éter, fenol OH- y amida. Son derivados polioxietilenados y polioxipropilenados, derivados de sorbitán y alcanolamidas grasas, etc. Tienen la ventaja de que son estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo, al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en agua blanda o dura. Su naturaleza química los hace compatibles con otros agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos y coloides cargados + y -. Por otra parte sus características los hacen altamente valiosos como materias primas, sobre todo cuando se requiere baja toxicidad, base para formulación de diversos productos para la industria de la agricultura, curtido, látex, textiles, procesos de metales, pinturas en emulsión, petróleo, pulpa y papel, limpiadores, alimenticias y cosméticas debido a su baja toxicidad. El grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que tiene grupos débilmente solubilizantes, por ejemplo enlaces etéreos, grupos OH y radicales alquilo o alquil bencenos. La repetición de estas unidades tiene el mismo efecto que un hidrófilo fuerte, salvo que no hay ionización. Tipos: alcoholes grasos o fenoles, polioxietilenados, alquifenol polioxietilenados, ácidos grasos polioxietilenados, etc. Representan el 40% de la producción anual. ^(23, 24)

2.2.5.2 Tipos de tensoactivos según su estructura

Una clasificación complementaria está surgiendo a la luz del desarrollo de nuevos tensoactivos que poseen más de un grupo polar y más de una cola hidrofóbica.

Dependiendo de la cantidad de colas hidrofóbicas y de su disposición geométrica, cuatro grupos de tensoactivos están siendo reconocidos. ⁽⁶⁾. Ver figura 2.7.

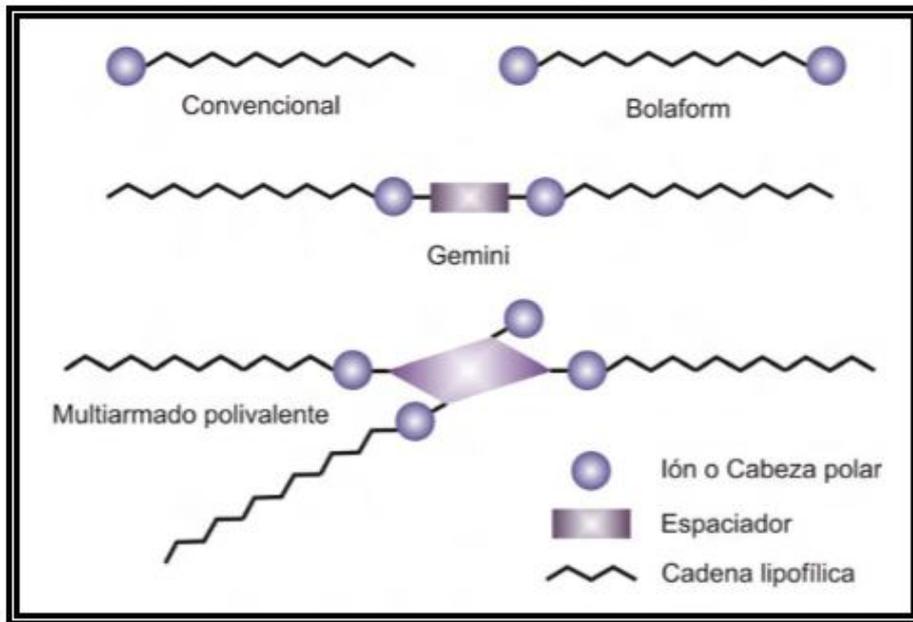


Figura 2.7. Esquema de diversos grupos de tensoactivos de acuerdo a su estructura.

Los tensoactivos que por su estructura se clasifican como bolaform, gemini y multiarmados presentan la mayor importancia debido a sus notables propiedades de superficie, excelente biodegradabilidad y favorables datos toxicológicos, sin embargo, requieren de una base estructural la cual lo proporcionan en la mayoría de los casos los tensoactivos de estructura convencional. Los métodos de preparación de estos productos involucran al menos tres etapas sucesivas de síntesis. Polioles, hidratos de carbono, alcoholes grasos, y alquilglicósidos pueden ser usados como materiales de partida para el grupo espaciador. Alcoholes o ácidos grasos de diferente longitud de cadena se usan para proveer la cadena lipofílica y agentes capaces de generar grupos sulfonatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos o sales de amonio cuaternarias se usan para dar el carácter iónico. Este tipo de compuestos justifica el desarrollo de nuevas estructuras con un mayor desempeño y un reducido impacto sobre el medio ambiente, procesos sintéticos simples, baja toxicidad, y biodegradabilidad, entre otras. ^(3, 6)

2.2.5.2.1 Tensoactivos convencionales

Presentan una estructura clásica compuesta de un grupo iónico o polar y una cola hidrofóbica. A pesar de que tiene una estructura básica, son base clave en la formación de tensoactivos más complejos. ^(6, 25)

2.2.5.2.2 Tensoactivos bolaform

Compuestos por dos cabezas hidrofílicas unida por una o varias cadenas hidrofóbicas. Presentan actividad biológica y son promotoras de la formación de membranas monocapa ultrafinas. Debido a esta propiedad estas pueden ser utilizadas como agentes encapsulantes. Por otra parte, poseen la habilidad de intercalarse en la membrana lipídica, dependiendo de su estructura, como un agente estabilizador o disruptor de la membrana ^(26- 27)

2.2.5.2.3 Tensoactivos gemini

La mayoría de los tensoactivos gemini poseen mínimo una cadena hidrocarbonada, un grupo polar, una cadena hidrocarbonada corta que actúa como un puente (espaciador rígido o flexible), un segundo grupo polar y otra cadena hidrocarbonada. La primera síntesis de tensoactivo gemini fue anunciada en 1971 por Bunton, quienes los denominaron detergentes dicationicos y los utilizaron como catalizadores de ciertas reacciones de sustitución nucleófila. Estas sustancias fueron renombradas sucesivamente como tensoactivos bis-amonio cuaternario, tensoactivos diméricos, tensoactivos gemini (Denominado así en 1991 por el profesor Fredric Menger) y tensoactivos siameses. ⁽²⁸⁾

Puesto que los gemini han mostrado tener una variedad única de propiedades activas de superficie y de agregación, se encuentran entre las sustancias químicas más versátiles. Recientemente se ha mostrado que los compuestos gemini son promisorios como potenciales vehículos para el transporte de moléculas bioactivas y particularmente como agentes sintéticos activos para la transfección de genes que podrían competir en eficiencia con los peligrosos vectores virales. ^(29 - 32)

2.2.5.2.4 Tensoactivos multiarmados polivalentes

Su estructura no presenta la simetría de los gemini. Poseen múltiples cadenas hidrofóbicas y varios grupos hidrofílicos interconectados por un espaciador múltiple rígido o flexible.

2.2.5.3 Tensión superficial como propiedad física de los tensoactivos

La tensión superficial es una propiedad de los líquidos que los distingue de los gases. Una molécula en el interior de un líquido está sometida a la acción de fuerzas de cohesión (fuerzas de Van der Waals) y de las fuerzas electrostáticas que están en equilibrio en todas las direcciones, siendo la resultante de todas ellas una fuerza nula. Pero si la molécula está situada en la superficie del líquido, está sometida a la acción de fuerzas de cohesión que no están balanceadas cuya resultante es una fuerza perpendicular a la superficie dirigida hacia el interior del líquido, por lo que las moléculas de la superficie tienen más energía que las moléculas interiores y tienden a irse al seno del líquido.

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

La tensión superficial y la energía libre de superficie son numéricamente iguales siempre que la viscosidad del líquido no sea grande. Las mismas consideraciones se aplican a la interfase entre dos líquidos inmiscibles: existe en la interfase, un conjunto de fuerzas intermoleculares no balanceadas que da como resultante una fuerza dirigida al interior de su respectiva fase líquida. Esta situación produce una turbulencia en la superficie del líquido a escala molecular. ^(33, 34)

2.2.6 Formulación fisicoquímica del tensoactivo

Para tratar crudos livianos y gasolinas naturales no se requieren químicos, pero cuando los petróleos se hacen de naturaleza asfáltica y de alta viscosidad, la difusión del químico a través de esa interfase para unir a las gotas de agua por disminución de la tensión interfacial se hace más difícil.

En tratamiento de crudos la coalescencia puede considerarse una etapa de naturaleza netamente química por cuanto si bien se puede considerar solo un choque entre gotas emulsionadas de agua, no es frecuente que esta llegue a ser espontánea salvo en casos de emulsiones A/P de gasolinas naturales no estabilizadas por materiales de formación (arcillas) y de petróleos muy livianos o ausentes de asfaltenos y resinas.

Para provocar la coalescencia espontánea en tratamiento de crudo se debe romper la barrera de la película interfacial de las gotas en dicho crudo, difundiendo un deshidratante para que de este modo se provoque el choque espontáneo de las gotas de agua dispersas en el crudo generando la existencia de dos fases líquidas.

La película interfacial es usualmente de naturaleza al principio más viscosa que el petróleo pero con el envejecimiento tiende a hacerse de naturaleza viscoelástica. Esta es la principal causa del envejecimiento de las emulsiones junto a la oxidación acelerada por la temperatura de tratamiento de resinas del crudo a asfaltenos.

El equilibrio fisicoquímico depende de un gran número de variables susceptibles de alterar el balance hidrofílico - lipofílico del sistema, en particular las variables intensivas llamadas de formulación. ⁽⁸⁾

2.2.7 Tipos de agentes químicos desemulsificantes para crudo

Los productos químicos desemulsificantes pueden caracterizarse como sigue:

- *Esteres*, son buenos deshidratadores, provocan un asentamiento lento de las gotas de agua, pero al sobredosificarse provocan emulsiones inversas (o/w).
- *Di-epóxicos*, son excelentes deshidratadores, pero provocan un asentamiento lento de las gotas de agua.

- *Uretanos*, buenos deshidratadores, provocan un asentamiento lento de las gotas de agua
- *Resinas*, son buenos deshidratadores, provocan un asentamiento rápido de las gotas de agua, dan un agua separada limpia.
- *Polialquilenos*, pobres deshidratadores, lento asentamiento de las gotas de agua
- *Glicoles*, requiere mezclarse con otros para aplicarse
- *Sulfonatos*, buenos humectantes de sólidos y tiene capacidad para el asentamiento de las gotas de agua, sobredosificandose no causa emulsiones inversas (o/w), pero pueden causar la precipitación de partículas de sulfuro de fierro en el agua separada.
- *Poliesteraminas*, agentes de superficie activa violentos, deshidratan en bajas dosificaciones, al sobredosificarse producen emulsiones inversas (o/w)
- *Oxialquilados*, buenos agentes humectantes, 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.

Un solo compuesto químico no puede proveer las tres acciones requeridas anteriormente citadas, por lo que los desemulsificantes comerciales son una mezcla de varios desemulsificantes básicos (30-60 %) más la adición de solventes adecuados, tales como nafta aromática pesada, benceno, tolueno, alcohol isopropílico o etanol para obtener un líquido que fluya a la menor temperatura esperada.

Los desemulsificantes deben ser dosificados en forma continua en la relación determinada por pruebas de botella. La dosificación en forma de choque no es muy recomendable. Los rangos de dosificación pueden variar en concentraciones de ppm, aunque generalmente se dosifican en un rango de 10 a 500 ppm de desemulsificante ya probado en laboratorio. Generalmente los crudos pesados requieren mayor dosificación que los crudos ligeros.

El exceso de dosificación de desemulsificante incrementa los costos de tratamiento, incrementa el aceite contenido en la salmuera separada, puede estabilizar aún más la emulsión regular (agua/petróleo) y puede producir emulsiones inversas (petróleo/agua).

Debido a que los agentes desemulsificantes son tan numerosos y complejos para permitir su completa identificación, seleccionar el desemulsificante más adecuado es un arte y una ciencia. La selección está basada en pruebas empíricas de laboratorio conocidas como pruebas de botella, cuyo procedimiento específico es descrito en el método API MPMS 10.4 (1988).⁽³³⁾

2.2.8 Elección del tensoactivo como desemulsificante

La tecnología de las emulsiones, ha seleccionado desemulsificantes por medio de un conocimiento intuitivo tal como su comportamiento hidrofílico y lipofílico, así como el tipo de emulsión con un cierto tipo de fase acuosa. Un gran número de tensoactivos de diferentes polaridades pueden ser preparados utilizando derivados de polioxietileno teniendo el mismo grupo polar, que es lo que más comúnmente se utiliza hoy en día, sin embargo, siguen sin explorarse más a fondo otras alternativas para la creación de nuevos tensoactivos desemulsificantes y en particular los referentes a la deshidratación de crudo.

Un solo desemulsificante puede producir el tipo deseado de ruptura de emulsión A/P (contemplado en este trabajo), aunque también puede darse el caso de sinergia, la cual es la acción conjunta de dos o más tensoactivos que cooperan para crear un efecto superior a su mera suma; es decir, cuando dos o más tensoactivos se unen sinérgicamente, crean un resultado que aprovecha y maximiza las cualidades de cada uno de los tensoactivos participantes, aumentando sus rendimientos individuales y provocando la ventaja de obtener una eficiencia a muchas menores concentraciones.⁽³⁵⁾

2.2.8.1 Compuestos de amonio cuaternarios como desemulsificantes catiónicos

Las sales de amonio cuaternario representan un importante grupo de tensoactivos catiónicos, que han tenido un amplio espectro de aplicaciones (antisépticos, desinfectantes, germicidas, industria farmacéutica y más recientemente por su capacidad para formar microemulsiones estables), incluso la literatura acerca de las aplicaciones de estos tensoactivos es abundante. Sin embargo, dadas todas las

propiedades tensoactivas que presentan, nunca se han aplicado como desemulsificante en campos como la deshidratación de crudo, pues no es común encontrarlos en los catálogos comerciales, a pesar de que no representan un costo alto.

Los tensoactivos catiónicos representan en cuanto a su consumo, la tercera categoría con aproximadamente 5% del total, considerablemente menos que los tensoactivos aniónicos y no iónicos. En general no son buenos detergentes, ni buenos espumantes con excepción de los óxidos de amina en su forma cuaternizada. También se caracterizan por poseer una carga eléctrica neta positiva en su parte hidrófila. Las sustancias que a pH altos no presentan carga neta pero a pH menores son catiónicas también se incluyen en este grupo, como en el caso de las alquil aminas. Ver Fig. 2.10.

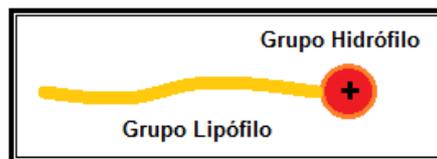


Figura 2.8. Representación de una molécula para tensoactivos catiónicos.

Este tipo se subdivide en familias y subfamilias:

1. Alquil aminas
2. Alquil imidazolininas
3. Aminas etoxiladas
4. Cuaternarios: Sales de alquil bencil dimetil amonio, sales de amonio heterocíclicas, sales de tetraalquil amonio

Los tensoactivos catiónicos no se usan en formulaciones con tensoactivos aniónicos ya que no son compatibles con estos (forman compuestos insolubles). Sin embargo tienen dos propiedades importantes y casi únicas. Primero se absorben sobre sustratos cargados negativamente, y segundo muchos de ellos tienen propiedades bactericidas.

Los tensoactivos catiónicos de cadena (s) lineal (es) son esencialmente las aminas de ciertos anfóteros. Según el número de grupos alquilo enlazados con el nitrógeno se

habla de amina primaria, secundaria o terciaria, o bien de amonio cuaternario como ya se mencionó en el capítulo anterior referente a aminas.

En general, se quiere llegar a la amina terciaria y al amonio cuaternario, con un sólo grupo alquil largo (C12-C18), los demás pueden ser grupos alquil de cadena muy corta. El propósito es sustituir todos los hidrógenos de la amina (para forzar el carácter catiónico), pero no “recargar” el nitrógeno con tres o cuatro grupos alquilos largos, lo que produciría un tensoactivo demasiado lipofílico. ⁽³⁶⁾

2.2.8.2 Las aminas y su relación con los compuestos de amonio cuaternarios

Las aminas se derivan del amoniaco por sustitución de los átomos de hidrógeno por radicales alquilos (aminas alifáticas) y arilos (aminas aromáticas). Se pueden obtener tres tipos de aminas, denominadas aminas primarias, secundarias y terciarias que se distinguen por el número de grupos sustituyentes unidos al nitrógeno. Además, existe una cuarta clase de compuestos relacionados a las aminas que son las sales de amonio cuaternarias, las cuales se obtienen por sustitución de los cuatro átomos de hidrógeno del catión amonio por radicales alquilos o arilos. Ver figura 2.11.

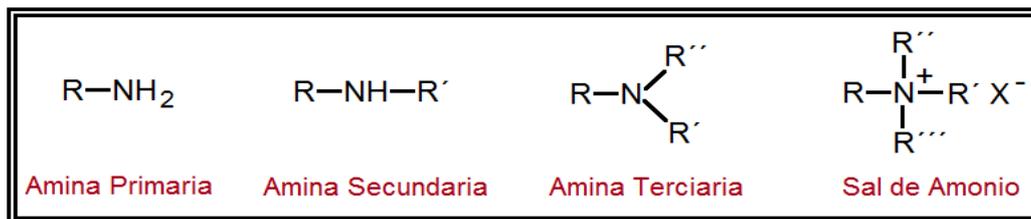


Figura 2.9. Tipos de aminas derivadas del amoniaco.

A las aminas se les da el nombre especificando el (los) nombre (s) del (los) grupos alquílicos y añadiendo el sufijo “amina”. Cuando en la misma hay varios sustituyentes idénticos, se emplean los prefijos di, tri, tetra, etc. Cuando los grupos son distintos, se mencionan en orden de complejidad. Ejemplo de amina alifática primaria es la Etilamina, $CH_3-CH_2-NH_2$. La dimetilamina $(CH_3)_2-NH$ es ejemplo de amina secundaria. La trimetilamina, $(CH_3)_3N$, es una amina terciaria. La fenilamina o anilina, $C_6H_5-NH_2$, es

la amina aromática más importante, y ciertos compuestos suelen nombrarse como derivados de la misma. Ver figura 2.12.

Para indicar que un sustituyente se encuentra unido al nitrógeno, se escribe una N mayúscula antes de aquel, como por ejemplo, la N,N-dimetilanilina o dimetilfenilamina, $C_6H_5-N(CH_3)_2$. Un ejemplo de sal de amonio cuaternario es el cloruro de tetrametil amonio, $(CH_3)_4NCl$. Ver tabla 2.2.

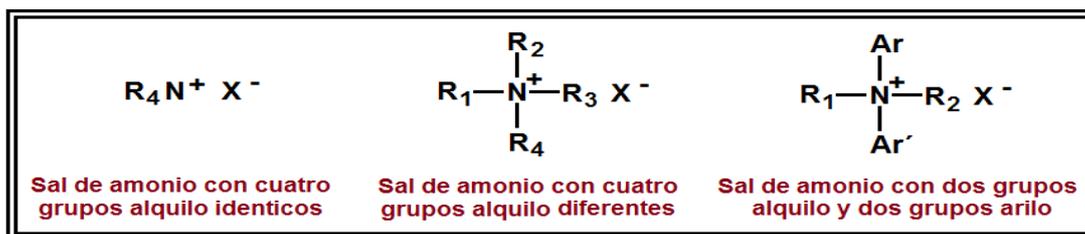


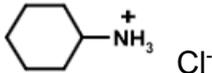
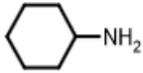
Figura 2.10. Sales de amonio cuaternarias.

Muchas aminas en cuanto a sus propiedades físicas como los miembros inferiores de la serie se asemejan al amoníaco, son gases incoloros, solubles en agua, de olores penetrantes pero menos picantes y más con olor a pescado. El olor a pescado se atribuye a la presencia de aminas en líquidos corporales del pescado (dimetilamina y trimetilamina). Algunos de los productos de la descomposición de la carne humana en putrefacción son diaminoalcanos. Poseen olores muy desagradables y sus nombres se deben a su olor y a su procedencia. Por ejemplo, la putrescina o butilendiamina y la cadaverina o pentilendiamina, provienen de la descarboxilación de la ornitina y la lisina, respectivamente, que son aminoácidos que se producen en la descomposición de proteínas animales.

Las aminas primarias que poseen de tres a once átomos de carbono son líquidas mientras que los homólogos superiores son sólidos. La dimetilamina es la única amina secundaria gaseosa y la trimetilamina es la única amina terciaria gaseosa. Cuanto más grande sea el esqueleto de carbono de la amina, tanto menor es su solubilidad en agua. Las aminas secundarias y terciarias son menos solubles en agua que las primarias. Este es un aspecto fundamental en el desarrollo de los tensoactivos de amonio

cuaternario como desemeulsificantes debido a lo largo de la cadena la cual es lipofílica. Las aminas aromáticas son líquidos de alto punto de ebullición o sólidos de bajo punto de fusión, menos solubles en agua que las aminas alifáticas.

Tabla 2.1. Relación de las aminas con compuestos de amonio.

Nombre (Ion amonio)	Estructura	Amina de la que deriva
Amonio	$H_4N^+ Cl^-$	NH_3 (Amoniaco)
Metilamonio	$MeNH_3^+ Br^-$	$MeNH_2$ (Dimetilamina)
Etilamonio	$EtNH_3^+ Cl^-$	$EtNH_2$ (Etilamina)
Dimetilamonio	$Me_2NH_2^+ I^-$	Me_2NH (Metilamina)
Ciclohexilamonio		Ciclohexilamina 
Trimetilamonio	$Me_3NH^+ Cl^-$	Me_3N (Trimetilamina)
Trietilamonio	$Et_3NH^+ Cl^-$	Et_3NH (Trietilamina)
Halogenuro de tetrametilamonio	$(CH_3)_4N^+ I^-$	Trimetilamina
Sal ácida de trimetilamonio	$(CH_3)_3N^+H HSO_4^-$	Trimetilamina

Las aminas (lo mismo que el amoniaco) reaccionan con los ácidos tanto orgánicos como inorgánicos (reacción de neutralización), dando lugar a sales, muchas de ellas cristalinas y estables. Estas sales de aminas pueden considerarse como derivadas de las del ion amonio, por sustitución de uno o varios hidrógenos por radicales hidrocarbonados, lo que sirve de base para su nomenclatura. Ver tabla 2.1 anterior. ⁽³⁷⁾

2.2.8.3 Estructura y propiedades del catión de amonio cuaternario

El catión de amonio cuaternario es un ión positivamente cargado, de estructura NR_4^+ , comenzando en un grupo alquilo o en un grupo arilo (Figura 2.11). Las sales de amonio cuaternario o compuestos de amonio cuaternario (comúnmente llamadas aminas cuaternarias) son sales de cationes de amonio cuaternario enlazadas a un anión. ⁽³⁸⁾

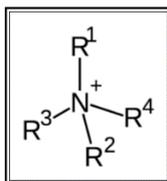


Figura 2.11. Cati3n de amonio cuaternario. Los grupos R pueden ser los mismos o diferentes grupos alquilo o arilo, adem3s los grupos R pueden estar enlazados.

Los compuestos de amonio cuaternario se preparan mediante la alquilaci3n de aminas terciarias, en un proceso llamado cuaternizaci3n. Normalmente uno de los grupos alquilo en la amina es mayor que el resto.

Propiedades f3sico-qu3micas: Sus propiedades son diferentes de las aminas de donde provienen. Son s3lidos i3nicos cuya apariencia es la de polvos blancos o blanco amarillentos, o bien fragmentos gelatinosos blanco amarillentos; no vol3tiles; son solubles en agua y en etanol, y pr3cticamente insolubles en cloroformo y en 3ter (disolventes no polares).⁽³⁹⁾

2.2.9 T3cnicas de caracterizaci3n del tensoactivos desemulsificantes

Las t3cnicas comunes para caracterizar desemulsificantes tipo amino cuaternario son las caracter3sticas generales de los mismos; masa molecular; punto de fusi3n, an3lisis de la composici3n; t3cnicas espectrosc3picas como infrarrojo y resonancia magn3tica nuclear, solubilidad y fraccionamiento; naturaleza del estado s3lido y tama3o; microscopia, m3todos de difracci3n y dispersi3n; an3lisis termogravimetrico, entre otras. Sin embargo, solo utilizaremos algunas.⁽⁴⁰⁾

2.2.9.1 Punto de fusi3n

Despu3s de la s3ntesis y/o separaci3n de cualquier compuesto es necesario aplicar alguna caracterizaci3n de dicha sustancia que nos permita confirmar la identidad de la sustancia en cuesti3n y, por supuesto, su grado de pureza. Las t3cnicas de caracterizaci3n se basan en la medida de alguna propiedad intensiva. Para el caso de los compuestos org3nicos s3lidos, la determinaci3n del punto de fusi3n es una t3cnica

muy utilizada y por ende esta técnica es óptima para la caracterización de los nuevos desémulsificantes.

El punto de fusión es la temperatura a la que el sólido pasa a su estado líquido a la presión de una atmósfera. Varias razones prácticas justifican esta elección: es rápida y requiere temperaturas moderadas, los cambios de la temperatura con la presión son muy pequeños, es fácil de medir experimentalmente y se necesita una mínima cantidad de muestra. La técnica del punto de fusión es capaz de revelar la presencia de sustancias impuras o adulteradas. Generalmente, las impurezas suelen ser solubles en el sólido fundido y consecuentemente provocan un descenso crioscópico en la temperatura de fusión; este hecho se refleja además en que tiene lugar en un rango amplio de temperatura. (41 - 44)

2.2.9.2 Espectroscopia de infrarrojo

La energía infrarroja provoca movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los enlaces de una molécula orgánica. Esta, al absorber esa radiación, la convierte en energía vibracional-rotacional que al ser registrada y cuantificada, muestra un espectro de bandas y líneas características de ciertos compuestos que permiten observar los grupos funcionales que conforman la estructura de la muestra. El espectro de un compuesto de amonio cuaternario puede variar en este caso dependiendo del estado cristalino o amorfo que presentan dichos desémulsificantes, debido a que pueden existir interacciones intermoleculares que dan lugar a la agudización o separación de ciertas bandas.

Es posible identificar grupos funcionales individuales a pesar de que el espectro de IR es característico de la molécula entera. Es cierto que algunos grupos de átomos generan bandas cerca o en la misma frecuencia, sin importar la estructura que mantenga el resto de la molécula. Este se debe a que las moléculas tienen específicas frecuencias las cuales están directamente relacionadas con su movimiento de rotación y vibración.

La intensidad de estas bandas representadas puede expresarse como transmitancia (T: cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en determinada cantidad de tiempo) o absorbancia (A: cantidad de energía absorbida por un cuerpo en determinada cantidad de tiempo).^(40, 45, 46, 48)

2.2.9.3 Resonancia Magnética nuclear

Los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esto hace que sea una herramienta adecuada en la identificación de nuevos compuestos y para el caso particular de este trabajo en la identificación de los deshidratantes empleados. Esta técnica se utiliza para estudiar los núcleos atómicos involucrados en un determinado compuesto químico. Esta situación se da en los átomos de ¹H, ¹³C, ¹⁹F y ³¹P.

La RMN es un método espectroscópico de análisis no destructivo, basado en las propiedades magnéticas de los núcleos, su aplicación más común, es en las propiedades del núcleo del hidrogeno, aunque esto va a depender del análisis espectral que se haga de determinado elemento presente a lo largo del compuesto caracterizado. Si solo implicase a los núcleos no tendría interés para los químicos. Afortunadamente, los electrones producen modificaciones débiles pero observables, siendo esos efectos electrónicos los que dan lugar a los desplazamientos químicos (variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, sus unidades están dadas en ppm) y a las constantes de acoplamiento, permitiendo así el estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas. Posteriormente el receptor traslada los datos para ser procesados y mostrar un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra, para así estudiarlo y finalmente, identificar la molécula, razón del éxito de la RMN en química orgánica^(40, 47, 48)

2.2.10 Proceso de desemulsificación por etapas. (49)

En la figura 2.12 se muestra el proceso general de la ruptura de una emulsión.

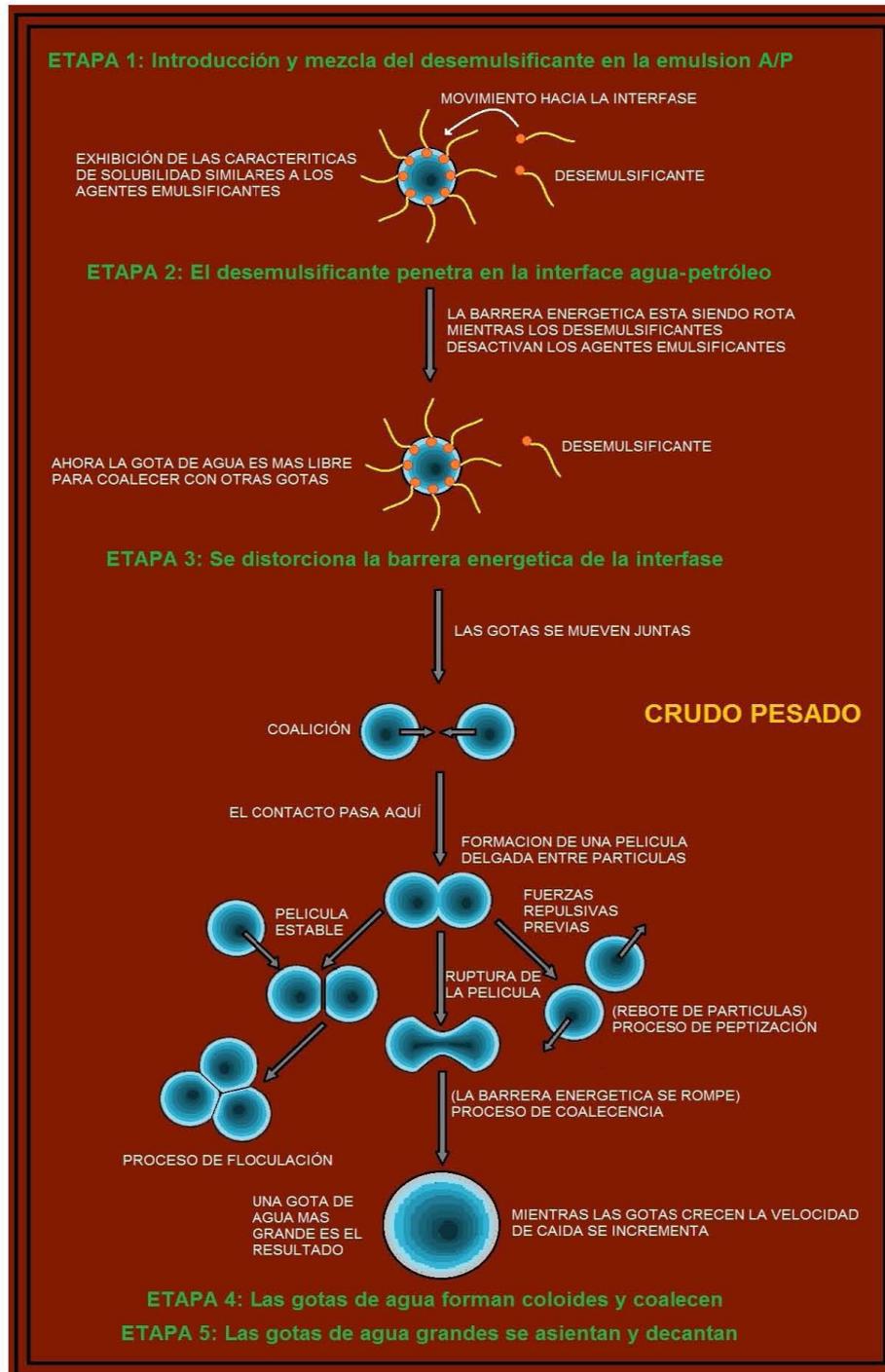


Figura 2.12. Panorama general por etapas del proceso de ruptura de una emulsión A/P

2.2.11 Método Prueba de la Botella

La prueba de botella es un método que se utiliza para seleccionar un desemulsificante que sea efectivo para deshidratar un crudo determinado y que cumpla con las especificaciones dadas por la empresa. Es una prueba cuidadosamente planificada y ejecutada. Este ensayo debe ser confiable y sobre todo reproducible.

Uno de los requerimientos para llevar a cabo una prueba de este tipo, es que debe simular en lo más posible, las mismas condiciones aplicadas en la deshidratación del crudo en el campo. Para ello, es indispensable tener un conocimiento profundo sobre el sistema implementado en la estación con relación al volumen de producción, su naturaleza y sobre todo los objetivos que se requieren lograr. Es el único método que puede anticipar los resultados de la aplicación del desemulsificante en el campo.

Básicamente el procedimiento para la aplicación de la prueba de botella, consiste en preparar una serie de botellas graduadas y añadir 100 mL de la emulsión agua en crudo fresca o preparada en laboratorio, se dosifican diferentes concentraciones del producto deshidratante a cada botella dejando una botella sin deshidratante (botella patrón), se homogeniza la mezcla y se colocan las botellas en un baño termostático a la temperatura deseada. Cada 30 minutos se lee el volumen de agua coalescida y se observa la calidad de la interfase, del agua separada y de las paredes del tubo. Con estos datos se construye la gráfica de porcentaje de agua separada en función del tiempo, lo cual nos permite determinar tiempo que alcanza su estabilidad, además de que permite conocer el tiempo necesario para separar $\frac{1}{2}$ ó $\frac{2}{3}$ del volumen de fase acuosa. Fundamentalmente tales gráficas permiten determinar la eficiencia del deshidratante. Los factores del sistema implementado en el campo que son usados directamente en la prueba de botella son:

- Agitación.
- Aplicación del desemulsificante:
 - Dosificación.
 - Disolución.

➤ Temperatura.

➤ Reposo.

La magnitud de la agitación es una función de cómo se produce el crudo y en qué punto se inyecta el desemulsificante. Una agitación rápida y prolongada, permite obtener unos resultados que frecuentemente se correlacionan con el desempeño de campo.

La temperatura normalmente usada durante el reposo de las botellas, es la misma que se usa en el campo.

El tiempo de reposo de una prueba de botella, dependerá del tiempo de residencia del crudo en la planta de tratamiento. Durante este tiempo, las botellas no deberían ser movidas y se deben observar y registrar las siguientes características:

- Velocidad de emulsión o cantidad de agua libre.
- Cantidad y resolución de la interfase (dura, media o floja).
- Claridad o brillo del crudo.
- Claridad del agua.

La forma clásica para la selección de un desemulsificante eficaz ha sido siempre la prueba de la botella, es un método con larga tradición, que sigue siendo la forma más común para la selección del desemulsificante. La única desventaja con la prueba es que tarda mucho tiempo y se basa en la lectura subjetiva del operador. ^(1,2)

DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDIMIENTO DE SINTESIS DE TENSOACTIVOS COMO DESMULSIFICANTES TIPO AMONIO CUATERNARIOS

La nueva serie de compuestos de amonio cuaternario fue llevada a cabo en una etapa de reacción que se presenta en la Figura 3.1.

La etapa consistió en la cuaternización de una amina primaria, en este caso la elegida fue la octadecilamina (OA). La amina se hizo reaccionar con tres ácidos fuertes, el ácido sulfúrico, metansulfónico y *para*-toluensulfónico.

El procedimiento aplicado fue el mismo para los tres ácidos.

En un matraz bola de 250 mL provisto con agitación magnética y un condensador, se colocaron cantidades equimolares de la octadecilamina (pureza 97%) y del ácido fuerte, enseguida se vertieron 100 mL de tolueno y se calentó a reflujo durante 24 horas (85.16 °C, temperatura de ebullición del tolueno en la Ciudad de México) (Fig. 3.2). Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se eliminó el disolvente en condiciones de presión reducida en un rotavapor (Fig. 3.3); dando lugar a un sólido blanco en el fondo del matraz.

El trabajo de la reacción continuó con la adición de un disolvente no polar (hexano) que fuera incapaz de disolverlo; el sólido así obtenido fue triturado en hexano, después se filtró al vacío y se lavó tres veces con hexano.

Tabla 3.1. Cantidades empleadas de octadecilamina y ácidos fuertes.

Amina	Acido fuerte	Sal cuaternaria
0.7708g	0.7546g (Ácido <i>para</i> -toluensulfónico)	<i>para</i> -Toluensulfonato de octadecilamonio (MP)
1.0828g	0.3826g (Ácido sulfúrico)	Bisulfato de octadecilamonio (MS)
1.3010g	0.4508g (Ácido metansulfónico)	Metansulfonato de octadecilamonio (MM)

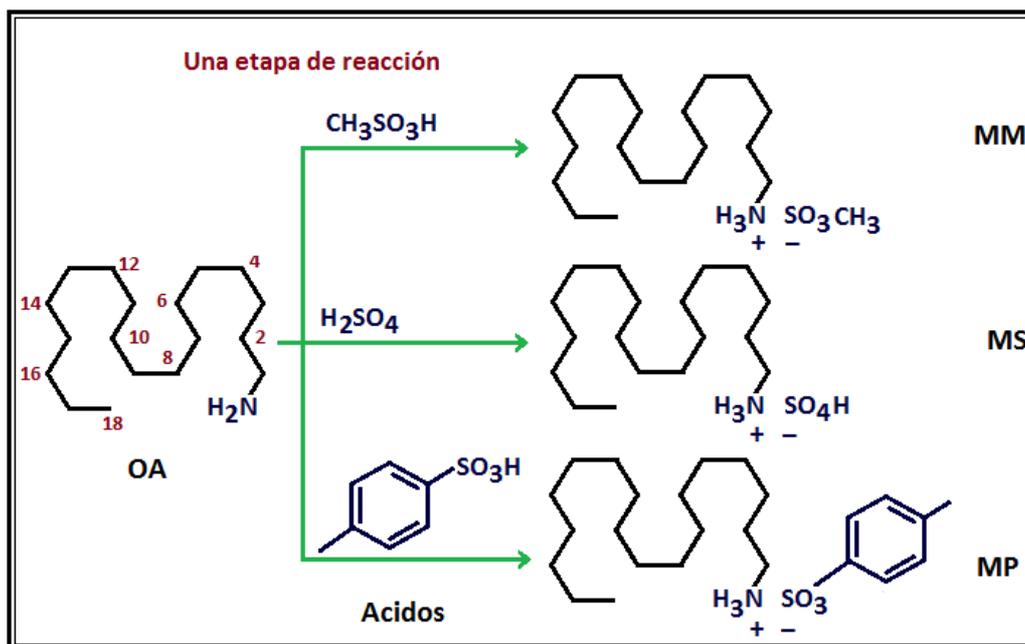


Figura 3.1. Vías de síntesis de los compuestos tensoactivos catiónicos.

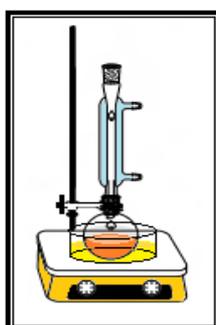


Figura 3.2. Equipo de síntesis de los tensoactivos desemulsificantes de CP.



Figura 3.3. Rotavapor empleado en la síntesis de los tensoactivos desemulsificantes

3.2 CARACTERIZACION DE LOS TENSOACTIVOS COMO DESEMULSIFICANTES TIPO AMONIO CUATERNARIOS

Los productos obtenidos MM, MS y MP se les determinaron sus puntos de fusión en un aparato de Fisher-Johns (Figura 3.4)



Figura 3.4. Aparato de Fisher-Johns para medir el punto de fusión de los tensoactivos

También fueron caracterizados por infrarrojo mediante la utilización de un espectrómetro de infrarrojo Nicolet Nexus 470 FT-IR-Esp con muestras preparadas mediante su dispersión en KBr (Figura 3.5).



Figura 3.5. Espectrómetro Nicolet Nexus 470 FT-IR.

Para completar la caracterización de las sales cuaternarias de amonio antes mencionadas, se realizó también análisis de resonancia magnética de hidrogeno y de carbono-13. Dicho análisis fue realizado por el personal del respectivo laboratorio.

3.3 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LA MUESTRA DE CRUDO CANTARELL, POZO IXQUIC-3.

En el laboratorio se trabajan muestras de diferentes procedencias, como pueden ser muestras de campos de explotación, baterías de separación, líneas de transportación, tanques de almacenamiento y del proceso de desalado en plantas de refinación por lo que son recibidas en recipientes o porrone de hasta 20 litros y vertido a recipientes de menor capacidad para su mejor manipulación y uso (Ver figura 3.6), por lo cual el laboratorio anota los registros de procedencia de las muestras a tratar, así mismo lleva un estricto control de dichos registros.



Figura 3.6. Muestra de crudo pesado en frascos de litro para su mejor manipulación

El desarrollo experimental de esta etapa de investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Caracterización Estructural de Crudo y sus Derivados, en el área de aplicación y métodos para la caracterización de crudo y sus derivados del IMP. Las muestras de crudo pesado para esta investigación fueron obtenidas de Cantarell del pozo Ixquic-3 proveniente de Ciudad del Carmen, Campeche.

3.4 PREPARACION Y ESTABILIDAD DE LA EMULSION

Después de haber realizado las pruebas de caracterización del crudo Cantarell, pozo Ixquic-3 se observó que el crudo pesado (CP) no contaba con el agua suficiente requerida para la realización de las pruebas de deshidratación, por esta razón se agregó agua, para ello se vaciaron muestras del crudo Cantarell, pozo Ixquic-3 proveniente de porrone y se vació para su preparación en frascos de un litro (Ver

figura 3.6), posteriormente se les agrego 10 % en volumen de agua destilada para completar así con el crudo pesado el litro, después de ello se procedió a mezclarla en el mezclador durante 15 minutos (Ver figura 3.7 y 3.8), hecho lo anterior se dejó reposar la emulsión para comprobar la estabilidad de la misma durante aproximadamente 24 horas; si la emulsión persistía , entonces se vertía en frascos oblongos graduados de 100 mL, los cuales se introdujeron en un baño termostático durante 8 hora, para evaluar el comportamiento de la emulsión. Si la emulsión no rompía entonces estaba lista para la evaluación de los productos sintetizados anteriormente.



Figura 3.7. Vaciado de crudo pesado para su preparación

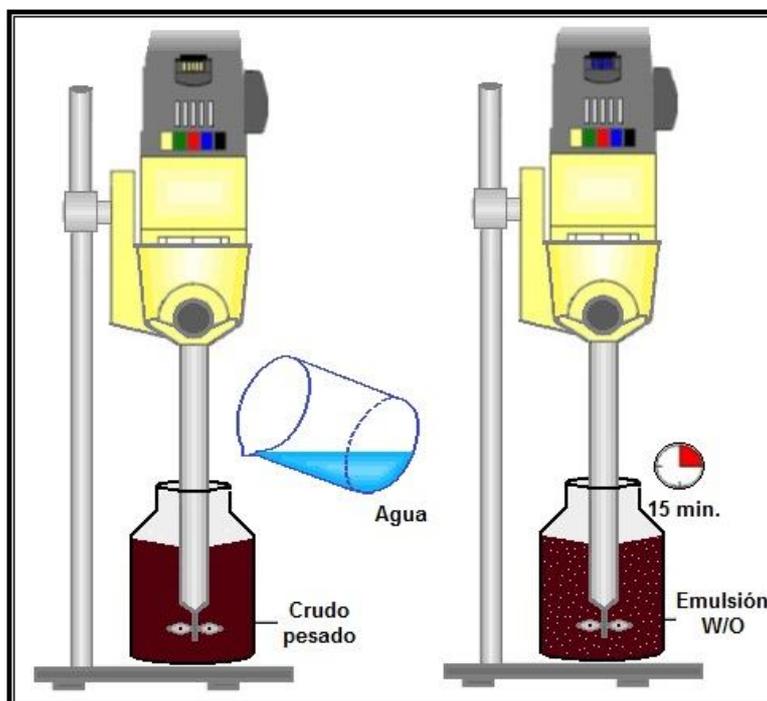


Figura 3.8. Proceso de mezclado de agua en crudo para obtener la emulsión A/P

3.5 PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACION POR METODO DE LA PRUEBA DE BOTELLA

En primer lugar, se preparó una disolución concentrada de 50 000ppm en etanol de cada uno de los compuestos sintetizados MM, MS, MP y Formulación comercial (FC). A partir de esta solución se agregaron alícuotas de tal manera que la concentración total en cada botella estuviera comprendida en el rango de 200ppm y hasta 1500ppm.

El procedimiento para la aplicación de la prueba de botella, consistió en etiquetar las botellas oblongas con una clave para el control de las mismas. A cada botella se les añadió la emulsión fresca (agua en crudo) hasta la marca de 100 mL, Ver figura 3.9.



Figura 3.9. Vaciado de la emulsión A/P en cada uno de los frascos oblongos para la prueba de botella



Figura 3.10. Dosificación a diferentes concentraciones de los productos deshidratantes a cada botella.

Después se procedió a poner a cada botella la contratapa y su respectiva tapa rosca. Una vez hecho lo anterior se colocaron todas las botellas en un baño de temperatura controlada a 80° durante 20 minutos, al término de ese tiempo se retiraron todas las

botellas del baño. Las botellas fueron destapadas y se les agregó la alícuota correspondiente de la disolución de 50,000 ppm (ver figura 3.10). De nueva cuenta se taparon las botellas y se agitaron manualmente durante 3 minutos. Posteriormente todas las botellas fueron colocadas en el baño de temperatura controlada. Se incluyó también una botella designada como testigo ó blanco, a la que no se añadió desemulsificante pero si la alícuota de disolvente. Cada cierto tiempo se retiraron las botellas del baño, se observó y leyó de cada frasco el volumen o porcentaje de agua coalescida y se observó la calidad de la interfase, del agua separada y de las paredes del frasco. Todos estos datos fueron anotados en una bitácora para su posterior análisis y calificación. (Ver apéndice, tablas A1 y A2)

Al término del tiempo de prueba se inspeccionaron las botellas para calificación del rendimiento de los reactivos evaluados (Ver figura 3.11). La cantidad de agua separada se leyó en la parte inferior de la botella. Un crudo limpio es más traslucido (se observa cierta brillantez), que un petróleo pesado con agua y sedimentos suspendidos (se observan grumos, opacidad y burbujas de agua).



Figura 3.11. Inspección de las botellas para calificación del rendimiento de los reactivos evaluados.

Después de haber hecho las observaciones y haber recabado los datos pertinentes se construyeron gráficas de porcentaje de agua separada en función del tiempo, para así determinar la eficiencia de dichos desemulsificantes en el crudo pesado para su deshidratación.

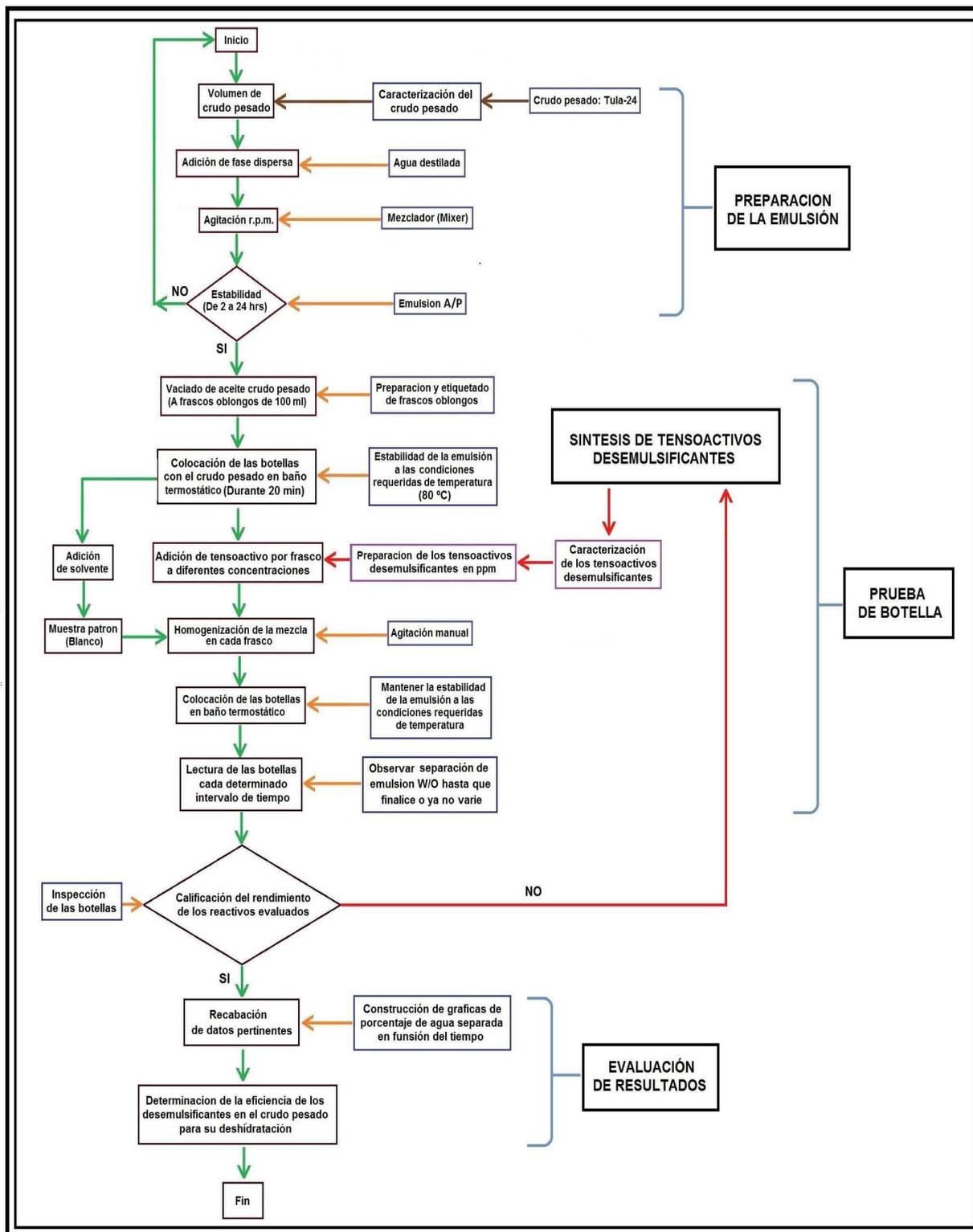


Figura 3.12. Diagrama de flujo del protocolo experimental.

3.6 EQUIPOS, MATERIALES Y SUSTANCIAS

3.6.1 Equipos

Para síntesis de desemulsificantes

- Equipo de síntesis: Matraz bola 250 mL, agitador magnético, condensador, un baño de condensación y plancha de agitación con calentamiento
- Balanza analítica
- Rotavapor Büchi 461.
- Extractor de campana
- Espectrómetro Bruker FT-300 (Espectros NMR ^1H , y ^{13}C)
- Espectrómetro Nicolet Nexus 470 FT-IR-Esp y PC (Espectros IR)
- Fusiómetro o aparato de Fisher-Johns (Puntos de fusión)

Para prueba de botella

- Extractor de campana
- Cronometro
- Agitador mecánico o manual
- Baño termostático con control de temperatura

3.6.2 Materiales

El material de laboratorio de uso genérico, está al alcance de los que laboran en él, este material procede de diversos proveedores, por lo que no se detallara, colocando solo el empleado en la experimentación para la realización de la tesis.

Para síntesis de desemulsificantes

- Matraz Erlenmeyer de 250 y 100 mL
- Embudo de filtración talle largo
- Espátula de metal
- Portamuestras para punto de fusión
- Soportes universales
- Aros metálicos
- Pinzas de tres dedos con nuez
- Matraces balón con junta 24/40
- Pizetas con agua o solventes
- Vaso de precipitado de 1000, 500, 250, 100, y 50 mL
- Embudo de separación de 250 mL con tapón
- Agitadores magnéticos.
- Probetas de 500, 100, 50 y 10 mL
- Termómetro: en $^{\circ}\text{C}$ hasta 200°C .
- Papel filtro
- Condensadores

- Material de limpieza
- Mangueras de látex
- Tapones de corcho y vidrio
- Accesorios de seguridad personal (Mascarilla con filtro para solventes, guantes, bata y lentes de protección)

Para prueba de botella

- Frascos de plástico de 1000 mL.
- Tapas con rosca para frascos oblongos
- Insertos (Contratapas)
- Botellas oblongas de vidrio graduadas de 100 mL.
- Vasos precipitados 1000, 500, 250, 100 y 50 mL.
- Espátula metálica
- Pizetas con agua o solventes
- Pipetas graduadas de 5: 0.1 mL (x 8)
- Pipetas graduadas de 1: 0.1 mL.
- Aspirador de pipetas o jeringa graduada de 10 mL o perilla de 3 pasos (x 3)
- Termómetro: en °C hasta 200 °C.
- Material de limpieza
- Envases de vidrio y plástico
- Accesorios de seguridad personal (Mascarilla, guantes, bata y lentes)

3.6.3 Sustancias

- Deshidratantes (MM, MP, MS y FC)
- Crudo Cantarell, pozo Ixquic-3
- Etanol
- Xileno
- Agua Fresca
- Agua destilada
- Solvente para lavado de material de vidrio en general

Se emplearon reactivos y solventes de grado reactivo analítico. Para la síntesis de los tensoactivos se utilizó la amina primaria octadecilamina (Aldrich) 97%. El ácido p-toluensulfónico (Merck), el ácido sulfúrico (Merck) y el ácido metansulfónico (Merck), de alta pureza, son catalizadores adquiridos comercialmente por la institución al igual que la amina primaria y fueron empleados para la síntesis de los tensoactivos de amonio cuaternarios (MM, MS y MP).

3.7 PRECAUCIONES DE SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

Se usó ropa de trabajo de algodón, guantes de carnaza, guantes de neopreno, lentes de seguridad, propipetas, mascarilla con cartuchos para vapores y ácidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS Y ANALISIS DE LA SINTESIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS COMO DESEMULSIFICANTES TIPO AMONIO CUATERNARIOS

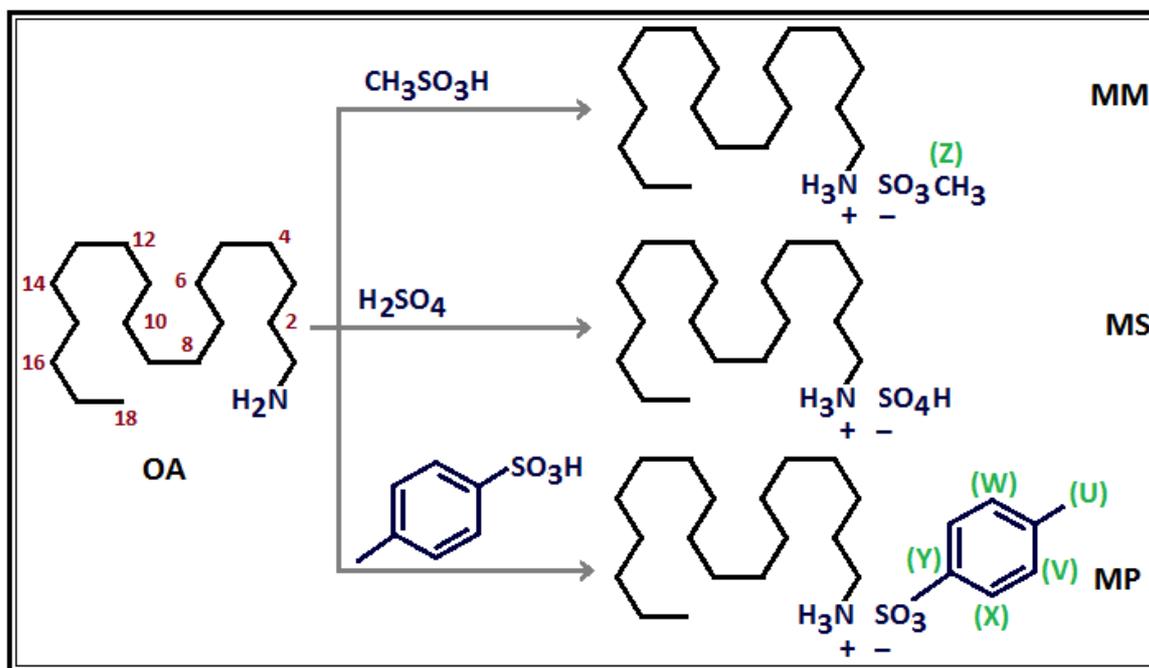


Figura 4.1: Diagrama de síntesis de los productos MM, MS y MP sintetizados como muestra la reacción entre una amina primaria (OA) y los respectivos ácidos empleados

Los compuestos así obtenidos fueron el Metansulfonato de octadecilamonio (MM), el *para*-Toluenosulfonato de octadecilamonio (MP) y Bisulfato de octadecilamonio o sulfato ácido de octadecilamonio (MS), la apariencia física de dichos compuesto es la de polvos blancos, las demás características se denotan en los resultados obtenidos en punto de fusión, IR y RMN.

Los productos obtenidos por este procedimiento general arrojaron los siguientes resultados de rendimiento para el producto obtenido con ácido metansulfónico fue de 94%, con ácido *para*-toluenosulfónico 91% y con ácido sulfúrico 95%.

4.2 RESULTADOS Y ANALISIS DE LA CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS COMO DESEMULSIFICANTES TIPO AMONIO CUATERNARIOS

4.2.1 Resultados del Punto de fusión de los productos desemulsificantes

Tabla 4.1. Resultados obtenidos del punto de fusión experimental de los desemulsificantes agregados de acuerdo a la clave asignada.

Puntos de fusión	
MM	135-137 °C
MP	94-96 °C
MS	68-70 °C

4.2.2 Análisis del Punto de fusión de los productos desemulsificantes

El punto de fusión de los tres desemulsificantes como se muestra en los resultados son puntos de fusión que no están corregidos, no obstante como productos de reciente creación se pueden observar ciertos aspectos que los pueden caracterizar, como el intervalo de punto de fusión que fue similar en cada uno de los desemulsificante de amonio cuaternarios, durante su fusión los cristales de estos compuestos no se encontraron vestigios de diminutas incrustaciones dentro de la red cristalina, cosa que puede llegar a suceder por la presencia de alguno de los solventes empleados en el proceso de cristalización y que aún no se volatizaran, por lo que se considera que tienen una buena pureza los desemulsificantes obtenidos. Por otro lado todos los desemulsificantes alcanzaron el punto de fusión sin que sufrieran reacciones químicas de descomposición al elevar la temperatura o de sublimación en las condiciones de presión atmosférica dadas durante el proceso.

4.2.3 Resultados de la Espectroscopia de Infrarrojo (IR) de los desemulsificantes tipo amonio cuaternarios

Descripción de las distintas bandas presentes de acuerdo al espectro de IR del compuesto de amonio cuaternario. (Ver figuras 4.2, 4.3, y 4.4)

MM: $\nu \text{ cm}^{-1}$: 3040 (estiramiento simétrico y asimétrico NH_3), 2490 y 2000 (vibración NH_3), 1620 (deformación asimétrica NH_3), 1520 (deformación simétrica NH_3), 2920 y 1460 (estiramiento asimétrico C-H), 1150 y 1040 (estiramiento simétrico SO_2).

MP: $\nu \text{ cm}^{-1}$: 3060 (estiramiento simétrico y asimétrico NH_3), 2360 (vibración NH_3), 1620 (deformación asimétrica NH_3), 1520 (deform. simétrica NH_3), 3050, 1120, 1040, 1010, 717, 690 (estiramiento, anillo aromático), 2920, 1470 (estiramiento asimétrico C-H).

MS: $\nu \text{ cm}^{-1}$: 3050 (estiramiento simétrico y asimétrico NH_3), 2020 (vibración NH_3), 1628 (deformación asimétrica NH_3), 2923, 2849, 1470 (estiramiento asimétrico C-H), 1196 y 1052 (estiramiento simétrico SO_2).

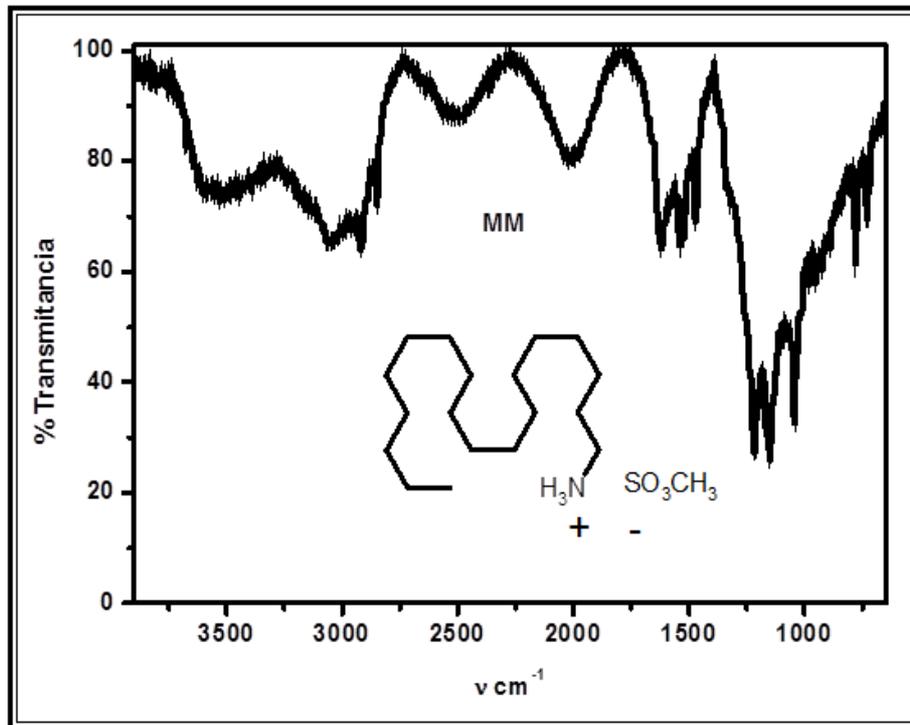


Figura 4.2. Espectro de Infrarrojo del deshidratante (MM)

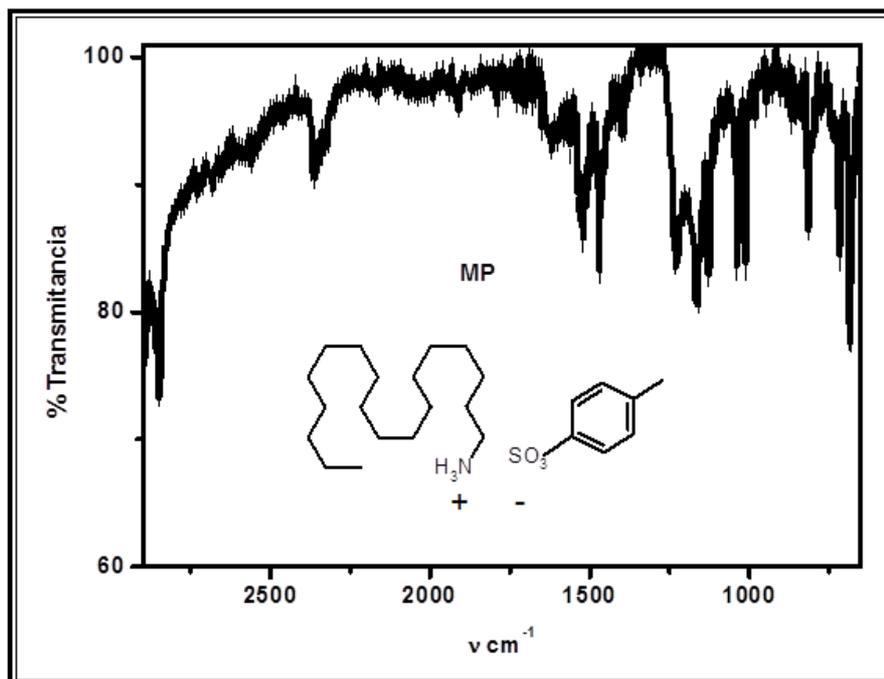


Figura 4.3. Espectro de Infrarrojo del deshidratante (MP)

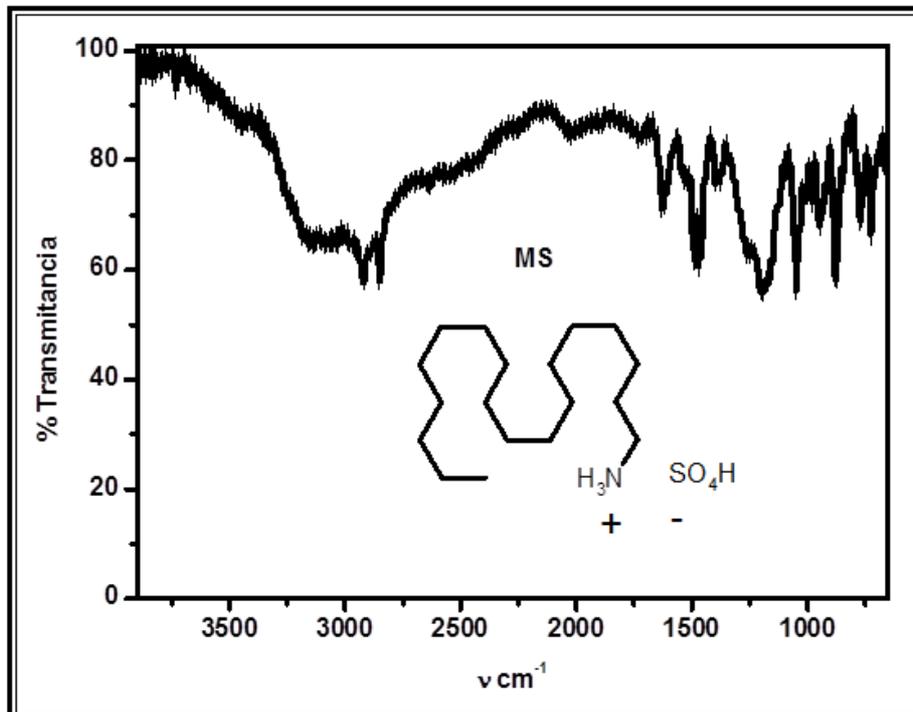


Figura 4.4. Espectro de Infrarrojo del deshidratante (MS)

4.2.4 Análisis de la Espectroscopia de Infrarrojo (IR) de los desemulsificantes obtenidos tipo amonio cuaternarios

Las figura 4.2, 4.3 y 4.4 muestran los espectros IR de cada una de las tres muestras de compuestos de amonio cuaternarios estudiados con la respectiva descripción de las bandas que los caracterizan; para comparación. Las bandas que se ven en el IR son vibraciones (de tensión y deformación) y rotaciones moleculares. En el caso de las sales de amonio presentan bandas características asociadas con las vibraciones de valencia y de doblaje de los enlaces N-H. El amonio como tal tiene una vibración de tensión y otra de torsión.

Se sabe que las sales de amonio derivadas de aminas primarias, secundarias y terciarias presentan bandas de intensidad media y muy anchas en $3000-2000\text{ cm}^{-1}$ con máximos hacia $3500-2700\text{ cm}^{-1}$ excepto las derivadas de aminas terciaria que tienen varias bandas de intensidad media en $2700-2250\text{ cm}^{-1}$. En el que una banda de tensión está en torno a $3500-2700\text{ cm}^{-1}$ y una banda de torsión en torno a $1600-1460\text{ cm}^{-1}$. Por lo que analizando cada uno de los espectros, se observa que en MM (Ver figura 4.2) la banda de absorción esta entre 2490 y 2000 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace N-H del compuesto deshidratante, esta es una señal que caracteriza a dicha banda y es de intensidad de absorción media ($3000-2000\text{ cm}^{-1}$). Para el caso de los compuestos MP la banda de absorción correspondiente a la vibración del enlace N-H se ubica en 2360 cm^{-1} y para el MS se ubica en 2020 cm^{-1} .

Cabe mencionar que en estas regiones se pueden encontrar alcanos ($2960-2850\text{ cm}^{-1}$, en tensión y de intensidad de absorción fuerte) como los grupos metilo que poseen tanto el MM y el MP en la parte del contra ion o sulfonato, pero se puede considerar más como referencia característica las bandas que en teoría ubican a los sulfonatos ($1180-1140\text{ cm}^{-1}$) y que caracteriza también al compuesto MS. Por lo que haciendo un análisis de la ubicación de la región de sulfonatos para el MM se distinguen bandas aproximadamente en ese rango el cual están en 1150 y 1040 cm^{-1} y para tener una mayor certeza de dicho grupo se tiene por referencia que distingue enlaces S=O en ($1070-1010\text{ cm}^{-1}$) que es parte de los sulfonatos en la banda ubicada en 1040 cm^{-1} .

Para el caso de MP la banda de sulfonatos se ubica en 1165 cm^{-1} confirmando dicho grupo con el enlace S=O en 1011 cm^{-1} . En el caso de MS la banda de bisulfatos se localiza entre 1196 y 1052 cm^{-1} ubicando entre estos el enlace S=O confirmando la presencia del bisulfato.

Como tal se sabe que todos los compuestos que se obtuvieron poseen una cadena larga (18 carbonos) proveniente de la octadecilamina. Por lo que las bandas observadas como referencia en la región de 2960 - 2850 cm^{-1} por tensión y las bandas observadas en la región de 1470 - 1350 cm^{-1} por flexión, son de intensidad fuerte corresponden a la vibración de estiramiento C-H de la cadena lineal de los tensoactivos, por lo que observando el espectro de MM se ubican dos las bandas detectadas en 2920 y 1460 cm^{-1} correspondientes a la vibración de los carbonos saturados de la cadena larga. Lo mismo sucede con MP con señales localizadas 2920 y 1460 cm^{-1} y en MS con señales localizadas 2923 , 2849 y 1470 cm^{-1} .

Algo que caracteriza al MP a diferencia de los otros compuestos es el grupo aromático presente en el contra ión de dicho tensoactivo. Los aromáticos presentan numerosas bandas de absorción en IR con intensidad variable, estos puede ubican su región dependiendo de su enlace, si es un enlace C-H las bandas se ubica entre 3100 - 3000 cm^{-1} , razón por la cual se encuentra en el MP una banda en 3050 cm^{-1} . También se presentan varias bandas producto del acoplamiento de las vibraciones de los enlaces C=C del anillo aromático, corresponden a los modos normales de 1120 , 1040 y 1010 cm^{-1} . En dependencia de la simetría y el patrón de sustitución algunas de estas bandas pueden no observarse. En conjunto constituyen el denominado patrón del fenilo, que ayuda a la identificación del anillo aromático en el espectro IR. Como es un aromático di-sustituido por referencia se sabe que las bandas se ubican en la zona de 900 - 650 cm^{-1} , por lo que el MP también presentan bandas en 717 y 690 cm^{-1} que corresponden a las deformaciones del anillo fuera del plano permitiendo la determinación del patrón de sustitución.

4.2.5 Resultados de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los desemulsificantes obtenidos tipo amonio cuaternarios

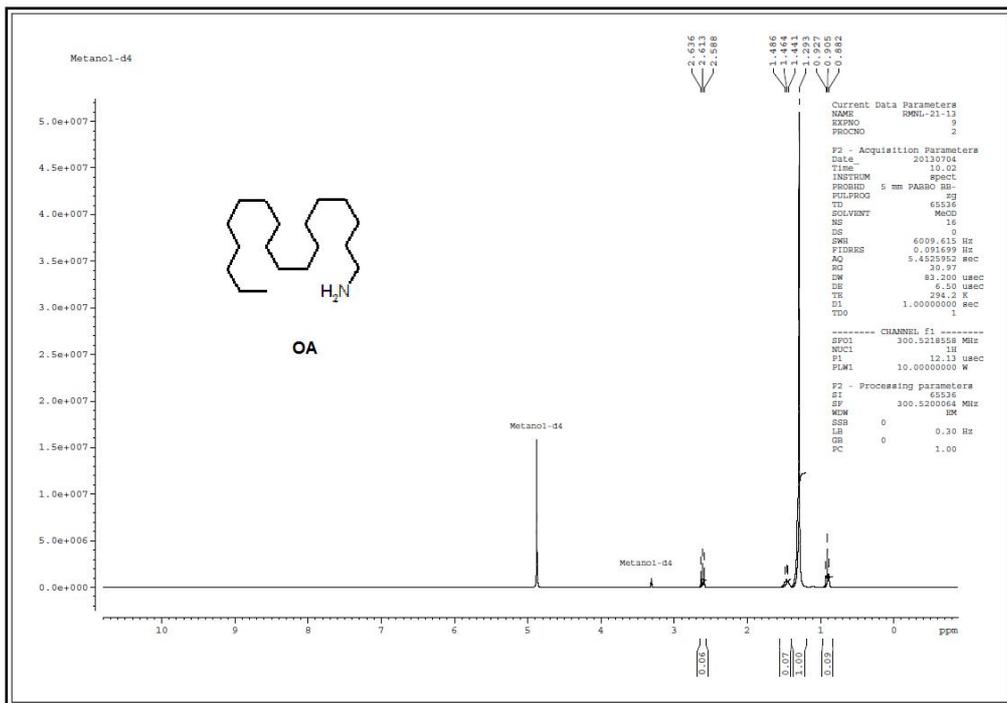


Figura 4.5. Espectro de RMN ¹H de reactivo OA

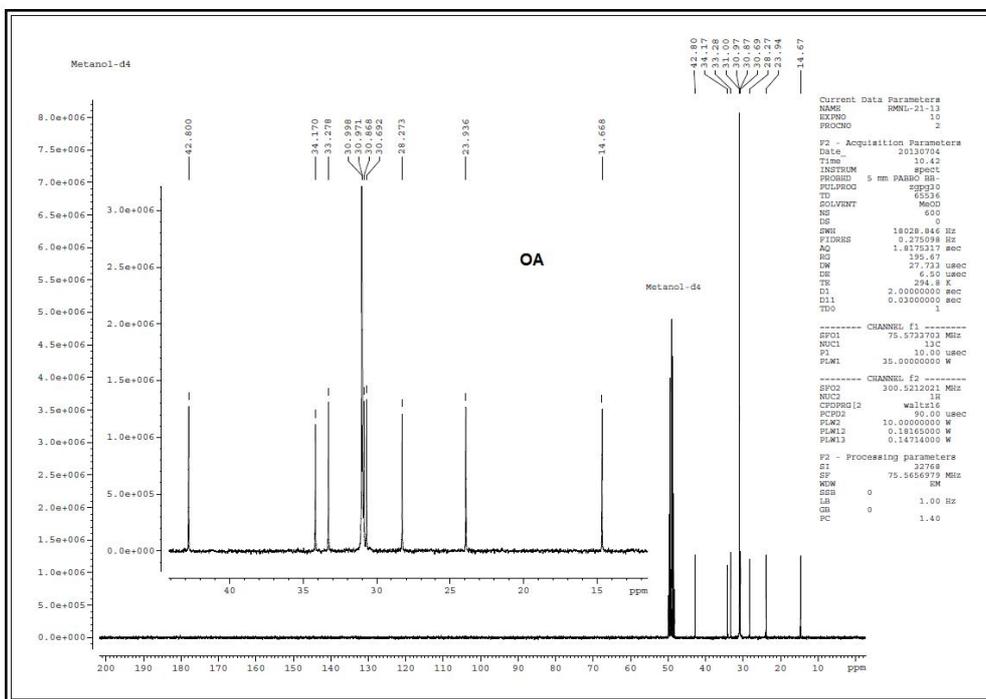


Figura 4.6. Espectro de RMN ¹³C de reactivo precursor OA

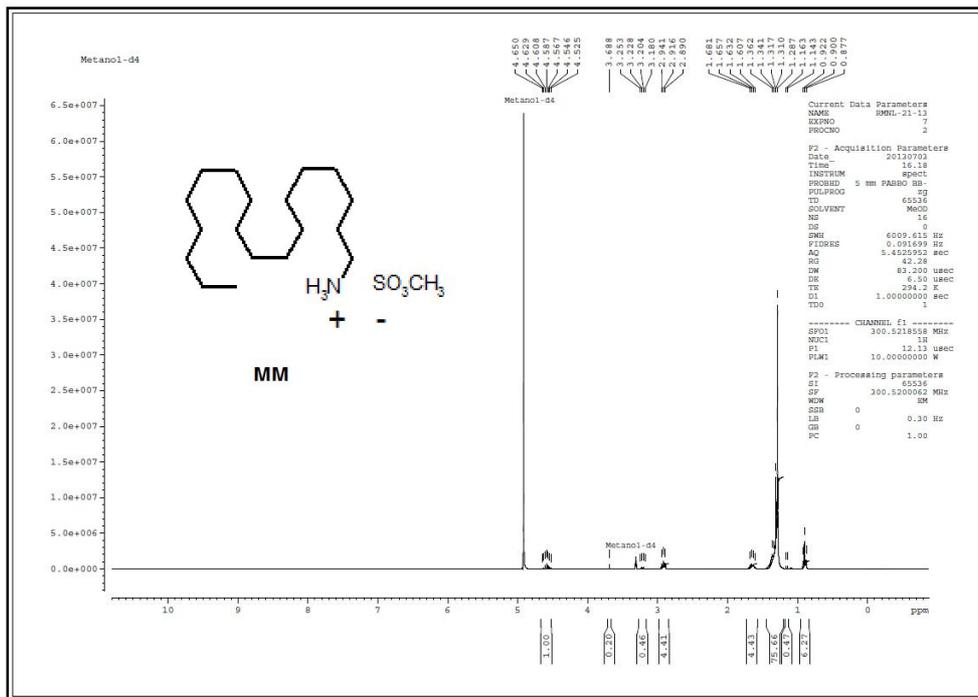


Figura 4.7. Espectro de RMN ¹H del desensulficante MM

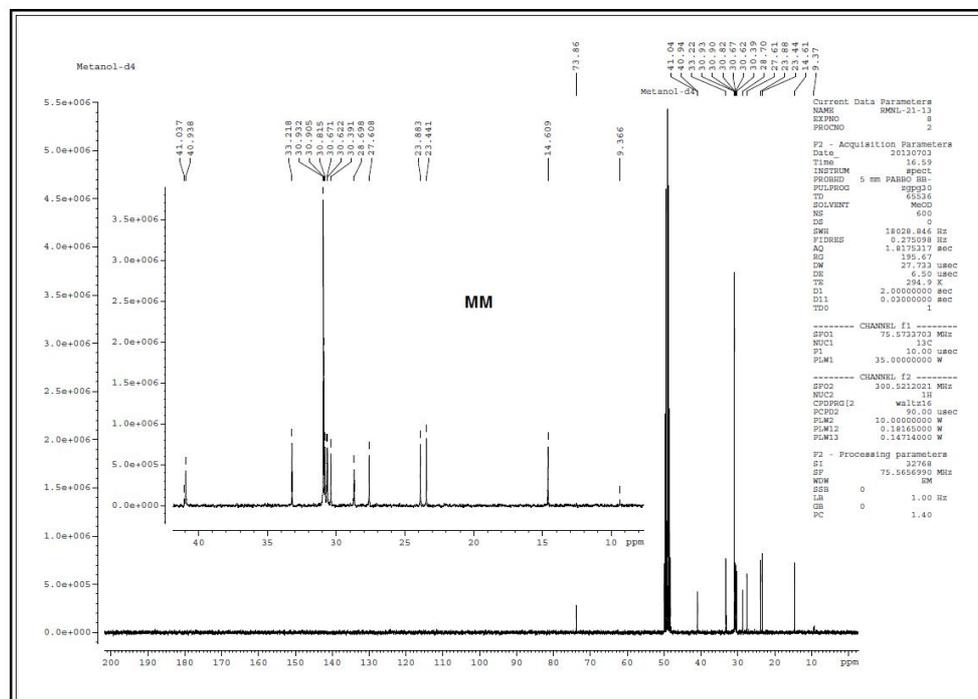


Figura 4.8. Espectro de RMN ¹³C del desensulficante MM

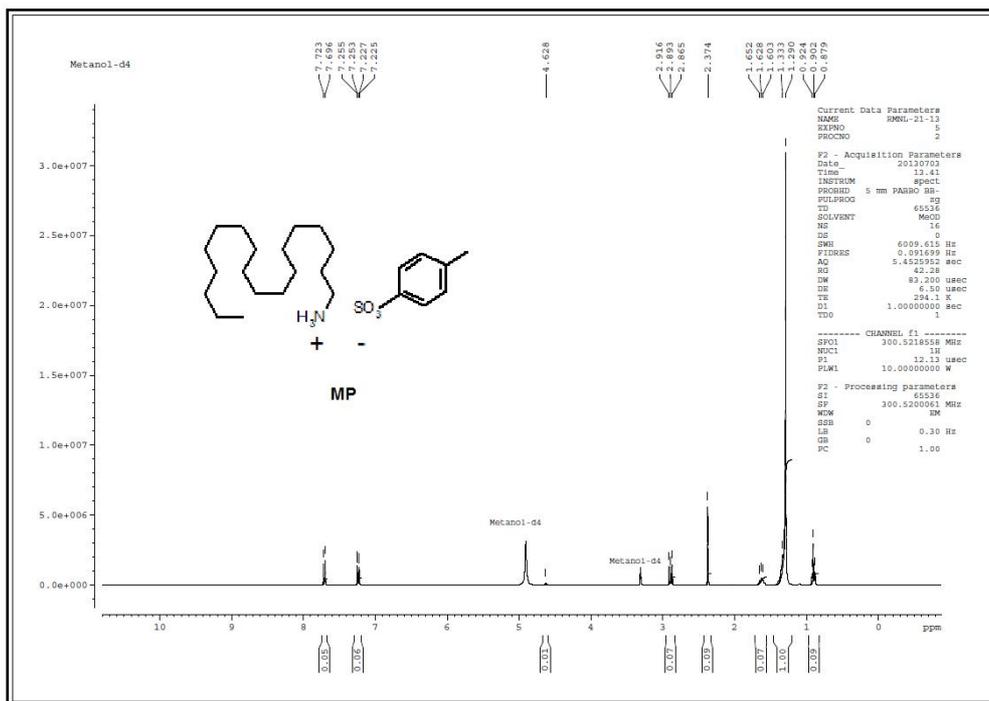


Figura 4.9. Espectro de RMN ¹H del desulfonante MP

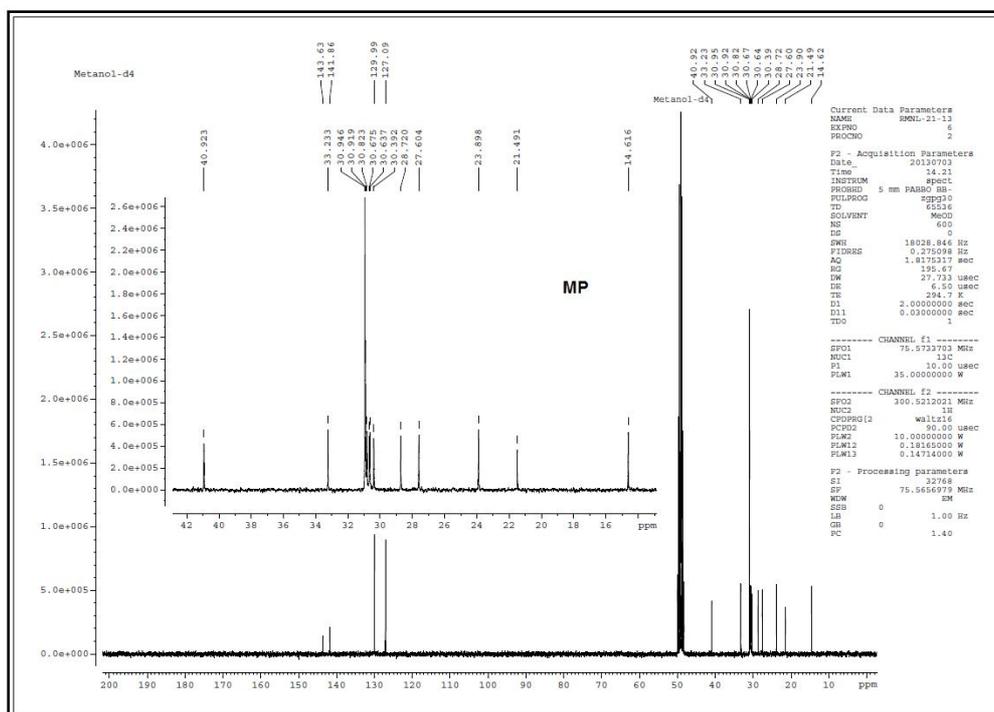


Figura 4.10. Espectro de RMN ¹³C del desulfonante MP

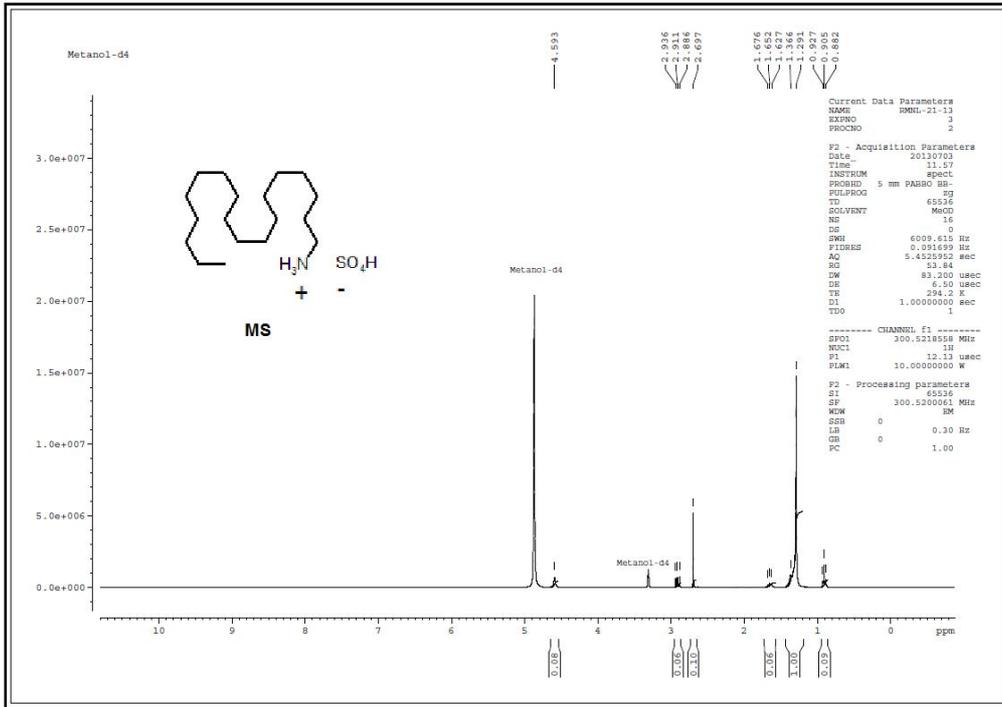


Figura 4.11. Espectro de RMN ¹H del desemulsificante MS

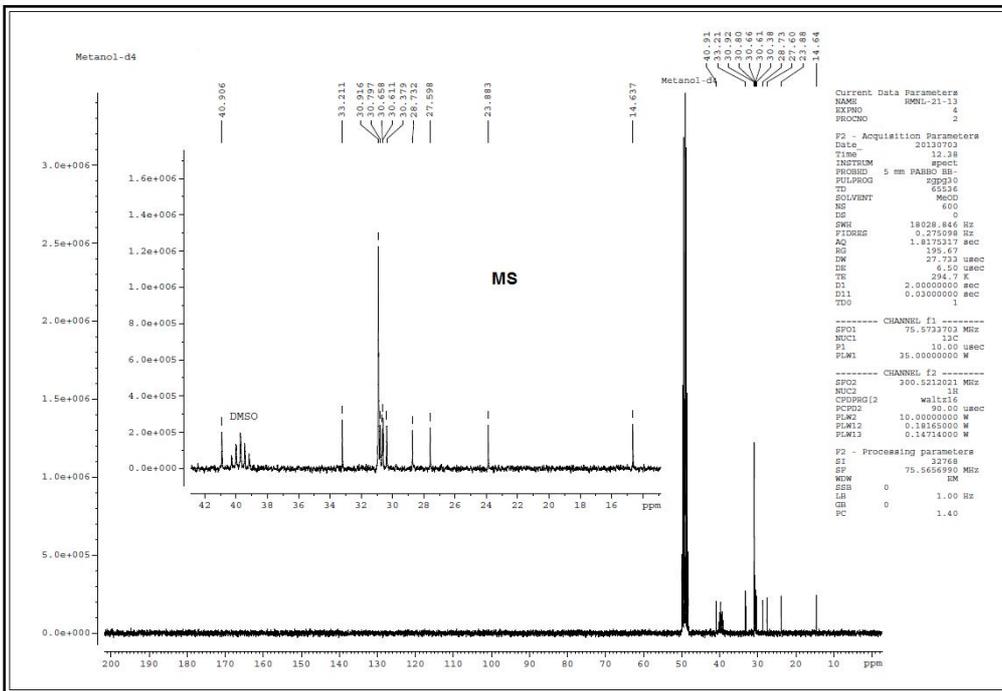


Figura 4.12. Espectro de RMN ¹³C del desemulsificante MS

Tabla 4.2. Resultado de los desplazamientos químicos de acuerdo a los espectros de RMN de ^1H de MM, MP y MS.

H	OA	MM	MP	MS
1	2.61, t, 2H, J=6.9Hz	2.916, t, 2H, J=7.5Hz	2.892, t, 2H, J=6.9Hz	2.916, m, 2H, J=7.5Hz
2	1.46, m, 2H, J=6.6Hz	1.644, m, 2H, J=7.2Hz	1.628, m, 2H, J=7.2Hz	1.652, m, 2H, J=7.2Hz
3-17	1.293, s, 3H	1,31, m, 30H, J=6.3Hz	1.29, t, 30H, J=6.6Hz	1.291, m, 30H,
18	0.905, t, 3H, J=6.6Hz	0.900, t, 3H, J=6.3Hz	0.902, t, 3H, J=6.6Hz	0.905, t, 3H, J=6.6Hz
Z		3.204, m, 3H, J=7.2Hz		
X			7.709, d, 2H, J=8.1Hz	
W			7.24, dd, 2H, J=0.6, 8.4	
U			2.374, s, 3H	

s: singulete; d: doblete; t: triplete; J: constante de acoplamiento; H: Hidrógeno.

Tabla 4.3. Resultado de los desplazamientos químicos de acuerdo a los espectros de RMN en ^{13}C de MM, MP y MS.

C	OA	C	MM	C	MP	C	MS
1	42.80	1	40.94	1	40.92	1	40.96
2	34.17	2	33.21	2	33.23	2	33.21
3	33.28	3-11	30.39- 30.93	3-12	30.637- 30.946	3-13	30.611- 30.916
4-14	30.87- 30.99	12	28.69	13	30.392	14	30.379
15	30.69	13	30.39	14	30.39	15	28.732
16	28.27	14	28.69	15	28.72	16	27.598
17	23.93	15	27.61	16	27.604	17	23.88
18	14.67	16	23.88	17	23.898	18	14.63
		17	23.44	18	14.61		
		18	14.61				
		Z	73.86				
		Y			141.86		
		X			127.09		
		W			129.99		
		V			143.63		
		U			21.491		

4.2.6 Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los desemulsificantes obtenidos tipo amonio cuaternarios

Se utilizaron ambas técnicas de RMN (^1H y ^{13}C) para identificar totalmente la estructura, Si se utilizará una sola técnica sería insuficiente.

Los productos fueron evaluados utilizando CDCl_3 como solvente, los desplazamientos químicos fueron expresados en escala de ppm; se utilizó tetrametilsilano (TMS) como patrón interno de referencia.

4.2.6.1 Análisis en Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Los espectros de RMN de ^1H para el compuesto precursor OA y para los compuestos obtenidos MM, MP y MS, (Ver figuras 4.5, 4.7, 4.9, 4.11 y tabla 4.2) muestran claramente las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos mas representativos como el grupo amino y sulfonato, característicos de todos los compuestos obtenidos, un grupo metilo para el caso de MM y para el MP protones en el anillo aromáticos que lo caracteriza, estos últimos forman parte del contra ion del tensoactivo junto con la parte acida sulfurada.

Para la cadena larga se tiene como referencia diversas señales a lo largo del desplazamiento químico de protones de los restos hidrocarbonados que se encuentran en un RMN ^1H aproximado entre $\delta = 0.50 - 3.00$ ppm y que en el espectro del deshidratante la cadena oscila aproximadamente entre $\delta = 0.90 - 2.9$ ppm. Como esencialmente las sales de amonio cuaternario tienen un grupo central de enlace que es el grupo funcional amino, se puede distinguir un desplazamiento químico de protones aproximado en el hidrogeno señalado como 1 (tabla 4.2) en la cadena larga y cuyo carbono es el mas próximo que une al nitrógeno, por lo que en OA (reactivo precursor) el $\delta = 2.61$ ppm y en los deshidratantes el $\delta = 2.916, 2.892$ y 2.916 para MM, MP y MS respectivamente, el cual distingue a estos compuestos en esta señal de RMN ^1H , en dichos espectros podemos ubicar señales con tripletes, salvo en el MM que presenta multipletes y con 2 hidrógenos en cada uno de estos compuestos, los cuales son los que se enlazan al primer carbono y cuyo dicho carbono se enlaza a un segundo carbono de la cadena larga por un lado y por otro a un nitrógeno del grupo característico amino.

Para MM se tiene además un carbono en un radical metilo enlazado al sulfonato, el cual presenta un desplazamiento en $\delta = 3.204$ ppm con múltiples señales o multipletes con 3 hidrógenos presentes en dicho radical, su ubicación en el diagrama de síntesis de los productos desemulsificantes (Figura 4.1) y en la tabla respectiva (Tabla 4.2) se identifica con la letra Z.

En MP tenemos una parte aromática correspondiente al ácido *para*-Toluensulfónico, (empleado para la síntesis del deshidratante de amonio cuaternario) este se ubica entre las señales de $\delta = 7.709$ y 7.17 ppm con hidrógenos ubicados en dicho anillo aromático, presentando ambas señales dupletes con 2 hidrógenos, esto caracteriza al anillo que solo posee 4 hidrógenos (dos pares de hidrógenos en posición *orto*) y que se encuentran distribuidos en 4 carbonos de los 6 que tiene el anillo, sus ubicaciones se identifican en el diagrama de síntesis de los productos desemulsificantes (Ver figura 4.2), y en la tabla de RMN ^1H con las letras X y W respectivamente para cada señal. También dentro del mismo contra ion enlazado al aromático en posición “*para*” se encuentra la señal de $\delta = 2.374$ ppm que corresponde a los protones del radical metílico acoplado al anillo aromático el cual representa un singulete en dicho desplazamiento con 3 hidrógenos identificados en el diagrama y tabla respectivas con la letra U, cabe mencionar que la posición (*para*) que enlaza al aromático influye, puesto que si presentara en una posición “*orto*” o “*meta*” cambiaría completamente su desplazamiento químico.

4.2.6.2 Análisis en Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C

La caracterización mediante esta técnica espectroscópica reveló que las señales pueden ser asignadas a los espectros de RMN de ^{13}C en el compuesto precursor OA y para los compuestos obtenidos MM, MP y MS, (Ver figuras 4.6, 4.8, 4.10, 4.12 y tabla 4.3) las cuales muestran claramente las señales correspondientes a los carbonos de los grupos más representativos como el grupo amino y sulfonato, característicos de todos los compuestos obtenidos, un grupo metilo para el caso de MM y para el MP los carbonos característicos en el anillo aromáticos, estos últimos forman parte del contra ion del tensoactivo junto con la parte ácida sulfurada.

Dentro de los restos hidrocarbonados o cadena larga de carbonos identificables tenemos como referencia desplazamientos químicos aproximados entre $\delta = 5.00 - 50.00$ ppm. La identificación de estas señales, es fundamentalmente necesaria en la identificación de los grupos alquílicos que se enlazan al nitrógeno central que da origen al compuesto de amonio cuaternario. La cadena hidrocarbonada en el caso del reactivo

precursor OA esta entre $\delta = 14.67 - 42.80$ ppm siendo el carbono 1 el que se enlaza al nitrógeno que da la característica de amonio con un desplazamiento en $\delta = 42.80$ ppm, lo mismo ocurre con los deshidratantes MM que se encuentran entre $\delta = 14.61 - 40.94$ ppm, en MP los $\delta = 14.61 - 40.92$ ppm y en MS los $\delta = 14.63 - 40.92$ ppm estos como se ve dan diversas señales que se encuentran también dentro de la zona de restos hidrocarbonados, localizados entre las señales antes mencionadas y cuyos carbonos de enlace con el nitrógeno son $\delta = 40.94, 40.92$ y 40.96 para MM, MP y MS respectivamente.

Comúnmente, los carbonos del anillo aromático proveniente de ácido *para*-Toluensulfónico y que da origen al MP, se identifican alrededor de un desplazamiento químico aproximado entre $\delta = 110-150$ ppm, aunque como es parte de un ácido sulfurado en posición “para” con un radical metilo, los carbonos del aromático varían sus desplazamientos químicos entre 127-143 ppm, estando estas señales en $\delta = 141.86, 127.09, 129.99, 143.63$ ppm ubicados en Y, X, W y V respectivamente (Ver figura 4.2 y tabla 4.3). Por último el radical metilo enlazado al anillo aromático en posición “para” se encuentra dentro de la zona de desplazamiento químico de los restos hidrocarbonados que esta aproximadamente en $\delta = 21.491$ ppm ubicado con la letra U.

4.3 ANALISIS DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSION

El presente trabajo se centró en emulsiones agua en petróleo crudo pesado. Como se explicó anteriormente, el crudo (Cantarell, pozo Ixquic-3) que se tenía en ese momento carecía de agua por lo que se adiciono ésta como la fase acuosa dispersa, obteniendo así una emulsión A/P.

4.4 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL CRUDO CANTARELL, POZO IXQUIC-3.

4.4.1 Resultados de la caracterización fisicoquímica del crudo Cantarell, pozo Ixquic-3

En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos del de crudo empleado.

Tabla 4.4. Caracterización fisicoquímica del crudo Cantarell, pozo Ixquic-3.

Prueba: 04-12-2012			
Gravedad API	19.32 °API	Viscosidad cinemática 25°C	343.15 mm ² /s
Contenido de sal	248.16 Lbs/1000bls	Insolubles en n-heptano	10.82 % Peso
Contenido de parafina	3.56 % Peso	Saturados	20.73 % Peso
Agua por destilación	0.4 % Vol.	Aromáticos	26.82 % Peso
Agua y sedimento	1.7 % Vol.	Resinas	43.35 % Peso
Temp. de escurrimiento	-30 °C	Asfáltenos	9.04 % Peso

4.4.2 Análisis de resultados de la caracterización fisicoquímica del crudo Cantarell, pozo Ixquic-3.

Crudo con gravedad API menor a los 20 °API por lo que es un crudo pesado, con una densidad 0.80 g/cm³. Los datos de la tabla fueron proporcionados por el personal del respectivo laboratorio en base a los siguientes métodos:

- ASTM D-287-92: Standard test method for API gravity of crude petroleum and petroleum products hydrometer method.
- ASTM D-97-12 Standard test method for pour point of petroleum products (este es el método para determinar la temperatura de escurrimiento)
- ASTM D-4006-07 Standard test method for water in crude oil by distillation.
- ASTM D-445 Standard test method for Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids.
- ASTM- D2007 Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum oils by the clay gel Asphaltene content (wt%)
- ASTM-UOP46-85 Paraffin wax content of petroleum oils and asphalts (Determinación de parafinas)
- ASTM- D3279-12 standard test method for n-heptane insoluble
- ASTM-D3230-13 Standard test method for salts in crude oil

4.5 RESULTADOS Y ANALISIS DEL PROCESO DE DESEMULSIFICACION DEL CRUDO CANTARELL, POZO IXQUIC-3 POR EL METODO DE PRUEBA DE LA BOTELLA.

Para el análisis de esta prueba se tomó como base un tiempo de 300 minutos y el comportamiento de los diferentes desemulsificantes o deshidratantes con sus diferentes concentraciones para su posterior comprobación de la eficiencia de los compuestos cuaternarios de amonio.

Cuando se comenzó la prueba de la botella se realizó con concentraciones más altas (1500 y 1000 ppm) para cada desemulsificante o deshidratante. Al observar resultados positivos de la anterior prueba, se procedió a realizar otra con menores concentraciones (500 y 400 ppm) de cada desemulsificante, al observar mejores resultados se realizó una tercera prueba de botella disminuyendo aún más la concentración a 200 ppm y en la cual ya no se obtuvo resultados positivos razón por la cual se concluyó el experimento, considerándolo positivo y con buenos resultados hasta 400 ppm. Los datos de volumen de agua coalescida para cada muestra se registraron primero manualmente en una hoja de datos, dichos datos se obtuvieron de una observación visual, se leyó directamente de la escala de la botella; ese valor fue dividido entre el valor de agua añadido multiplicarlo por 100 se obtuvo el rendimiento de la ruptura de la emulsión. Los datos obtenidos posteriormente se incorporaron a hojas de cálculo de Excel para así obtener diversas graficas de porcentaje de eficiencia de separación de agua del crudo en función del tiempo. Ver figuras 4.13, 4.15, 4.17 y 4.19 que ilustran la cantidad de agua separada en las botellas al final de la prueba; además se muestra en las figuras 4.14, 4.16, 4.18 y 4.20 el progreso de la ruptura de la emulsión en función del tiempo.

4.6 RESULTADOS Y ANALISIS DE LA EFICIENCIA DE LOS DESEMULSIFICANTES EN LA PRUEBA DE LA BOTELLA.

Se realizaron cinco ensayos por cada desemulsificante o deshidratante empleado (MM, MP y MS) en las siguientes concentraciones (1500, 1000, 500, 400 y 200 ppm), a la

misma temperatura (80 °C). Todos los ensayos se realizaron para un lapso de tiempo de cinco horas (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 270 y 300 minutos). A partir de estos tiempos se observó la separación de agua en la emulsión.

En las tablas A.1, A.2, A.3 y A.4 (Apéndice A) se presentan los datos de tiempo y volumen de agua separada para los distintos desemulsificantes (MM, MP, MS y FC), con los diferentes concentraciones en ppm de los mismos (1500, 1000, 500, 400 y 200 ppm). Estas revelan que para todos los ensayos experimentales (excepto el de 200 ppm el cual se prescinde de gráfico dado que a esta concentración todos los aditivos formulados ya no separaban la fase acuosa desde un inicio) el volumen de agua separada se incrementa a medida que aumenta el tiempo y el porcentaje de desemulsificante agregado, obteniéndose porcentaje de agua separada que van desde un 50 % a un 100% (Tabla A.12, Apéndice A).

Las figuras 4.13 y 4.14 corresponden a la prueba de la botella utilizando 1500 ppm de concentración de aditivo desemulsificante. En la figura 4.13 se observa que en MS la interfase está mejor definida y presenta menos hilos que MM y MP, aunque las tres fases acuosas están sucias. En la figura 4.14 se observa que a medida que aumenta el tiempo de coalescencia se incrementa el porcentaje de agua separada; a los 300 minutos MS, MM y MP alcanzan eficiencias del orden del 100%, 80% y 50% respectivamente. La eficiencia de FC (100 ppm) se incluye en la figura a modo de comparación, ella alcanza el 100% de eficiencia a los 210 minutos.

En las figuras 4.15 y 4.16 se muestra el comportamiento del porcentaje eficiencia de separación de agua en función del tiempo, con 1000 ppm de concentración de aditivo desemulsificante. La figura 4.15 denota nuevamente que la interfase en MS tiene mayor definición que en MM y MP. En la figura 4.16 se observa que a los 300 minutos MS sigue siendo el mejor con 100 % de eficiencia, seguido por MP y MM con 80% y 70% respectivamente. También se advierte que MS rompe totalmente la emulsión a los 105 minutos, mucho antes que FC (210 minutos), sin embargo MS lo hace con una concentración 10 veces mayor.

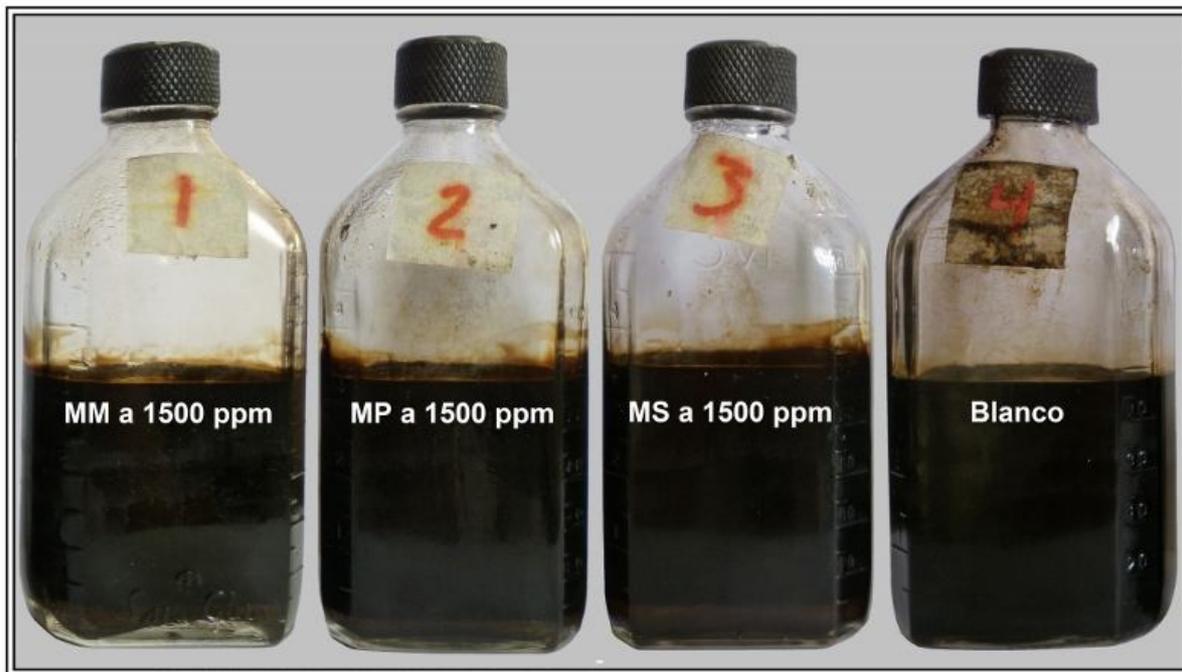


Figura 4.13. Resultados de los 3 desemulsificantes y blanco a 1500 ppm. MPB

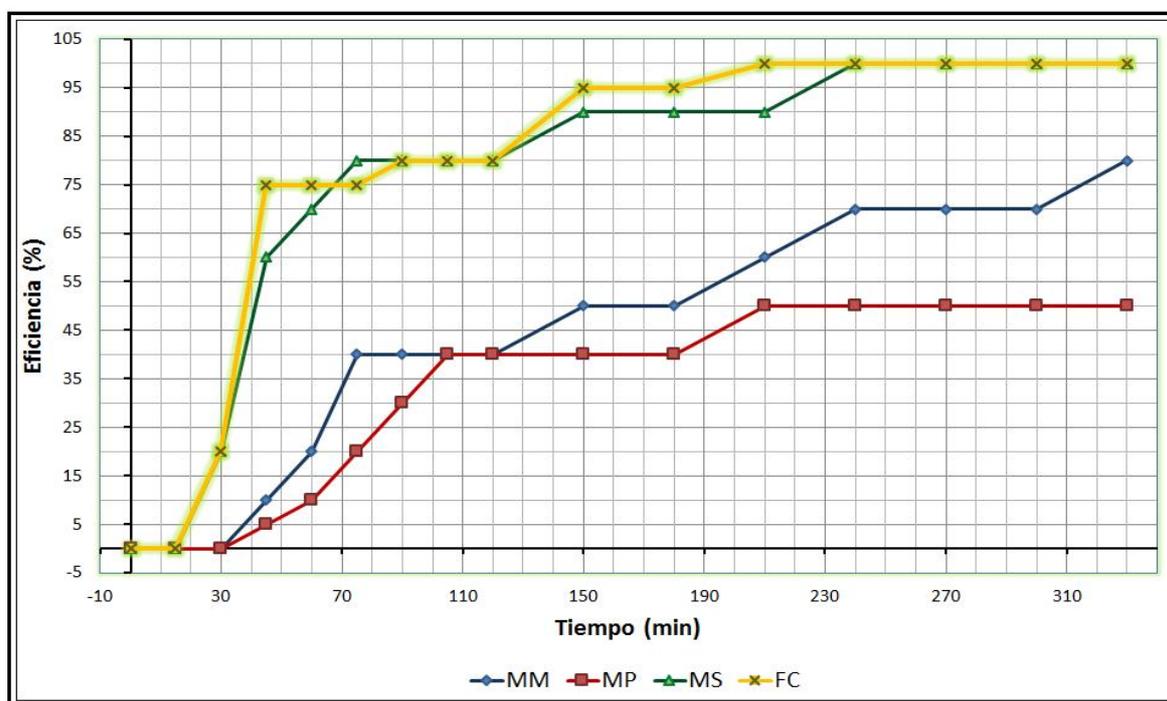


Figura 4.14. Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con 1500 ppm de productos desemulsificantes comparados con una FC (100 ppm). MPB.

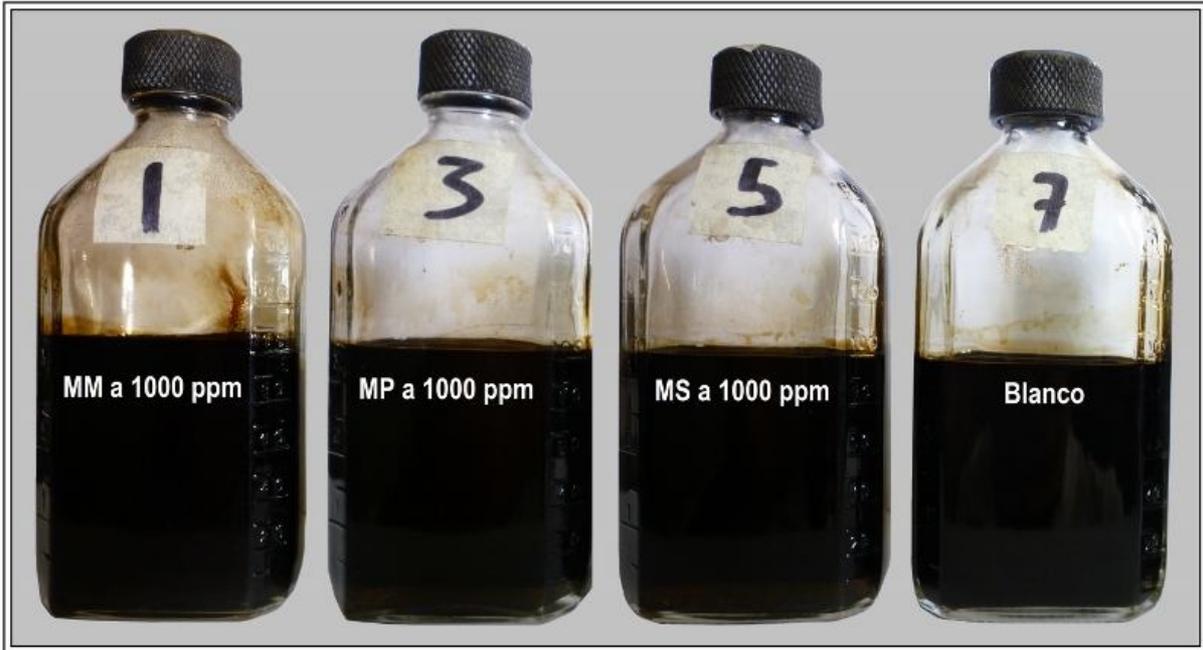


Figura 4.15. Resultados de los 3 desemulsificantes y blanco a 1000 ppm. MPB

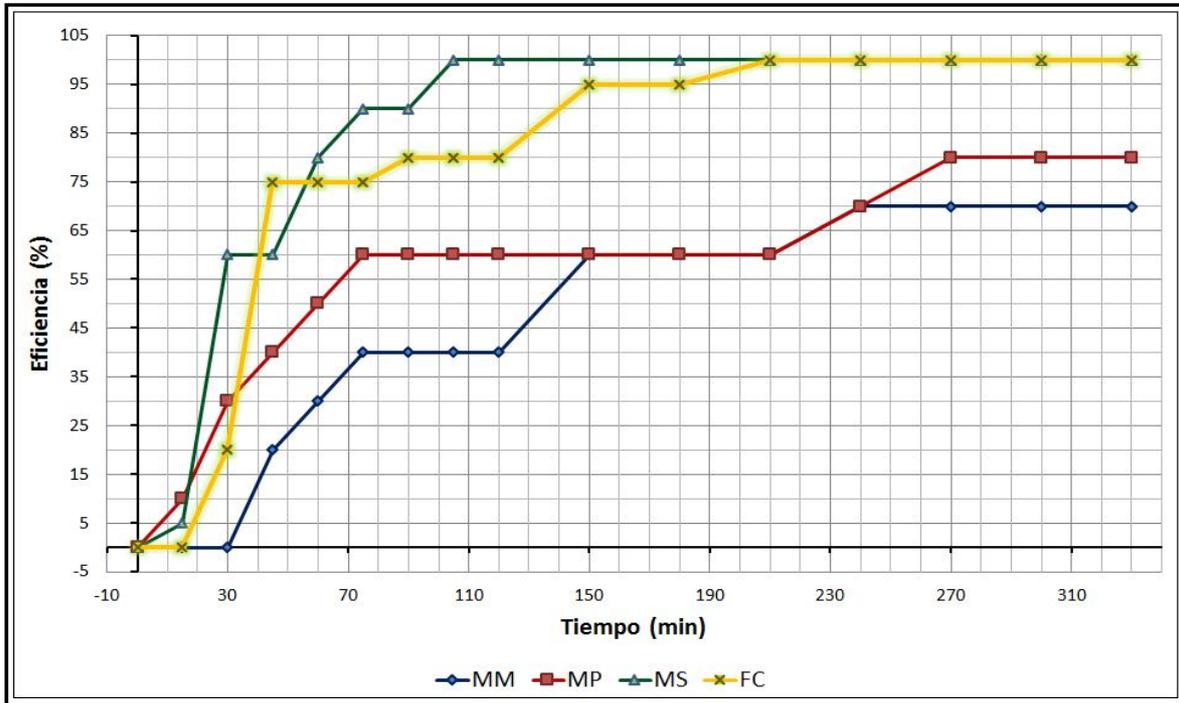


Figura 4.16. Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con 1000 ppm de productos desemulsificantes comparados con una FC (100 ppm). MPB.

En la figura 4.17 se observa que la interfase en MM es la mejor definida, aunque en MP la fase acuosa que tiene hilos esta menos sucia. La figura 4.18 muestra que MS, MM y MP separan toda el agua a los 45, 210 y 300 minutos respectivamente; también sucede que MS rompe en menor tiempo la emulsión que FC que lo hace a los 210 minutos. Del mismo modo la figura 4.19 muestra que la fase acuosa esta sucia y con hilos. En la prueba realizada a 400 ppm (figura 4.20) ocurre nuevamente que MS (45 minutos) y MM (60 minutos) separan toda el agua antes que FC (210 minutos).

También se realizó una prueba de botella más, utilizando 200 ppm de MS, MM y MP, sin embargo no se logro separación alguna de agua.

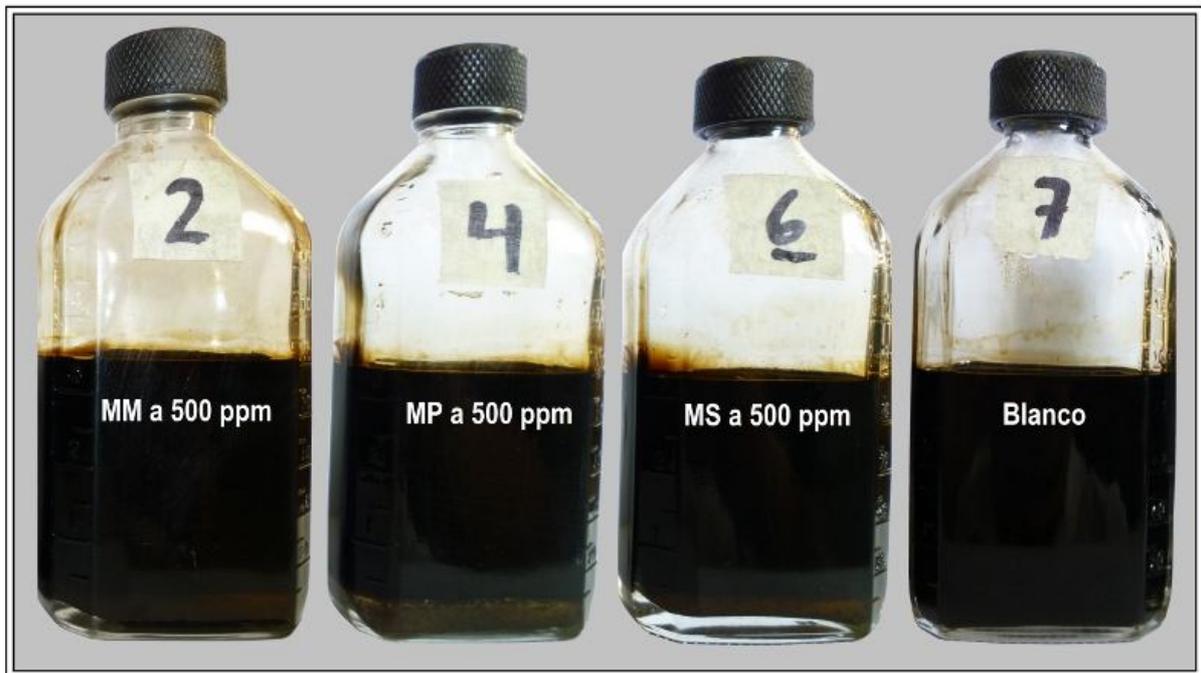


Figura 4.17. Resultados de los 3 desemulsificantes y blanco a 500 ppm. MPB

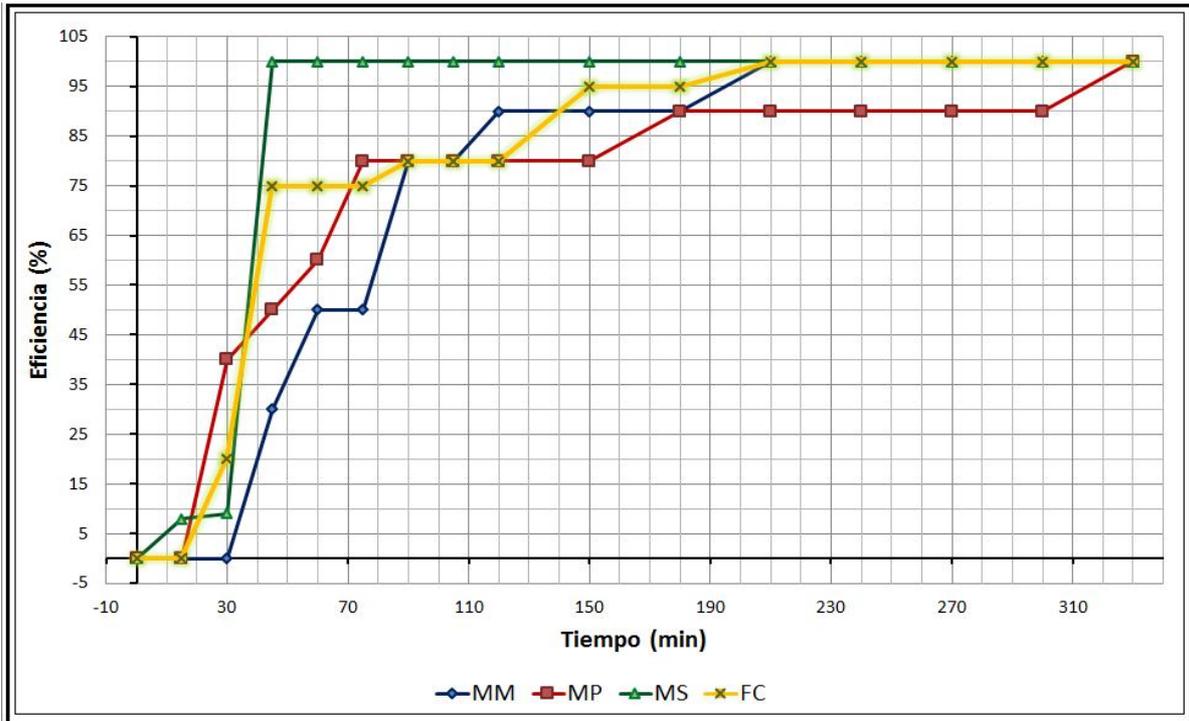


Figura 4.18. Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con 500 ppm de productos desemulsificantes comparados con una FC (100 ppm), MPB.

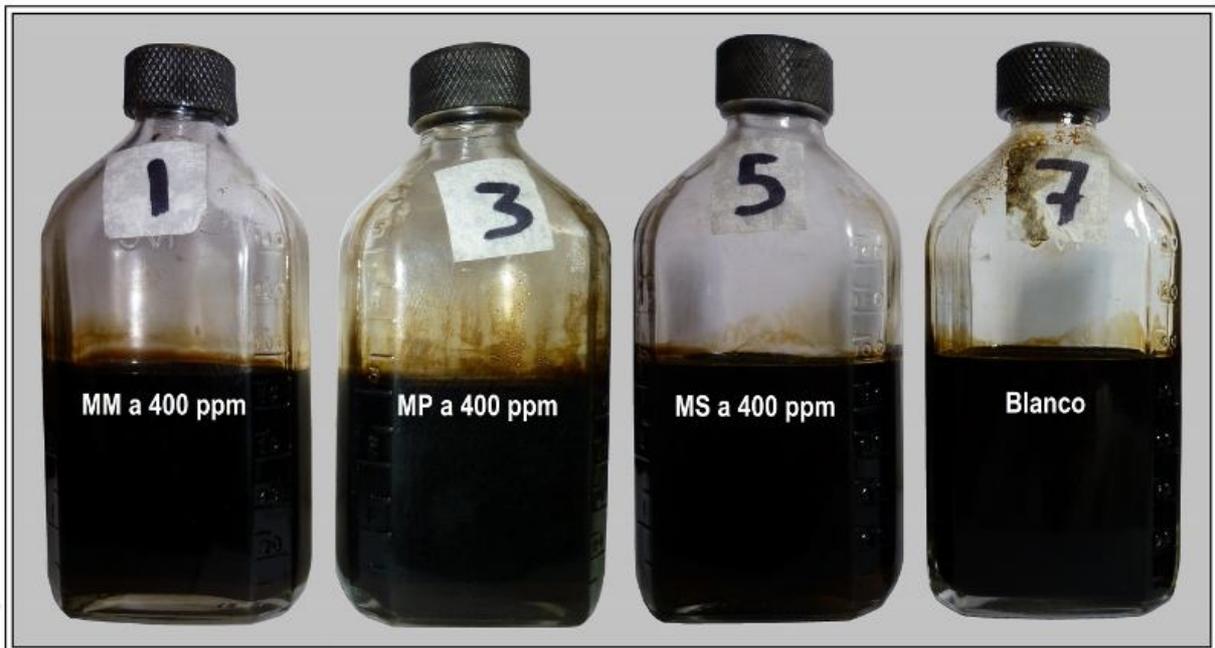


Figura 4.19. Resultados de los 3 desemulsificantes y blanco a 400 ppm. MPB

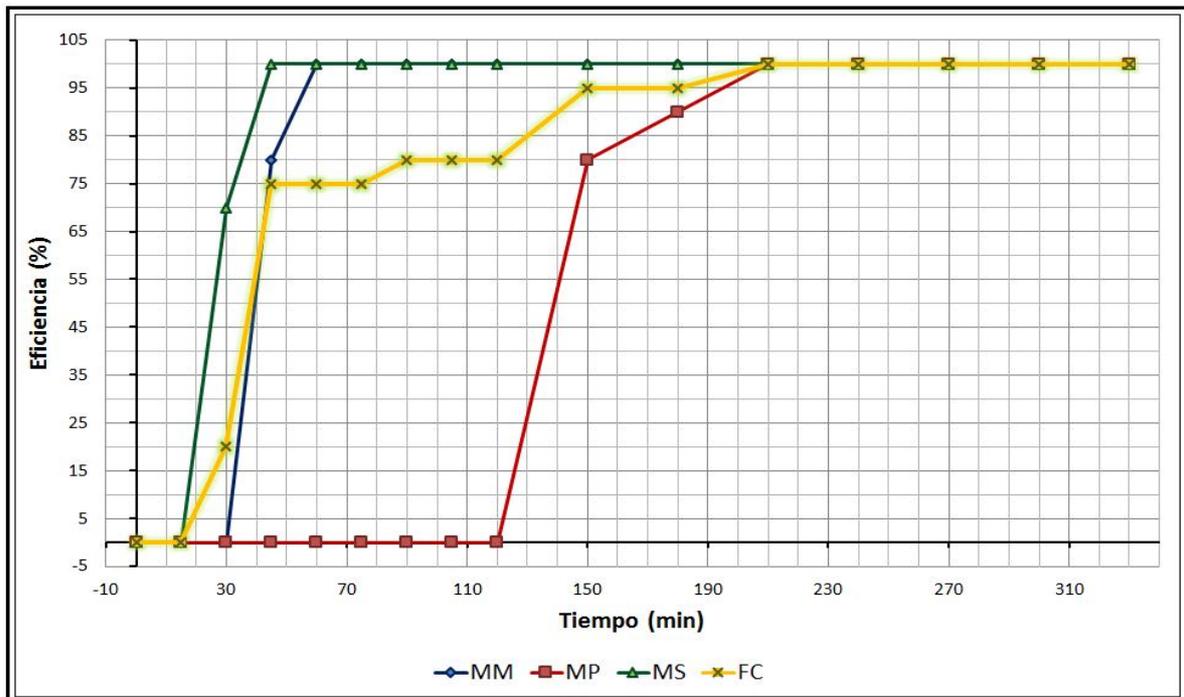


Figura 4.20. Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con 400 ppm de productos desemulsificantes comparados con una FC (100ppm). MPB.

Comparando las eficiencias de la ruptura de la emulsión promovidas por MS, MM y MP, que están mostradas en las figuras 4.14, 4.16, 4.18 y 4.20, es posible afirmar que MS es el mejor de los tres y que la concentración mínima posible es 400 ppm.

En la figura 4.21 se muestra de manera colectiva la eficiencia de todas las concentraciones de MS utilizadas para la ruptura de la emulsión agua en aceite, en la que se hace evidente lo antes mencionado, que MS es el mejor, pues promovió el rompimiento de la emulsión en porcentajes muy semejantes a los efectuados por la FC.

Por otra parte, la formulación comercial (FC) está constituida por tres polímeros: 1) Copolímero tribloque de polioxido de etileno-polioxido de propileno-polioxido de etileno con peso molecular de 3200 g/mol, 2) Resina alquil fenol alcoxilada con peso molecular de 8500 g/mol, 3) Copolímero tribloque de polioxido de etileno-polioxido de propileno-polioxido de etileno con peso molecular de 5000 g/mol.

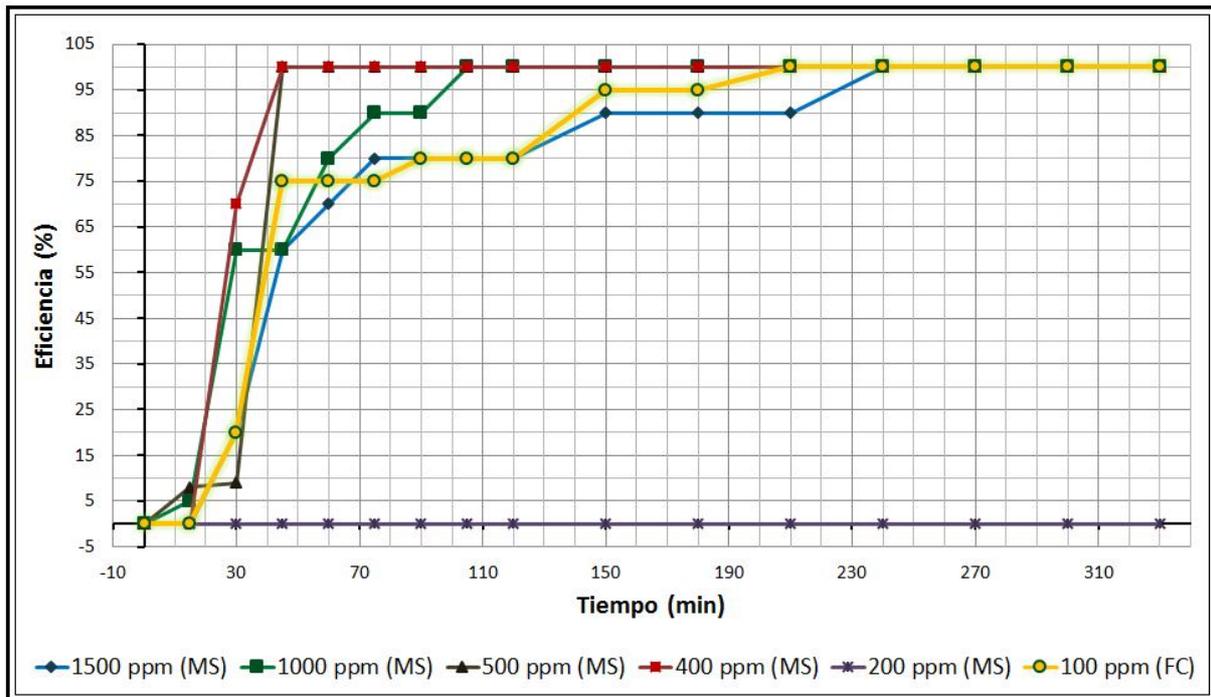


Figura 4.21. Porcentaje de eficiencia de separación de agua en función del tiempo con el desemulsificante MS y comparados con una FC (100ppm). MPB.

Esta FC fue utilizada en varias concentraciones y se observó que por arriba de 150 ppm la emulsión no rompía, siendo la idónea de 100 ppm.

La aplicación de la FC rompió la emulsión y produjo interfases bien definidas, sin hilos ni grumos; además la fase acuosa era limpia, casi transparente.

Si bien es cierto, que en algunos casos MS rompió la emulsión antes que la FC, lo hizo a una concentración mayor que 100 ppm; además la FC produjo interfases bien definidas y MS por el contrario originó hilos y grumos.

Finalmente, aunque MM, MP y MS son efectivos en el rompimiento de la emulsión a concentraciones superiores a 100 ppm, son más fáciles de sintetizar y por ende más baratos, en comparación a la FC

CONCLUSIONES

1. Los compuestos cuaternarios de amonio, MM, MP y MS fueron sintetizados en el laboratorio y caracterizados espectroscópicamente, utilizando técnicas analíticas como infrarrojo y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .
2. El crudo de Cantarell del pozo Ixquic-3 fue deshidratado con los compuestos MM, MP y MS mediante el método de la botella.
3. Los compuestos MP, MM y MS deshidrataron el crudo pesado, siendo el mejor MS.

BIBLIOGRAFÍA

1. Marfisi. S y Salager. J. L. (2004). *Deshidratación de Crudos - Principios y Tecnologías*. Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP. Cuaderno FIRP N° S853PP. Localizado 11 de noviembre de 2012, en <http://www.firp.ula.ve/site/es>
2. Rodríguez Oswaldo. (2008). *Separación trifásica de hidrocarburos y tratamiento de emulsiones*. (Tesis de grado, tecnólogo en petróleos. Universidad Tecnológica Equinoccial facultad de Ciencias de la Ingeniería carrera de ingeniería de petróleos, Quito – Ecuador, 2008). pp. 77-80.
3. García Domínguez, J.J. (1986). *Tensoactivos y detergencia*. Madrid: Ed. Dossat, S.A., pp. 10-162.
4. Menger F.M., Mbadugha B.N.A. (2001). *Gemini surfactants with a disaccharide spacer*. Journal of the American Chemical Society 123: 875-885.
5. Rosen M.J. (2004). *Surfactants and interfacial phenomena*. New York: Ed. John Wiley & Sons
6. Zhu Y.P., Masuyama A., Kirito Y., Okahara M., Rosen M.J. (1992). *Preparation and properties of glycerol based double or triple chain surfactants with two hydrophilic ionic groups*. Journal of the American Oil Chemists´Society 69 (7): 626-632.
7. Menger F.M., Keiper J. (2000). *Gemini surfactants*. Angewandte Chemie International Edition 39: 1906-1920.
8. Murguía M.C. (2001). *Empleo de catalizadores de transferencia de fases para la obtención de nuevas moléculas surfactantes*. (Tesis doctoral).
9. G.P.A. (2000). *Estudios y Servicios Petroleros S.R.L.* NOTA TÉCNICA N° 68. Localizado 30 de noviembre de 2012, en <http://www.oilproduction.net/gpa-download.htm>
10. M. Clause and P. Becher. (1985). *Encyclopedia of Emulsion Technology*. New York: Marcel Dekker Ltd, pp. 481-715.
11. D. Morrison and S. Ross. (2002). *Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, and Foams*. New York: Willey-Interscience, pp. 1-39.

12. Schramm I. L. (1992). *Petroleum Emulsions. Basic Principles in emulsions, fundamentals and applications in the petroleum industry*. American Chemical Society. Washington, pp 1-49.
13. 16 E. H. Lucassen-Reynders and K. A. Kuijpers, (1992). *The role of interface properties in emulsification*. *Colloids Surf.* Vol. 65, pp. 175-184.
14. López E. (2004). *Influencia de la Formulación sobre la Estabilidad de la Emulsión*. Trabajo Especial de Grado, Mérida, pp. 2-51.
15. D. Myers, (1992). *Surfactant science and technology*. (2nd Ed.). New York: VCH Publishers.
16. Marfisi S. (2005). *Estabilidad de Emulsiones Relacionada con el Proceso de Deshidratación de Crudos*. (Tesis grado Doctor en Ciencias Aplicadas, mención Ingeniería Química). ULA-Mérida-Venezuela.
17. J. H. Clint. (1991). *Surfactant Aggregation*. New York: Chapman and Hall, pp 211-231.
18. E. Dickinson, *An Introduction to Food Colloids*. USA: Oxford University Press, pp. 42, 89.
19. Harvey R.R. (1960). *The Theoretical Approach to the Investigation of Films Occurring at Crude Oil-Water Interfaces*. (*AIME Trans.*) 219, 350.
20. Sánchez A. (2007). *Manual de Tratamiento Químico y Térmico de Petróleo*. Cumaná, Venezuela: INALSI, C.A.
21. Wuithier, P. (1971). *Refino y Tratamiento Químico*. Madrid: Publicaciones del institutos del Petróleo Francés. Tomo I.
22. *Agentes tensoactivos, aplicación a la industria*. (2012). Localizado 17 de diciembre de 2012, en http://www.depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ata_10205.pdf
23. Salager, J. L. (1992). *El mundo de los surfactantes*. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP. Cuaderno FIRP 311. Localizado 17 de diciembre de 2012, en <http://www.firp.ula.ve/site/es>
24. Schick, M.J. (1987). *Nonionic Surfactants. Physical Chemistry*. New York, USA: Marcel Dekker. 1-1135.

25. Pestman M. (1997). *Carbohydrate-derived surfactants containing an N-acylated amine functionality*. Fundamental aspects and practical applications. Langmuir.13. American Chemical Society.
26. Bertho J.N., Coué A., Ewing D., Goodby J.W., Letellier P., Mackenzie G., Plusquellec D. (1997). *Novel sugar bola-amphiphiles with a pseudo macrocyclic structure*. Carbohydrate Research 300: 341-346.
27. Schuur B., Wagenaar A., Heeres A., Heeres E. (2004). *A synthetic strategy for novel nonsymmetrical bola amphiphiles based on carbohydrates*. Carbohydrate Research 339: 1147-1153.
28. Antelo Queijo, Álvaro. (2008). *Arquitecturas supramoleculares generadas por nuevos derivados de ciclodextrinas y ácidos biliares*, (Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Compostela, España, Capítulo VI, p 177). Localizado 8 de enero de 2013. <http://books.google.com.mx/books>
29. Menger F.M., Littau C.A. (1991). *Gemini surfactants: Syntesis and properties*. Journal of the American Chemical Society 113: 1451-1452.
30. Ricci C.G., Cabrera M.I., Luna J.A., Grau R.J. (2002). *A convenient synthesis of quaternary ammonium gemini surfactants from Long-chain alkyldimethylamines and Epichlorohydrin*. Synlett 11: 1811-1814.
31. Norman S.M., Poling S.M., Maier V.P., Nelson M.D. (1985). *Farnesyl and α -lonylideneethyl tertiary and quaternary amines: their influence on abscisic acid biosynthesis*. Agricultural and Biological Chemistry 49 (10): 2893-2898.
32. Kirby A., Camilleri P., Engberts J., Feiters M., Nolte R., Söderman O., Bergsma M., Bell P., Fielden M., García Rodríguez C., Guédat P., Kremer A., McGregor C., Perrin C., Ronsin G., van Eijk M. (2003). Gemini surfactants: new synthetic vectors for gene transfection. Minireviews. Angewandte Chemie International Edition 42: 1448-1457.
33. Rita M. Ávila Gómez, José L. Burguera, Jean Louis Salager, Carlos L. Bracho. (2003). *Las micelas en química analítica, aplicaciones en la espectroscopia de absorción atómica*. Revista de la Sociedad venezolana de Química, Vol. 26, Núm. 2, p. 25.

34. Raquel E. Antón de Salager. (2005). *Tensión Interfacial*. Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP. Cuaderno FIRP N° 203B. Localizado 11 de enero de 2012, en <http://www.firp.ula.ve/site/es>
35. Badui, Dergal Salvador. (2006). *Química de Alimentos*. (4° Edición). México: Pearson-Educación. pp. 560-563
36. *Sales de amonio cuaternarios*. (1993). Grupo de ciencia y tecnología de coloides. Universidad de Santiago de Compostela. España. Localizado 22 diciembre de 2012, en <http://www.usc.es/gcytc/lineass.htm>
37. Wade L. C., Jr. (2004). *Química orgánica*. (A. M. Montaña Pedrero y C. Batalla García, Trads.), (5ª Ed.), Madrid: Ed. Pearson Prentice hall. pp. 836-877.
38. International Union of Pure and Applied Chemistry. (2005). *Quaternary ammonium compounds*. Compendium of Chemical Terminology. Internet edition (en inglés). Localizado 11 de diciembre de 2012, en <http://goldbook.iupac.org/Q05003.html>.
39. Kosswig, K. (2002). *Surfactantes*. Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim. Localizado 30 de noviembre de 2012, en http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a25_747.
40. *Los átomos de Demócrito* (2007). Localizado 20 enero de 2013, en <http://labquimica.wordpress.com/2007/10/06/los-fundamentos-espectroscopia>.
41. Leo, A.; Hansch, C.; Elkins, D. (1971). *Partition Coefficients and Their Uses*. Chemical Reviews, 71: 525.
42. Palleros, D. (1995), *Liquid-liquid Extraction: Are n Extractions with V/n mL of solvent Really More Effective than One Extraction with V mL*, Journal Chemical Education, 72: 319.
43. Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry, (15ª Ed.). Cap. 5. Ed. McGraw-Hill, 1999.
44. Martínez Grau, M. A.; Csáky, A. G. (1998). *Técnicas experimentales en síntesis orgánica*. Ed. Síntesis. Cap. 6.
45. Silverstein, R., Clayton Bassler, G. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. (5ª Ed.). Ed. John Wiley. pp. 43-46

46. Lin-Vien D, Colthup NB, Fateley WG, Grasselli J. (1991). *Infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. Academic Press, pp.1-8.
47. F. Heatley, YZ. Luo, J. Ding, R. Mobbs, C. Booth. (1988). *¹H and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Study of the triad sequence structure of block and statistical copolimers*. *Macromolecules.*, pp. 21, 2713-2721. Localizado 30 de junio de 2012, en <http://www2.uni-wuppertal.de/fb9/.../Anakon2009-1.pdf>
48. *Spectral Database for Organic Compounds*. Localizado 30 de junio de 2012, en http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
49. Raúl Fernando Cadena Espín. (2008). *Tratamiento de químicos en plantas de deshidratación de crudos pesados con la ayuda de datos de campo de la compañía Agil Oil Ecuador B.V.* Universidad Tecnológica equinoccial, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, tecnología en Petróleos

APÉNDICE

Tablas de datos obtenidos experimentalmente de prueba de botella

Tabla A1: Datos generales obtenidos de las hojas del laboratorio de caracterización de crudo en el que se muestra la concentración de los desemulsificantes a 1500 ppm, el desemulsificante FC a 100 ppm utilizado como referencia y el blanco empleado.

RESULTADOS DE PRUEBAS DE BOTELLA A 1500 PPM					
Tipo de crudo: Cantarell del pozo Ixquic-3					
Tiempo (min)	# de botella				
	1	2	3	4	5
	Aditivo (Desemulsificante)				Blanco
	MM	MP	MS	FC	Etanol
	mL adicionados				
	3 mL	3 mL	3 mL	0.2 mL	3 mL
0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
30	0	0	2	2	0
45	1	0.5	6	7.5	0
60	2	1	7	7.5	0
75	4	2	8	7.5	0
90	4	3	8	8.0	0
105	4	4	8	8.0	0
120	4	4	8	8.0	0
140	5	4	8	9.5	0
160	5	4	9	9.5	0
180	5	4	9	10	0
200	6	5	9	10	0
220	7	5	10	10	0
240	7	5	10	10	0
270	7	5	10	10	0
300	7	5	10	10	0
330	8	5	10	10	0
360	8	5	10	10	0
390	8	5	10	10	0

Observaciones: Ixquic-3, 10 % de H₂O, T aprox. 80°C, 3 min mixer velocidad media, 3 min de agitación manual después de 20 min en baño de temperatura controlada 80°C. Inicio: 10:00 horas. Fecha: 23-02-2012

Tabla A2: Datos generales obtenidos de las hojas del laboratorio de caracterización de crudo en el que se muestra la concentración de los desemulsificantes a 1000 y 500 ppm, el desemulsificante FC a 100 ppm utilizado como referencia y el blanco empleado.

RESULTADOS DE PRUEBAS DE BOTELLA A 1000 y 500 PPM								
Tipo de crudo: Cantarell del pozo Ixquic-3								
	# de botella							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Aditivo (Desemulsificante)							Blanco
	MM		MP		MS		FC	Etanol
	Concentración en ppm							
Tiempo (min)	1000 ppm	500 ppm	1000 ppm	500 ppm	1000 ppm	500 ppm	100 ppm	
	mL adicionados							
	2 mL	1 mL	2 mL	1 mL	2 mL	1 mL	0.2 mL	2 mL
0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	1	0	0,5	8	0	0
30	0	0	3	4	6	9	2	0
45	2	3	4	5	6	10	7.5	0
60	3	5	5	6	8	10	7.5	0
75	4	5	6	8	9	10	7.5	0
90	4	8	6	8	9	10	8.0	0
105	4	8	6	8	10	10	8.0	0
120	4	9	6	8	10	10	8.0	0
150	6	9	6	8	10	10	9.5	0
180	6	9	6	9	10	10	9.5	0
210	6	10	6	9	10	10	10	0
240	7	10	7	9	10	10	10	0
270	7	10	8	9	10	10	10	0
300	7	10	8	9	10	10	10	0
330	7	10	8	10	10	10	10	0

Observaciones: Ixquic-3, 10 % de H₂O, T aprox. 80°C, 3 min mixer velocidad media, 3 min de agitación manual después de 20 min en baño de temperatura controlada 80°C
Inicio: 11:10 hrs. Fecha: 28-02-2012

Tabla A3: Datos generales obtenidos de las hojas del laboratorio de caracterización de crudo en el que se muestra la concentración de los desemulsificantes a 400 y 200 ppm, el desemulsificante FC a 100 ppm utilizado como referencia y el blanco empleado.

RESULTADOS DE PRUEBAS DE BOTELLA A 400 y 200 PPM								
Tipo de crudo: Cantarell del pozo Ixquic-3								
	# de botella							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Aditivo (Desemulsificante)							Blanco
	MM		MP		MS		FC	Etanol
	Concentración en ppm							
Tiempo (min)	400 ppm	200 ppm	400 ppm	200 ppm	400 ppm	200 ppm	100 ppm	
	mL adicionados							
	0.8 mL	0.4 mL	0.8 mL	0.4 mL	0.8 mL	0.4 mL	0.2 mL	0.8 mL
0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	7	0	2	0
45	8	0	0	0	10	0	7.5	0
60	10	0	0	0	10	0	7.5	0
75	10	0	0	0	10	0	7.5	0
90	10	0	0	0	10	0	8.0	0
105	10	0	0	0	10	0	8.0	0
120	10	0	0	0	10	0	8.0	0
150	10	0	8	0	10	0	9.5	0
180	10	0	9	0	10	0	9.5	0
210	10	0	10	0	10	0	10	0
240	10	0	10	0	10	0	10	0
270	10	0	10	0	10	0	10	0
300	10	0	10	0	10	0	10	0
330	10	0	10	0	10	0	10	0

Observaciones Ixquic-3, 10 % de H₂O, T aprox. 80°C, 3 min mixer velocidad media, 3 min de agitación manual después de 20 min en baño de temperatura controlada 80°C
Inicio: 10:50 hrs, Fecha: 29-02-2012

Tablas A4: Datos extraídos de datos generales para reordenar y comparar tiempo vs eficiencia con respecto a la concentración de cada desemulsificante.

PRUEBAS DE BOTELLA. Tipo de crudo: Cantarell del pozo Ixquic-3									
Eficiencia a 1500 ppm				a 100 ppm	Eficiencia a 1000 ppm				a 100 ppm
t (min)	MM	MP	MS	FC	t (min)	MM	MP	MS	FC
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	15	0	1	0.5	0
30	0	0	2	2	30	0	3	6	2
45	1	0.5	6	7.5	45	2	4	6	7.5
60	2	1	7	7.5	60	3	5	8	7.5
75	4	2	8	7.5	75	4	6	9	7.5
90	4	3	8	8.0	90	4	6	9	8.0
105	4	4	8	8.0	105	4	6	10	8.0
120	4	4	8	8.0	120	4	6	10	8.0
150	5	4	9	9.5	150	6	6	10	9.5
180	5	4	9	9.5	180	6	6	10	9.5
210	6	5	9	10	210	6	6	10	10
240	7	5	10	10	240	7	7	10	10
270	7	5	10	10	270	7	8	10	10
300	7	5	10	10	300	7	8	10	10
330	8	5	10	10	330	7	8	10	10

Eficiencia a 500 ppm				a 100 ppm	Eficiencia a 400 ppm				a 100 ppm
t (min)	MM	MP	MS	FC	t (min)	MM	MP	MS	FC
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	8	0	15	0	0	0	0
30	0	4	9	2	30	0	0	7	2
45	3	5	10	7.5	45	8	0	10	7.5
60	5	6	10	7.5	60	10	0	10	7.5
75	5	8	10	7.5	75	10	0	10	7.5
90	8	8	10	8.0	90	10	0	10	8.0
105	8	8	10	8.0	105	10	0	10	8.0
120	9	8	10	8.0	120	10	0	10	8.0
150	9	8	10	9.5	150	10	8	10	9.5
180	9	9	10	9.5	180	10	9	10	9.5
210	10	9	10	10	210	10	10	10	10
240	10	9	10	10	240	10	10	10	10
270	10	9	10	10	270	10	10	10	10
300	10	9	10	10	300	10	10	10	10
330	10	10	10	10	330	10	10	10	10

Tablas A5: Datos extraídos de tabla anterior pero en porcentaje de eficiencia vs tiempo con respecto a la concentración de cada desemulsificante.

PRUEBA DE BOTELLA. Tipo de crudo: Cantarell del pozo Ixquic-3									
% Eficiencia a 1500 ppm					% Eficiencia a 1000 ppm				
a 100 ppm					a 100 ppm				
t (min)	MM	MP	MS	FC	t (min)	MM	MP	MS	FC
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	15	0	10	5	0
30	0	0	20	20	30	0	30	60	20
45	10	5	60	75	45	20	40	60	75
60	20	10	70	75	60	30	50	80	75
75	40	20	80	75	75	40	60	90	75
90	40	30	80	80	90	40	60	90	80
105	40	40	80	80	105	40	60	100	80
120	40	40	80	80	120	40	60	100	80
150	50	40	90	95	150	60	60	100	95
180	50	40	90	95	180	60	60	100	95
210	60	50	90	100	210	60	60	100	100
240	70	50	100	100	240	70	70	100	100
270	70	50	100	100	270	70	80	100	100
300	70	50	100	100	300	70	80	100	100
330	80	50	100	100	330	70	80	100	100

% Eficiencia a 500 ppm					% Eficiencia a 400 ppm				
a 100 ppm					a 100 ppm				
t (min)	MM	MP	MS	FC	t (min)	MM	MP	MS	FC
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	8	0	15	0	0	0	0
30	0	40	9	20	30	0	0	70	20
45	30	50	100	75	45	80	0	100	75
60	50	60	100	75	60	100	0	100	75
75	50	80	100	75	75	100	0	100	75
90	80	80	100	80	90	100	0	100	80
105	80	80	100	80	105	100	0	100	80
120	90	80	100	80	120	100	0	100	80
150	90	80	100	95	150	100	80	100	95
180	90	90	100	95	180	100	90	100	95
210	100	90	100	100	210	100	100	100	100
240	100	90	100	100	240	100	100	100	100
270	100	90	100	100	270	100	100	100	100
300	100	90	100	100	300	100	100	100	100
330	100	100	100	100	330	100	100	100	100