



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

"EVALUACION DE ANTIESPUMANTES BASE-SILICON
PARA EL PROCESO DE COQUIZACION RETARDADA".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

ARTURO BENITEZ MARTINEZ

ASESORES: I. Q. GUADALUPE FRANCO RODRIGUEZ

I. Q. I. JOSUE SANTILLAN MONTERO

TEC. ARISTEO ESTRADA BUENDIA



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Evaluación de anticorrosivos base-silicon para el proceso de
coquización retardada.

que presenta al pasante: Arturo Benitez Martinez
con número de cuenta: 98541726 para obtener el título de :
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 08 de Noviembre de 2007.

- PRESIDENTE IQ. Guadalupe Franco Rodriguez
- VOCAL IQ. Graciela Delgadillo Garcia
- SECRETARIO QFE. Guadalupe Iveth Vargas Rodriguez
- PRIMER SUPLENTE FAI. Manuel Jauregui Renault
- SEGUNDO SUPLENTE Q. Margarita Ordóñez Andrade



DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado a las personas más importante de mi vida y a quienes me han apoyado incondicionalmente, a mis padres, Arturo Benítez Baltazar y Eugenia Martínez Sánchez quienes con su cariño, amor y paciencia me han ayudado a seguir adelante, se que han esperado demasiado y espero poder recompensarles todo su apoyo.

A mi hermano y amigo Andrés quien ha sido un gran apoyo en los momentos difíciles, pero que también me ha acompañado en los momentos de alegría y que con su ayuda he podido seguir adelante.

A mi abuelita Elena, que aun cuando ya no se encuentra con nosotros, dedico este trabajo, porque se que estará observando a todos sus hijos y nietos.

"Donde quiera que te encuentres Mama Elena gracias por todo tu cariño".

Y en general a toda mi familia, a mis tíos; Pablo, Chucho, Lucha, Nora, Chole, Tere, Paco, Esteban, Rosalio, Enrique, Juan, a mis abuelitos; Artemio y Carmen, a mis primos Bruno, Raúl, Aída y especialmente a mi tío Ramón quien me apoyo durante todos mis estudios, en verdad te agradezco muchísimo tío.



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que por medio de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan me permitieron utilizar sus instalaciones y me brindaron todo el conocimiento y experiencias para mi formación académica.

A mi Director de Tesis Ing. Guadalupe Franco le agradezco su amabilidad por haberme guiado en la realización de este trabajo.

A mis asesores:

El Ing. Josué Santillán Montero por toda la ayuda brindada en la realización del proyecto y toda la información proporcionada.

Al Tec. Aristeo Estrada por ofrecerme la oportunidad de trabajar a su lado, y que con su experiencia y conocimientos me brindo su apoyo, pero principalmente por brindarme su amistad.

A mis Sinodales

A mis amigos de la FES Cuautitlan, Paty (por todo el apoyo que me brindaste y por tu amistad tan sincera, ¡gracias por todo!), Cesar (por tu inigualable amistad y el apoyo que me has dado, así como todos los des...manes que me hiciste hacer, ¡se que siempre puedo contar contigo!), Bety (por tu cariño y amistad, nadie como tu mi Bety), Lois, Chabelita, Almonazi, Carmen, al Robin (Samano), al Triller (Pablito), al Trol (Paúl), Xico, Patula (Brian), Veabis, David alias "El Esmurfi", Tiba, Rulo, Pao, Mary, Eli, Norma y al ultimo, pero no menos importante a Ana.

A mis amigos del IMP nuevamente al "Chato" Aristeo, al "Doc" Josué, a Maru, Isa, Noe, Jaime, Lupita, Tocayo, Joaquín, Laurita, Claudia y Juan Manuel.

A mis compañeros y amigos de la empresa SEPTA, Néstor, Marichuy, Víctor, Manu, Aarón, Mine, Liz, Ely, Gris, Margarita, Alondra, Ivonne, Jonathan y principalmente a la guapísima chaparrita Erika, que con su apoyo me impulsaron a terminar este trabajo y también por todo el apoyo que me brindaron en mi estancia en la empresa. ¡Gracias!



INDICE

	PAGINA
1.0 INTRODUCCIÓN	1
2.0 JUSTIFICACIÓN	3
3.0 OBJETIVOS	5
4.0 MARCO TEORICO	
CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFACIALES	
4.1.1 TENSIÓN SUPERFICIAL.	6
4.1.2 ADSORCIÓN.	10
4.1.3 SURFACTANTES.	11
4.1.4 MONOCAPAS.	14
4.1.5 ASOCIACIÓN.	17
4.1.6 MICELA.	18
CAPITULO 4.2 SISTEMAS DISPERSOS.	
4.2.1 SISTEMAS DISPERSOS.	21
CAPITULO 4.3 ESPUMA.	
4.3.1 ESPUMA.	26
4.3.2 CONTROL DE ESPUMA.	41
CAPITULO 4.4 SILICONES.	50
CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA.	71
5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL.	82
6.0 RESULTADOS Y DISCUSION.	88
7.0 CONCLUSIONES.	110
8.0 BIBLIOGRAFIA.	113



1.0 INTRODUCCION

En diversos procesos industriales el máximo aprovechamiento para la elaboración, extracción, etc., de diversos productos es uno de los principales objetivos y de suma importancia para las industrias, ello requiere de un manejo preciso y un estricto cuidado en los diversos segmentos de la producción. Sin embargo existen algunos fenómenos que impiden que ello se lleve a cabo en un cien por ciento de eficiencia, ya que algunos de estos fenómenos van mermando el rendimiento del proceso e incluso su seguridad.

Uno de los fenómenos importantes que se generan en algunas industrias es el de la espuma. La espuma es un fenómeno que no se produce en los productos puros, pero son comunes en soluciones o suspensiones. Una espuma se produce en una dispersión cuando se introduce un gas en un líquido como consecuencia de agitación, transferencia de líquidos, burbujeo y formulaciones donde intervienen varios constituyentes a mezclar. También se produce espuma por generación de gas dentro del líquido, tanto por acción química como por acción microbiana, etc. La cantidad de espuma formada depende de distintos factores: los componentes de la fórmula, los métodos de producción, aplicación y soporte.

En algunos casos este fenómeno es tan perjudicial que debido a ello son varios los inconvenientes que se generan en reactores, tanques de mezclado, premoliendas, etc., en diversos procesos. Por ello son incorporados agentes inhibidores de espuma (o antiespumantes) en productos tan variados como fluidos hidráulicos, lubricante, fluidos para la transferencia de calor, etc. Aunque estos son usados en bajas concentraciones, la multiplicidad de aplicaciones es tal que el mercado mundial total para agentes antiespumantes se ha ido incrementando notablemente en los últimos años.



1.0 INTRODUCCION

Los agentes antiespumantes modernos son químicos complejos, químicos especialmente formulados. Los agentes antiespumantes van desde los aceites minerales relativamente baratos hasta los polímeros costosos como los fluorinados.

Los silicones son una clase especial de químicos utilizados como antiespumantes, los silicones como el polidimetilsiloxano, son de uso muy común como agente inhibidores de espuma, particularmente estos compuestos son usados en los productos para la industria de petróleo dónde su buena estabilidad térmica puede ser muy ventajosa. Históricamente, el uso primario de silicones fue en la industria del procesamiento del petróleo como agente para el control de espuma, en las aplicaciones de exploración y de perforación, a través de la producción (como en la separación de gas, tratamiento de gas, etc.) y para refinación (como en el tratamiento de gas, la destilación y coquizadores retardados). La efectividad de los silicones es tan alta que normalmente sólo se requieren a concentraciones sumamente bajas de material activo para lograr los resultados deseados.

Uno de los procesos importantes donde son utilizados estos compuestos, es el proceso de coquización retardada específicamente en los tambores de coque donde su efectividad como agente antiespumante es de suma importancia para el máximo aprovechamiento en la obtención de productos como el coque y gas.

Este trabajo expone la importancia de los agentes inhibidores de espuma base-silicón aplicados específicamente en el proceso de coquización retardada, mostrando el estudio del comportamiento de estos compuestos en el laboratorio bajo condiciones similares a las encontradas en el proceso de coquización, con lo cual se ofrece en base a este estudio una ayuda para la selección de estos compuestos con el fin de disminuir este fenómeno en este proceso.



2.0 JUSTIFICACION

En varios contextos, la generación de espuma es considerada un fenómeno deseable. Uno de los ejemplos mas comunes es la relación de la eficiencia de un detergente con la formación de espuma, la extinción de incendios es una mas de las aplicaciones de la espuma debido a la reacción química de diversos componentes para la generación de espuma y un estabilizador de la misma para inhibir el fuego, la formación de cuerpos porosos es otro de los usos frecuentes para espumas ya que estas son utilizadas como aislantes o materiales ligeros de construcción (plásticos espumados). Sin embargo, hay procesos que durante la obtención y desarrollo de diversos productos, la aparición de espuma es un efecto secundario indeseado, en la mayoría de las industrias, cuando esto sucede se tiene un efecto directo y drástico en la eficiencia de la producción y consecuentemente con la economía del sistema o del proceso.

Los problemas que puede generar la espuma no estática son de alto riesgo, debido, en muchos de los casos, a la obstrucción en líneas, o en ocasiones si no es controlada, puede disminuir la capacidad del equipo o reactor, por generar espacios designado a la ocupación de fluidos o gases del proceso mismo, así como un incremento de los tiempos de procesamiento y costos de producción. Otro problema observado, es la sobre espumación, donde el producto que se encuentra en el fondo del tanque es empujado hacia fuera del mismo por la espuma. La formación de espuma y los problemas que genera, pueden observarse en diversos sectores de la industria (del papel, pigmentos de textiles, procesos de ácido fosfórico, aplicaciones fotográficas, fermentaciones, polimerización, destilación y refinación del petróleo).

En la industria petroquímica es común encontrar este fenómeno de espumación en torres de petróleo crudo y operación de coque a altas temperaturas (proceso de coquización retardada). Este ultimo, es un proceso térmico en el cual un residuo de vacío es calentado en un horno y transportado a los tambores de coque en donde la porción no vaporizada del efluente del



2.0 JUSTIFICACION

horno se convierte en vapor y coque bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, y es en estos tambores donde se genera una gran cantidad de espuma. Los productos de la sección de coquización retardada son vapores de nafta no estabilizada, gas y coque, que es lo que da formación a la espuma, la espuma se forma a causa de la generación de vapor y la presencia de surfactantes naturales, como asfáltenos y resinas en el proceso de coquización retardada. Debido a que el proceso de Remoción de Capas Acumuladas (RCA) es continuo, y esto hace que sea necesaria la adición continúa de un antiespumante para controlar la formación de espuma. Actualmente se procesan cargas mas pesadas de residuos en las plantas de coquización retardada, que tienen un mayor contenido de impurezas que ocasionan excesivos problemas de formación de espuma, por ello, es necesaria la aplicación de tratamientos con productos químicos fundamentados en pruebas de laboratorio que confirmen su buen desempeño para evitar la formación de espuma en los tambores de coque (con esto se tiene un mayor espacio para la formación de coque, y así se evita el arrastre de contaminantes en el producto con mayor valor agregado como la nafta producida, se ha comprobado que la aplicación de químicos beneficia al reducir en un 50-60% el volumen de espuma en el tambor de coque y con ello aumenta la rentabilidad de proceso), incrementar los periodos de operación de las plantas, alargar la vida útil de las mismas, disminuir los costos de mantenimiento a dichos equipos y eliminar todo los problema causados por la generación de espuma.

Por lo anterior, este trabajo muestra el desarrollo de pruebas para la evaluación de agentes químicos inhibidores de espumas (antiespumantes base-silicón) a nivel laboratorio, con la finalidad de ser aplicados al proceso de coquización retardada. Este trabajo es una guía que pretende orientar en el proceder en cuanto a la adición de estos compuestos antiespumantes por la industria petroquímica, específicamente al proceso antes mencionado.



3.0 OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Evaluar a nivel laboratorio, 6 muestras de agentes inhibidores de espuma (antiespumantes) base-silicón, en un equipo formador de espuma para residuos de vacío (espumometro), con la finalidad de ser aplicados en los tambores de coque en el proceso de coquización retardada.

3.1.1 Objetivos Particulares

1. Observar el funcionamiento y desempeño del equipo formador de espuma para residuo de vacío (espumometro).
2. Evaluar y determinar a partir de 6 muestras diferentes de antiespumantes, aquel con mayor eficiencia ante la espuma generada por el espumometro, bajo una concentración establecida (40 ppm).
3. Evaluar y determinar que muestra de antiespumante genera una menor cantidad de compuestos de silicio en los vapores de condensación.
4. Evaluar la muestra de antiespumante con mayor eficiencia en la inhibición de espuma y menor cantidad generada de compuestos de silicio en los vapores de condensación, a concentraciones de dosificación menores a la establecida (40 ppm).



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFACIALES.

4.1.1 TENSIÓN SUPERFICIAL.

Antes de definir la tensión superficial, es necesario primero mencionar el termino *energía libre de superficie*, la cual se define como la cantidad de trabajo necesario, a temperatura y presión constante, para crear toda una superficie; esta energía solo puede ser evaluada haciendo variar el área de la superficie, es decir en un determinado cuerpo, se provoca una deformación que reacciona en sentido contrario a las fuerzas de cohesión, ya que se desplazan y reparten las moléculas o los átomos en el interior de la superficie. Naturalmente que esta "deformación" no sucede en el caso de los sólidos, donde los átomos ocupan posiciones no intercambiables, por lo que en estos no es posible definir una variación de energía libre por unidad de área.

En el caso de los líquidos, el trabajo realizado se reparte de una forma homogénea; las moléculas se desplazan más fácilmente, la energía es proporcional al aumento de la superficie, entonces es posible definir una energía libre de superficie por unidad de área relacionarla con la noción de tensión superficial.

Una molécula en el interior de un líquido está sometida a la acción de fuerzas atractivas de cohesión (fuerzas débiles de Van der Waals) 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; por tal razón, la superficie tiende a contraerse o reducirse formando una tensión en la superficie y ocupar el área más pequeña posible.

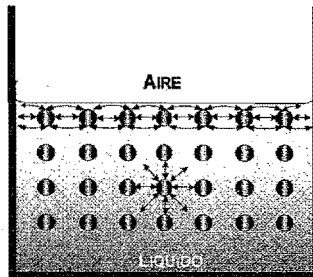


Figura 1. Fuerzas de atracción entre moléculas, en la superficie y en el interior del líquido. Una molécula dentro del líquido es rodeada en todas las direcciones por otras moléculas que la atraen igualmente en todas las direcciones teniendo una fuerza neta igual a cero, mientras que una molécula en la superficie experimenta una fuerza atractiva neta que apunta hacia el interior del líquido, debido a que no se encuentra ninguna molécula del líquido sobre la superficie.

De aquí que sea necesario consumir cierto trabajo para mover las moléculas hacia la superficie venciendo la resistencia de la tensión superficial. Se define 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, por ejemplo una gota de líquido en caída libre asume el área de superficie más pequeña, correspondiente a la forma esférica, el estado de mínima energía para una gota líquida es el de mínima superficie.

La tensión superficial y la energía libre de superficie son numéricamente iguales siempre que la viscosidad del líquido no sea muy grande.

4.1.1.1 Efecto de la temperatura sobre la tensión superficial.

La tensión superficial depende de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura. La influencia del medio exterior se comprende ya que las moléculas del medio ejercen acciones atractivas sobre las moléculas



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFACIALES.

situadas en la superficie del líquido, contrarrestando las acciones de las moléculas del líquido.

En general, la tensión superficial disminuye al aumentar la temperatura, ya que las fuerzas de cohesión disminuyen al aumentar la agitación térmica. A medida que la temperatura se acerca a la temperatura crítica, disminuye la fuerza ejercida sobre las moléculas de la superficie y al llegar a la temperatura crítica, la tensión superficial se desvanece.

4.1.1.2 Efecto de la presión sobre la tensión superficial.

Una presión de vapor alta sobre la superficie de un líquido reduce el valor de la tensión superficial, puesto que, al haber más moléculas (gaseosas) sobre la superficie, las atracciones de estas moléculas sobre las de la superficie del líquido neutralizarán en cierta medida la atracción desde el interior, y ello disminuye la tensión superficial, es decir que la tensión superficial de varios líquidos ordinarios aumenta regularmente con el aumento de la presión de gas sobre ellos aunque normalmente es muy poco.

4.1.1.3 Efecto de la concentración sobre la tensión superficial.

La tendencia de la superficie a disminuir espontáneamente, es decir, que los átomos o moléculas de la superficie sean atraídos al seno del líquido, puede ser alterada al agregar un segundo componente.

En el caso de soluciones diluidas, existe una relación entre la tensión superficial, γ , la concentración global, c , y la concentración de exceso en la superficie Γ .

En la literatura se encuentran muchas deducciones matemáticas de rigurosidad y complejidad variable para describir esta relación, la ecuación siguiente esta



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFACIALES.

basada en el método dado por Gibbs en el que utilizo el potencial termodinámico:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$$

Donde:

Γ , Concentración superficial del soluto por unidad de superficie en la interfase

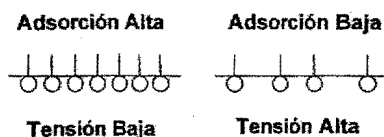
c , Concentración del soluto

R , Constante

T , Temperatura

La anterior ecuación es llamada *isoterma de adsorción de Gibbs*, y es una de las ecuaciones fundamentales para describir todos los procesos de adsorción.

El significado de esta ecuación es que si la tensión superficial de la solución disminuye con el aumento de la concentración del soluto, entonces ($d\gamma/dc$) es negativa y Γ es positivo; hay un exceso de soluto en la interfase. Esta es la situación común que se presenta con los materiales de superficie activa; si se acumulan en la interfase, disminuyen la tensión superficial.



La concentración de exceso en la superficie puede interpretarse como la masa de soluto adsorbida por unidad de superficie. La tendencia de los componentes tensoactivos a concentrarse en una interfase favorece la expansión de la interfase; en el equilibrio, ello debe contrarrestar las fuerzas normales de tensión superficial.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFACIALES.

4.1.2 ADSORCIÓN.

La superficie de un líquido se encuentra en un estado de tensión, o no saturación, y la de un sólido tiene, similarmente, un campo residual de fuerza; habrá, por consiguiente, una tendencia a la disminución de la energía libre de cualquier superficie, y esta tendencia será responsable final de un fenómeno llamado adsorción.

El termino adsorción se refiere estrictamente a la existencia de una concentración mas elevada de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida que la que hay en el interior de la misma, por lo anterior, podemos definir a la adsorción como un fenómeno de acumulación de algún componente sobre una superficie. En teoría debe distinguirse claramente de la absorción cuando se aplica a sólidos, ya que esta se refiere a una penetración más o menos uniforme. En realidad es prácticamente imposible separar los efectos de adsorción de los de absorción particularmente en sistemas de gases y sólidos, y por ello se emplea frecuentemente el término no comprometedor de sorción.

4.1.2.1 Adsorción en superficies de disoluciones.

Como resultado de la tendencia a disminuir que presenta la energía libre de una superficie, la concentración de un soluto sobre la superficie puede diferir de la que tiene en el interior de la disolución. El componente de menor tensión superficial tendera a concentrarse en la superficie, ya que de esta manera se reduce la energía (superficial) libre del sistema.

La sustitución completa de moléculas del disolvente en la superficie por las del soluto resultaran impedidas, desde luego, por la agitación térmica y las fuerzas de atracción molecular, Se deduce, por tanto, que si un soluto particular disminuye la tensión superficial en una interfase dada, habrá una proporción mayor de soluto a disolvente en la interfase que en la masa de la solución.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFACIALES.

Esto representará, por consiguiente, un caso de adsorción, del soluto en la superficie de la disolución.

A partir del método termodinámico de Gibbs para definir la adsorción se puede encontrar la relación entre la concentración de un soluto, c , (en rigor habría de ser la actividad, a) en el interior de la fase (c o a en el seno de la fase) y su concentración o actividad en exceso, Γ , en la superficie, en el caso más sencillo de un sistema de dos componentes.

Las sustancias que producen una reducción marcada en la tensión de la interfase se denominan activas superficialmente (surfactantes o tensoactivas), con ello viene dado un término llamado adsorción positiva, que se caracteriza por la concentración de este tipo de sustancias en la interfase. Por otro lado, si el soluto produce un incremento en la tensión superficial, su concentración en la superficie será menor que en el resto de la disolución; este tipo de comportamiento, llamado adsorción negativa, lo muestran particularmente los electrolitos.

4.1.3 SURFACTANTES.

Los surfactantes llamados también tensoactivos o agentes de superficie activa, son especies químicas con una naturaleza o estructura polar y no polar, con tendencia a localizarse "convenientemente" en la interfase formando una capa monomolecular adsorbida en la interfase.

Todos los surfactantes poseen una molécula que presenta a la vez un grupo polar (o hidrofílico) y un grupo apolar (hidrofóbico o lipofílico). El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos (O, S, N, P), mientras que el grupo apolar es en la mayoría de los casos un hidrocarburo parafínico o alquil-aromático.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFACIALES.

En vista de su dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante no puede satisfacer su doble afinidad ni en un solvente polar, ni en un solvente orgánico. Cuando una molécula de surfactante se coloca en una interfase agua-aire ó agua-aceite, ella puede orientarse de manera a que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubica "fuera" del agua, en el aire o en el aceite. Desde un punto de vista energético, se puede decir que la energía libre de una molécula de surfactante a la interfase es inferior a la de una molécula solubilizada en el seno de una fase acuosa. La transferencia desde el seno de una fase acuosa a la interfase es por lo tanto espontánea.

4.1.3.1 Clasificación de surfactantes.

Usualmente se clasifican los surfactantes de acuerdo a su ionización en medio acuoso. La clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito 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/o anfóteros.

Tensoactivos iónicos. Los surfactantes iónicos, con fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos del agua 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.

Dentro de los que se ionizan en agua, se encuentran los siguientes:

Tensoactivos aniónicos. Aquellos que se disocian en un ion surfactante cargado negativamente (anión) y un catión metálico, se llaman surfactantes aniónicos. En solución se ionizan, pero considerando el comportamiento de sus grupos en solución, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente.

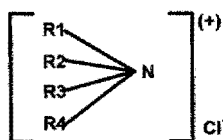
Están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que va de 10 a 14 átomos de carbono, y en su extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Representantes de este grupo son derivados del ión sulfato o de sulfonatos como es el dodecil sulfato de sodio o dodecil bencen sulfonato de sodio.



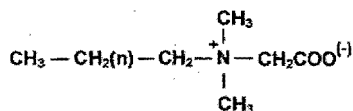
Dodecil bencen sulfonato de sodio.

Tensoactivos catiónicos. Son aquellos que en solución forman iones, resultando cargado positivamente el grupo hidrófobo de la molécula.

Como representante de este grupo se encuentra el Bromuro de Cetil Amonio; en general, son compuestos cuaternarios de amonio o una amina grasa en medio ácido.



Tensoactivos anfóteros o anfotericos. Como su nombre lo indica, actúan dependiendo del medio en que se encuentren, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos.



Alquil dimetil botaina.

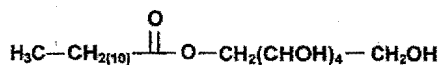


4.0 MARCO TEÓRICO

CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFACIALES.

Tensoactivos no iónicos. Los surfactantes o tensoactivos no-iónicos son aquellos que al ionizarse, se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) tales como enlace tipo éter ó grupos hidroxilos en su molécula.

Como representantes están los alcoholes grasos o fenoles a los que se les agregan una o varias moléculas de óxido de etileno; ejemplo de ellos el nonil fenol etoxilado o el nonanol etoxilado.



Laurato de sorbitan.

Las propiedades generales y comportamiento de los agentes tensoactivos se deben al carácter dual de sus moléculas (grupo hidrófilo y lipófilo); es así como el antagonismo entre estas dos secciones de su molécula y el equilibrio entre ellas es la que dan al compuesto sus propiedades activas de superficie.

El grupo hidrófilo ejerce un efecto solubilizante y tiende a llevar a la molécula a disolución completa. El grupo hidrófobo, en cambio, debido a su insolubilidad tiende a contrarrestar la tendencia del otro. Sí se logra el equilibrio adecuado entre los dos grupos se ve que la sustancia no se disuelve por completo, ni queda sin disolver del todo, concentrándose en la interfase con sus moléculas orientadas de tal forma que los grupos hidrófilos se orientan hacia la fase acuosa, mientras que los hidrófobos hacia la no acuosa o a la fase vapor.

4.1.4 MONOCAPAS.

Los surfactantes son sustancias que poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. Como tales pertenecen a la clase de las sustancias anfífilas.

La gran mayoría de los anfífilos son surfactantes porque se ubican preferentemente en una superficie o una interfase. La figura 2 muestra que la

ubicación a la superficie o a la interfase es la única forma que tiene un surfactante para satisfacer su doble afinidad grupo hidrofílico-agua y grupo apolar-aceite. Si el surfactante está dentro del seno de la fase acuosa, su grupo polar está rodeado de moléculas de agua (solvatación) lo que es favorable para su solubilización, pero su grupo apolar está separando moléculas de agua, lo que es desfavorable. Si el surfactante está disuelto en una fase oleica, su grupo apolar posee interacciones con el solvente pero no su grupo polar.

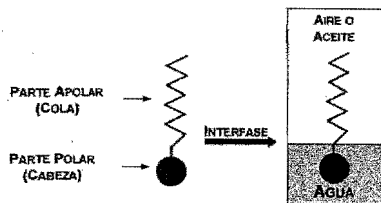


Figura 2. Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase.

Las interacciones entre el grupo polar ionizado o el agua son típicamente diez veces más intensas que las interacciones apolares (London) entre los grupos metílenos de la parte apolar con el aceite. En consecuencia un balance de interacciones polar-apolar implica que un surfactante posea un grupo apolar netamente más grande que su grupo polar ionizado (carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio, fosfato, etc.), por eso un surfactante se esquematiza a menudo con una pequeña "cabeza" polar y una larga "cola" apolar.

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se adsorbe.

La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad está satisfecha como en el caso de la adsorción en la superficie aire-

agua o líquido-sólido. En tal caso el llamado efecto hidrófobo es la principal fuerza motriz, ya que remueve el grupo apolar del agua.

En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola), figura 3. En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo electrostático, y por tanto no está limitada a las sustancias surfactantes.

El agua contiene iones H^+ y OH^- susceptibles de adsorberse en una superficie sólida, dependiendo del pH; en consecuencia una superficie sólida humedecida por agua posee en general una carga superficial no nula.

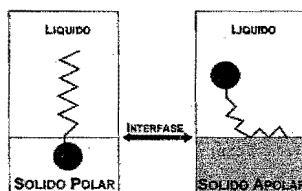


Figura 3. Adsorción en una interfase sólido-líquido.

La adsorción de un surfactante en una superficie gas-líquido o en una interfase líquido-líquido, produce en general una reducción de la tensión superficial o interfacial, de hay el nombre de "tensoactivos".

La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción. El equilibrio adsorción-desorción se establece entre la interfase y la o las fases líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una energía libre menor. En consecuencia se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible a la interfase, lo que resulta en lo que se llama una monocapa (Figura 4).

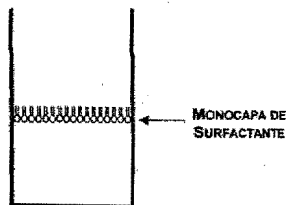


Figura 4. Formación de una monocapa

En tal monocapa las moléculas de surfactantes están arregladas en forma geométrica apropiada (de acuerdo a su orientación polar-apolar y a las atracciones o repulsiones). Cuando se produce una monocapa, todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material. Si la monocapa es insoluble, se puede conocer directamente la concentración de la película por la cantidad de sustancia extendida y el valor del área.

Con frecuencia, las monocapas proporcionan datos acerca del tamaño, forma y orientación de las moléculas individuales, por el estudio de sus propiedades.

4.1.5 ASOCIACION.

La segunda propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto-asociación.

Las soluciones de surfactantes tienen propiedades físicas no usuales. En soluciones diluidas se comportan como electrolitos normales, pero a una concentración dada y bien definida ocurren cambios bruscos en la presión osmótica, conductividad eléctrica, turbidez y tensión superficial.

Cuando la estructura molecular de un compuesto es tal que su molécula contiene partes solubles en agua y otras insolubles, el comportamiento del compuesto frente al disolvente cambia, ya que no se distribuyen



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFACIALES.

uniformemente en el disolvente, siendo su concentración en la superficie de éste y en sus proximidades, mayor que en el resto del líquido.

Los tensoactivos debido a su estructura polar-apolar de su molécula presentan este fenómeno y disminuyen la tensión superficial del agua en concentraciones por debajo de la concentración en la que el tensoactivo ha cubierto la totalidad de la superficie. Arriba de esta concentración las moléculas de tensoactivos se dirigen hacia al interior del líquido formando agregados de moléculas sencillas de tensoactivos llamados micelas, resultando una estructura con una orientación específica de alto peso molecular a partir de la cual se observan cambios bruscos en las propiedades antes mencionadas. A esta concentración a la cual se da este cambio se le llama concentración micelar crítica (CMC).

4.1.6 MICELA.

La micela es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable. En solución acuosa la fuerza principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas del agua y la formación de un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante.

Las micelas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante se sustraiga al ambiente acuoso.

La micelización es entonces un tipo de micro precipitación en la cual el surfactante se sustrae parcialmente de la fase acuosa. La analogía con un fenómeno de precipitación está reforzada por el hecho de que la micelización se produce a una concentración particular.

Sin embargo, es conveniente considerar una solución micelar como un coloide y no como una dispersión, ya que el tamaño de las micelas es del orden de 50 a 100 Å. Las soluciones micelares presentan propiedades relativamente similares a las soluciones de polímeros, otros coloides lipofílicos.

Los efectos que favorecen la micelización producen un descenso de la Concentración Micelar Crítica (CMC) y viceversa.

Se ha hablado sólo de micelas en medio acuoso, pero se puede considerar que los mismos fenómenos se producen en medios apolares.

4.1.6.1 Concentración Micelar Crítica (CMC).

Como se menciono anteriormente cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica y, como puede observarse en el grafico 1, es justamente a esta concentración a la cual ocurren los cambios bruscos en las propiedades citadas anteriormente, que por ello pueden utilizarse para determinar la CMC.

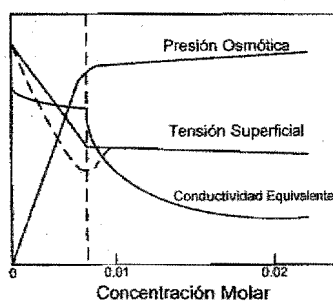


Grafico 1. Propiedades físicas de soluciones de dodecilsulfato sodico, para la explicación de las curvas.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.1 GENERALIDADES Y FENÓMENOS INTERFAZIALES.

La micelización es otro mecanismo, distinto de la adsorción, por el cual podría disminuir la tensión superficial. En la superficie, la agitación térmica y la repulsión eléctrica entre las cabezas, se oponen a este tipo de agregación, por consiguiente, una baja CMC estaría favorecida por los siguientes factores:

1. Aumento de la longitud de la cola de las moléculas de surfactante (a una serie homologa, cada grupo CH_2 mas, reduce la CMC a la mitad de su valor)
2. Descenso de la temperatura
3. Adición de sales simples (ejemplo, KCl), que reduce la repulsión, por efecto de pantalla)



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.2 SISTEMAS DISPERSOS.

4.2.1 SISTEMA DISPERSO.

En la naturaleza no abundan las sustancias puras. La mayor parte de las sustancias que manejamos son mezclas, algunas de las cuales denominamos disoluciones. Cuando hablamos de disoluciones nos referimos a sistemas de más de un componente en los que distinguimos un disolvente (normalmente el componente de mayor proporción) y uno o varios solutos. Las disoluciones son sistemas termodinámicamente estables, es decir, sistemas que se encuentran en un estado energético menor que el de los componentes por separado. Además, en la mayor parte de los casos el soluto está constituido por moléculas normales, cuyo tamaño puede ser inferior a 1nm. Si bien los solutos macromoleculares, como proteínas, polisacáridos, polímeros sintéticos, etc., pueden formar también disoluciones verdaderas, estos sistemas, sin embargo, presentan comportamientos específicos que les confieren ciertas peculiaridades, lo que hace más bien que se les considere como un tipo especial de sistemas dispersos o sistemas coloidales.

Un sistema disperso o también llamado sistema coloidal se puede considerar como un sistema en el que partículas no continuas y no visibles (por lo menos a microscopios ópticos ordinarios) se encuentran disueltas o esparcidas en algún medio o superficie.

Los sistemas coloidales son sistemas de, por lo menos, dos fases, una de ellas finamente dividida en pequeñas partículas (fase dispersa o fase discontinua) a las que rodea completamente otra sustancia (fase dispersante, medio de dispersión o fase continua).

Estos sistemas presentan propiedades claramente de carácter coloidal cuando las dimensiones de la fase dispersa se encuentran en el margen de 1 nm a 1000 nm (1 μm). Naturalmente estos límites no son estrictos, ya que en algunos casos es mayor (emulsiones, lodos, etc.), pero dan una medida bastante ajustada del tamaño. Los sistemas formados por medios con



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.2 SISTEMAS DISPERSOS.

partículas disueltas o dispersas que miden desde aproximadamente $1 \mu\text{m}$ hasta varios micrones, se llaman coloide.

4.2.1.1 Tipos de sistemas dispersos (o coloidales).

Como toda la materia puede tomar el estado coloidal, se puede clasificar los sistemas coloidales en función de los estados de la fase dispersa y del medio de dispersión (Tabla 1), en principio, no existe ninguna regla fija que establezca el estado de agregación en el que se tienen que encontrar, tanto el material disperso como el medio que lo contiene. Por tanto, son posibles todas las combinaciones imaginables.

Medio de dispersión	Fase dispersa	Ejemplo del sistema
Gas	Gas	No se forma, ya que la mezcla es homogénea
Gas	Líquido	Niebla
Gas	Sólido	Humo
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Líquido	Emulsión sólida
Sólido	Sólido	Aleaciones

Tabla 1. Tipos de sistemas dispersos.

4.2.1.2 Clasificación de sistemas dispersos.

Los sistemas coloidales se clasifican en función del grado de atracción que hay entre la fase dispersa y el medio dispersante. Si el medio dispersante es un líquido; estos sistemas coloidales se llaman soles. Estos soles se pueden dividir en dos categorías:

Liófbos: (del griego: aversión al líquido). Poca atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante.

Liófilos: (del griego: afinidad al líquido). Gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.2 SISTEMAS DISPERSOS.

Si el medio dispersante es agua, como en la mayoría de los sistemas se denominan:

Hidrófobos: (aversión al agua)

Hidrófilos: (afinidad al agua)

Sin embargo, de la misma forma los sistemas dispersos pueden clasificarse de acuerdo a las dimensiones o tamaño de las partículas.

Cuando en un sistema todas las partículas tienen el mismo tamaño o un peso molecular bien definido, se llama *monodisperso*. Pero si las partículas no son del mismo tamaño se subdivide (o fracciona) el sistema en partes cada una formada por partículas uniformes. Cada una de estas fracciones en que se subdivide el sistema es un sistema *monodisperso*; pero si el número de fracciones es pequeño, el sistema es *paucidisperso*, y si es muy grande el sistema es *polidispersos* que este ultimo es el caso mas frecuente de encontrar.

También se pueden definir los sistemas dispersos por un intervalo de dimensión dado de partículas. Según el tamaño de las partículas dispersas, los sistemas dispersos se clasifican en dispersiones y soluciones. Se suele dar como límite inferior para el tamaño de las partículas 1 nm (10^{-9} m) y como límite superior 1 μ m (10^{-6} m). Como se menciona anteriormente en realidad estos límites no son totalmente rígidos, pero sirven para dar una idea del tipo de sistemas que nos interesan.

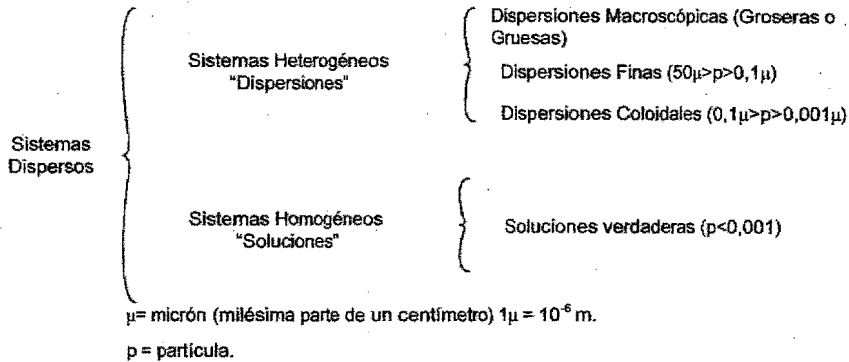


Diagrama 1. Clasificación de sistemas dispersos según su tamaño.

4.2.1.3 Estabilidad de sistemas dispersos.

La estabilidad de un sistema es su capacidad para mantener su estado y completa homogeneidad en todo su volumen.

La sedimentación de las partículas coloidales, con la heterogeneidad consiguiente en el sistema, es tan lenta que normalmente es impedida por agitación térmica, en contraste con otras partículas más grandes que sedimentan más rápidamente.

Sin embargo hay casos en que las partículas de un sistema disperso sedimentan rápidamente, bien de forma espontánea en un tiempo corto o por adición de pequeñas cantidades de sales. Esto prueba que el tamaño de las partículas ha aumentado y se dice que el coloide ha floculado (o coagulado). Si por un cambio apropiado en el disolvente se invierte este efecto, se dice que ha habido desfloculación o peptización.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.2 SISTEMAS DISPERSOS.

4.2.1.3.1 Factores de los cuales depende la estabilidad de los sistemas dispersos.

- Grado de dispersión de la fase interna
- Viscosidad
- Carga eléctrica de las partículas dispersas
- Temperatura

La estabilidad del sistema aumenta cuando el grado de dispersión de la fase interna es elevado y homogéneo. El agregado de sustancias con propiedades reológicas a un sistema disperso favorece la estabilidad, pues al aumentar la viscosidad del medio dificulta la movilidad de las partículas impidiendo que éstas se acerquen (en el caso de dispersiones coloidales que coagulen y en suspensiones que floculen).

Las partículas dispersas tienden a cargarse eléctricamente por adsorción de iones del medio o por pérdida de iones de las partículas, formándose una doble capa eléctrica que origina fuerzas de repulsión entre las partículas de cargas eléctricas similares, evitando de esta manera el acercamiento de las mismas. El aumento de la temperatura reduce la estabilidad de los sistemas dispersos al disminuir la viscosidad y aumentar la movilidad de las partículas o gotitas dispersas.

4.3.1 ESPUMA.

La espuma es una dispersión estable de un gas en un medio líquido, constituida por un conjunto de burbujas gaseosas separadas por películas delgadas de líquido, figura 5.

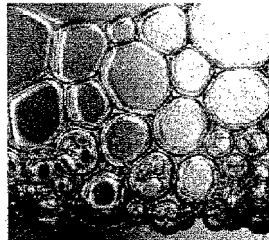


Figura 5. Espuma

Los puntos de unión están formados por tres películas que forman ángulos de ciento veinte grados. El punto de unión se conoce como el borde de Plateau o triángulo de Gibbs (figura 6). En estos sistemas el aire u otro gas son considerados como la fase dispersa y el líquido como la fase continua. Por lo general solo se da el nombre de espuma a este sistema cuando la concentración de la fase dispersa es lo bastante grande ($\approx 80\%$ en volumen) para que el sistema conste de burbujas separadas por capas delgadas de líquido.

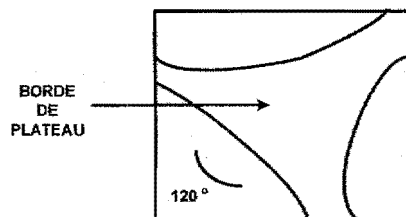
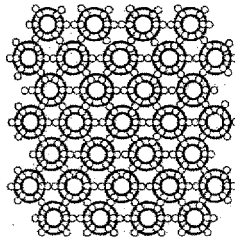


Figura 6. Borde de Plateau o Triangulo de Gibbs

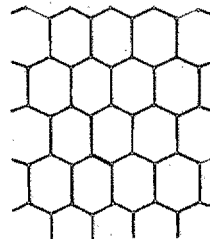
4.3.1.1 Clasificación de espumas.

La célula unitaria de las espumas es una burbuja; ésta puede estar presente en la superficie o en el seno del líquido. En la superficie, un menisco limita el volumen del gas de un lado, mientras que una película líquida limita la burbuja del resto del sistema. La película tiene dos paredes: una externa y otra interna formada cada una por una capa monomolecular del líquido. La ubicación y la forma de la espuma permite clasificarlas como espumas esféricas (u oclusas) y las poliédricas (o superficiales), figura 7.

Las primeras están en el interior del líquido donde la presión externa e interna son las mismas, por lo que el sistema está en equilibrio. Las espumas poliédricas o superficiales pueden ser consideradas como el resultado del resbalamiento del líquido a través de la espuma esférica. Estas espumas están formadas por células de gas separadas las unas de las otras por finas láminas líquidas. En las espumas poliédricas se observa la doble capa de Gibbs cuya constitución influye en la estabilidad de las mismas [2].



Espuma de burbuja esférica



Espuma Poliédrica

Figura 7. Representación de los mayores tipos de espumas.



4.3.1.2 Teoría del proceso de espumación (Las tres etapas en la vida de una espuma y los fenómenos asociados).

Es relativamente fácil diferenciar las tres etapas de la vida de una espuma. Estas etapas recubren mecanismos y fenómenos físico-químicos muy nombrados. Examinaremos brevemente los fenómenos que están en juego en las tres etapas, las cuales se han definido como:

1. La formación de la espuma (de algunos segundos hasta algunos minutos)
2. La maduración de la espuma.
3. La persistencia de las espumas secas cuya estabilidad de la película depende de las interacciones coloidales (de varias horas a varios días dependiendo del caso).

4.3.1.2.1 Etapa 1. Formación de espuma.

Existen dos métodos para formar espumas.

- En el primero un gas previamente disuelto en un líquido se libera por un cambio físico por lo general por un descenso de la presión o un aumento de la temperatura.
- En el segundo caso un aparato mecánico permite introducir burbujas de gas en el seno del líquido, por lo general por agitación violenta o burbujeo.

Es decir, entonces que la espuma puede ser creada químicamente, por acción microbiana o mecánicamente, como consecuencia de agitación, transferencia de líquidos, burbujeo, etc.

En todos estos casos se forman burbujas en un líquido, las cuales suben a la superficie a velocidad que depende de su tamaño, de la viscosidad del líquido y la diferencia entre la densidad del gas y la del líquido.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

4.3.1.2.1.1 Adsorción de surfactante en la superficie gas-líquido (tensoactividad).

La formación de espuma requiere la adsorción de un material de superficie-activa (surfactante o tensoactivo) a la interfase, que disminuirá la energía libre total del sistema.

La tensión superficial de un líquido se opone a la formación de una película que forma los lados de las burbujas, por tanto, la disminución de la tensión superficial con la ayuda de sustancias con poder interfacial, permite la formación de espuma (la forma de obtención de la espuma así como la composición del líquido son factores que influyen en el tamaño de las burbujas).

La presencia de agentes tensoactivos, generalmente favorece la producción y la estabilidad de la espuma, aún de débil actividad superficial, sin embargo, se ha visto que ciertas sales minerales de tensión superficial alta, dan espumas persistentes, por lo que no solo la tensión superficial es el único factor que interviene en la formación y estabilidad de las mismas.

Las burbujas que se forman representan un aumento del aire superficial gas-líquido. La nueva superficie que se crea por agitación está por tanto disponible para que se produzca la adsorción de un surfactante presente en el líquido. Una vez adsorbidas en la superficie, estas moléculas tensoactivas producen un descenso notable de la tensión superficial que puede pasar de 72 mN/m por superficie aire-agua a 30 mN/m para una solución diluida de surfactante, y muchas veces hasta menos como es el caso de los surfactantes perfluorados.

Las propiedades de la espuma dependen de manera principal de la composición química, así como de las propiedades de las películas adsorbidas y de numerosos factores como el grado de adsorción a la superficie líquido-gas,



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

reología de la capa adsorbida, difusión gaseosa hacia el exterior e interior de las burbujas, tensión superficial del líquido, presión y temperatura externa.

La estabilidad de la espuma requiere otros mecanismos que derivan de esta adsorción no obstante, los factores que contribuyen a su estabilidad son:

- Constitución de la doble capa de Gibbs.
- Repulsión eléctrica de las superficies cargadas por los grupos ionizados del agente espumante que impide el adelgazamiento de la película.
- Enlaces hidrógeno que el agua forma con diferentes sustancias y que ligan todas las moléculas del líquido entre ellas.
- Viscosidad del medio líquido.
- Plasticidad de la película líquida así como su elasticidad que disminuye la ruptura de la burbuja.

La espuma es un medio dinámico, siempre en movimiento dónde la burbuja de espuma está sujeta al mecanismo de erosión, estiramiento y adelgazamiento por drenado. El mecanismo de erosión o el estiramiento pueden crear un área de ruptura si ningún proceso de auto-remediación ocurre.

4.3.1.2.1.2 Separación del gas por gravedad (Acumulación de burbujas).

La formación de un sistema disperso no es la única razón para estar bajo la presencia de tensoactivos. Después de la formación de burbujas, éstas se separan debido a la diferencia de densidad con la fase líquida. Las burbujas se amontonan unas sobre otras y en este proceso se forman películas entre las ellas. Estas películas son sometidas a esfuerzos de estiramiento y es indispensable que no se rompan, ya que la espuma se forma a partir de la acumulación de burbujas.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

4.3.1.2.1.3 Efecto Gibbs-Marangoni

Es aquí donde el tensoactivo juega un papel determinante en lo que se conoce como efecto Gibbs-Marangoni. Cuando una película gruesa se forma entre dos burbujas y éstas se acercan, a menudo llegan a aplastarse, la película está expuesta a un esfuerzo de estiramiento complejo, en el que el área superficial gas-líquido aumenta rápidamente. La concentración del surfactante adsorbido (denominado adsorción Γ en moléculas por unidad de superficie) tiende a disminuir en la zona estirada donde la película es más delgada que en las zonas vecinas. En consecuencia, la tensión superficial aumenta según la relación que permite calcular la elasticidad de Gibbs ϵ .

$$\epsilon = 2 \frac{d\gamma}{d \ln A} = -2 \frac{d\gamma}{d \ln \Gamma}$$

Donde γ , es la tensión, A , el área superficial y Γ la adsorción.

4.3.1.2.1.4 Máximo de espumabilidad en la concentración micelar crítica (CMC).

El gradiente de adsorción entre la zona delgada y la zona vecina se debe al gradiente de tensión correspondiente, el cual depende del equilibrio entre la superficie y la fase líquida, que se explica por la relación característica de la isoterma de Gibbs relacionada al equilibrio, la adsorción Γ a la tensión, γ , y a la concentración de surfactante en fase líquida C .

$$\frac{d\gamma}{d \ln C} = -RT\Gamma$$

A baja concentración de surfactante, la tensión superficial semeja a la del agua pura y por tanto no hay un gradiente de tensión apreciable por estiramiento de la película. Esto corresponde con las medidas experimentales que indican que

la espuma aumenta a medida que la concentración de surfactante se incrementa hasta la concentración micelar crítica (CMC), y que a continuación ésta tiende a invertirse como lo indica el grafico 2.

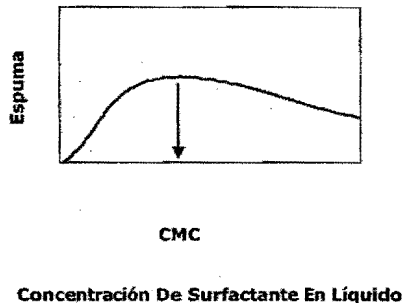


Grafico 2. Variación típica de la espuma con la concentración del tensoactivo en fase líquida.

4.3.1.2.1.5 Efectos cinéticos.

La concentración a la cual la inversión espontánea se produce, depende de parámetros cinéticos. En efecto ciertos surfactantes se adsorben más o menos rápido y ciertas micelas se degradan más o menos fácilmente. Cuando se trata de mezclas de surfactantes (la mayoría de los casos), la situación es aún más complicada, ya que hay surfactantes que difunden más rápidamente que otros y que literalmente van a "precipitarse" en la superficie de las burbujas en las que se forman. Estos surfactantes pueden a continuación ser desplazados y reemplazados por otros "más lentos" por tanto tienen más tendencia a adsorberse, el intercambio se produce cuando la espuma está formada. Es evidente que el grado de formación de espuma va a depender de los primeros surfactantes, así que los surfactantes "retardadores" actuarán sobre la estabilidad de la espuma formada. Como la acción de cada uno de ellos depende también de la concentración en el líquido y de su proporción en las micelas susceptibles a degradarse no es de asombrarse que la máxima

formación de espuma no se produce necesariamente a la CMC del primer surfactante.

4.3.1.2.2 Etapa 2. Maduración de la espuma.

Una vez que la espuma se forma, súbitamente ésta sufre una degradación más o menos lenta, a una escala de tiempo de algunos minutos a algunas horas, en el transcurso entran en juego diferentes mecanismos:

- Segregación y el drenaje gravitacional.
- Succión capilar
- Difusión gaseosa intra-burbuja.

4.3.1.2.2.1 Segregación de burbujas y drenaje gravitacional del líquido.

Durante los primeros instantes se produce una segregación gravitacional de las burbujas, y surge del hecho de que el empuje de Arquímedes es más fuerte sobre las burbujas grandes que sobre las pequeñas (figura 8, a la izquierda). El rearrreglo relativo de las burbujas no se puede hacer fácilmente hasta que la espuma contenga una proporción volumétrica de líquido mínimo en el orden del 15-20 %. Por tanto, esto se produce sobre todo en los primeros momentos. El drenaje gravitacional del líquido hacia abajo se produce durante toda la vida de la espuma, pero es evidente que es más importante en la espuma húmeda (figura 8, a la derecha).

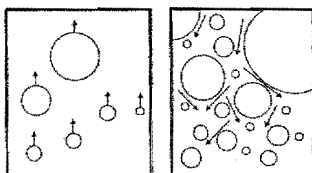


Figura 8. Segregación de las burbujas y drenaje del líquido en la espuma húmeda.

4.3.1.2.2.2 Succión capilar.

La proporción de líquido presente en la espuma disminuye rápidamente debido al drenaje del líquido hacia abajo, ello ocurre por simple acción de la gravedad sobre el líquido que se encuentra en las burbujas, luego por fenómenos más complejos cuando las burbujas pierden su forma esférica para convertirse en poliédricas.

En éste momento el contenido de líquido no excede al 10% y continua disminuyendo ya que la diferencia de curvatura entre los bordes de Plateau (figura 9) y la parte plana de las películas según la ley de Laplace producen un gradiente de presión. Esta es la fuerza motriz que desplaza el líquido del centro de las películas hacia los bordes de Plateau, gracias a un mecanismo llamado succión capilar. Este líquido es inmediatamente drenado por la gravedad hacia la parte inferior de la espuma en los bordes de Plateau.

La espuma puede entonces comenzar a degradarse por ruptura de las películas relativamente delgadas (algunos micrómetros o de menor espesor), en particular si las condiciones favorables al efecto Gibbs-Marangoni no son satisfechas, o si no existen mecanismos de estabilización de perturbaciones de la película intra-burbuja. De todas maneras, la ruptura de las películas no se producen necesariamente durante esta segunda etapa y la espuma puede persistir y continuar su evolución lentamente.

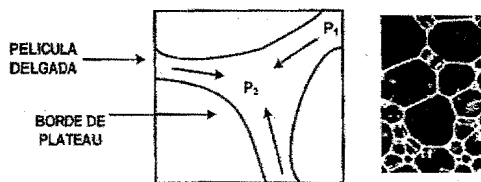
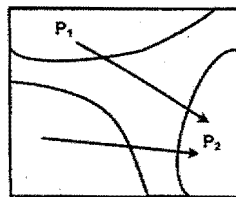


Figura 9. Succión capilar del líquido del centro de la película hasta los bordes de Plateau.

4.3.1.2.2.3 Difusión gaseosa intra-burbuja.

Cuando las burbujas son poliédricas, las películas intra-burbujas se comportan como películas planas de poco espesor, pero a causa de la ley de Laplace la presión es mayor en las burbujas pequeñas que en las grandes. En consecuencia, existe por lo general un gradiente de presión en las dos partes de la película, que induce una difusión gaseosa a través de ésta película (figura 10).



Ley de Laplace

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

Figura 10. Difusión gaseosa intra-burbuja.

Este fenómeno, llamado maduración de Ostwald, hace que las pequeñas burbujas se desinflen lentamente en las grandes y desaparezcan. Este es el fenómeno que dominó la evolución de las espumas a escala de tiempos intermedios (algunos minutos a algunas horas). En otros términos, el número de burbujas disminuyen y las burbujas restantes se hacen más grandes poco a poco sin que sea necesario que las películas se rompan. La figura 11 indica la evolución típica de una espuma por madurabilidad de Ostwald.

Este fenómeno es a menudo importante en la práctica. Y puede ser inhibido por la presencia de una capa adsorbida insoluble como la que forman las proteínas en la clara de huevo batidas a punto de nieve en la preparación de merengues. En este caso, la disminución del diámetro de una burbuja (que se desinfla en sus vecinas más grandes) produce el aumento de la adsorción (ya que las moléculas adsorbidas son prácticamente insolubles y el valor de la elasticidad es muy elevada). En consecuencia, se produce una reducción de

tensión, ello suficiente para compensar la diferencia de presión debida a la ley de Laplace.

Otra medida para bloquear la difusión intra-burbuja es recubrir toda la superficie de partículas sólidas minúsculas (insolubles en el líquido) por ejemplo, los glóbulos de grasa de la leche en la crema batida llamada Chantilly o las partículas de asfáltenos en los petróleos brutos espumantes.

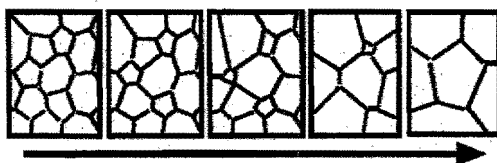


Figura 11. Aspectos de la evolución de una espuma por difusión gaseosa intra-burbuja.

4.3.1.2.3 Etapa 3. Espuma persistente a películas delgadas.

A medida que la película se adelgaza, la rapidez de drene, disminuye, de manera proporcional al cubo del espesor de la película e inversamente proporcional a la viscosidad del líquido y al área de la película (Prud'homme et Khan, Ivanov). El drenaje por tanto, puede ser muy lento si el líquido contiene agentes con alto grado de viscosidad y si las burbujas poliédricas son de gran dimensión. Este efecto hidrodinámico no es el único, ni necesariamente el más importante.

En efecto, si el espesor de las películas intra-burbujas llegan a disminuir por debajo del décimo de micrómetro, cerca de los 200 Å, se observan entonces nuevos fenómenos que corresponden a las interacciones "coloidales" (es decir a muy poca distancia) entre las superficies.

Dos efectos se oponen a ello, estos son:

- Las fuerzas intermoleculares atractivas de Van der Waals, que tienden a atraer las burbujas vecinas y por lo tanto a producir el drenaje de la película. Estas fuerzas actúan a muy poca distancia, prácticamente al contacto.
- Por otra parte, existen diversas fuerzas que producen un efecto repulsivo y se oponen al acercamiento de las burbujas y por tanto al drenaje de las películas.

Estas son debidas a la presencia de una capa adsorbida de tensoactivo sobre cada una de las superficies de una parte y de la otra de la película delgada.

Frecuentemente se les refiere como fuerzas repulsivas. La celebre teoría DLVO (el nombre proviene de sus creadores Derjaguin y Landau en Rusia, y Verwey y Overbeek en Holanda), trata del efecto del balance de estas fuerzas sobre la estabilidad de partículas coloidales, y los conceptos que ésta presenta son cualitativamente aplicables a las películas delgadas intra-burbujas.

4.3.1.2.3.1 Repulsiones (fenómenos estáticos)

El primer tipo de fenómeno estático corresponde a diversos tipos de repulsión entre las superficies (figura 12). Aquella que actúa a mayor distancia es la repulsión eléctrica debida al movimiento de las capas disponibles de las dobles capas eléctricas producidas por la adsorción de surfactantes iónicos (Rosen).

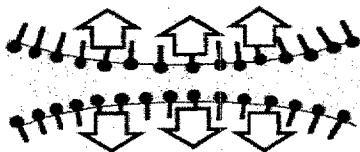


Figura 12. Repulsión producida por la interacción entre las capas de surfactante adsorbido de una parte y de la otra de la película delgada.

A medida que la longitud de Debye es mayor, la distancia de repulsión aumenta; la presencia de electrolito, en particular polivalente, tiende a reducir la longitud de Debye y por tanto tiende a reducir la distancia a la cual la repulsión electrostática es suficiente para evitar el acercamiento de las superficies. En consecuencia, la presencia de un electrolito tiende eventualmente a acelerar el drenaje de la película intraburbuja. Existen otros tipos de repulsiones, en particular la repulsión estérica entre las cadenas polieter de los surfactantes no iónicos o entre las partes hidrófilas de polímeros adsorbidos. Los dos tipos de repulsiones pueden producirse simultáneamente con polielectrolitos, los cuales también juegan un papel espesante en el líquido.

En presencia de micelas o de otros objetos coloidales en el líquido, el adelgazamiento de la película no es de manera continua sino por etapas (Ivanov). Cada etapa es lenta, y se produce cuando el espesor de la película corresponde exactamente a un múltiplo del diámetro de los objetos. Entre cada etapa lenta aparece una etapa rápida durante la cual el espesor de la película varía mucho más rápido. Este curioso fenómeno ilustrado en la figura 13 se debe a la característica oscilante de la fuerza de interacción entre las superficies que se aproximan, que pasan de repulsivas a atractivas, luego de nuevo a repulsiva, cuando su distancia pasa de un múltiplo del diámetro de los objetos al múltiplo inmediatamente inferior.

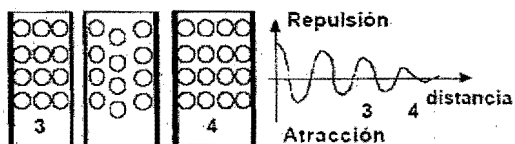


Figura 13. Oscilación de la fuerza entre dos superficies que se aproximan cuando la película líquida contiene objetos coloidales sólidos.

4.3.1.2.3.2 Fenómenos dinámicos en la superficie.

Existen también fenómenos que no se producen si no hay un desplazamiento tangencial del líquido respecto a la superficie, es el caso del drenaje de una película delgada donde la mayor parte del líquido puede ser considerado suficientemente vecino de la superficie para interactuar con las moléculas que se encuentran adsorbidas. En este caso, un desplazamiento del líquido afecta las moléculas adsorbidas y viceversa.

La presencia de una doble capa eléctrica (Rosen) produce uno de los efectos electrocinéticos, llamados algunas veces electro viscosos, en el que el desplazamiento del líquido arrastra los contraiones que se encuentran en la capa difundida sin afectar los iones adsorbidos del surfactante (de signo contrario). Esto provoca una deslocalización de carga que induce un potencial, llamado potencial de flujo, el cual ejerce una fuerza sobre los iones desplazados para regresarlos a su posición y en consecuencia en las moléculas de líquido asociadas a estos iones (Levich).

Como consecuencia, el líquido no se desplaza así de fácil como lo prevén las leyes hidrodinámicas y todo pasa como si estuviese más viscoso, de allí la denominación electro viscosidad (figura 14).

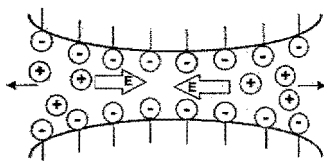


Figura 14. Potencial de flujo y electro-viscosidad.

Las sustancias adsorbidas en la superficie presentan a veces interacciones laterales con sus vecinos, en el mismo tiempo que las interacciones con las moléculas del líquido. De hecho, cuando el movimiento del fluido tiende a

arrastrar una molécula adsorbida y por lo tanto a producir una fuerza tangencial en la superficie, ésta fuerza se transmite a la molécula vecina y así sucesivamente, de la misma manera que los esfuerzos se transmiten en tres dimensiones al interior de un fluido gracias a la viscosidad (figura 15).

Las interacciones laterales frenan éste desplazamiento en la superficie, así como el movimiento del líquido de la película asociada a las moléculas adsorbidas. Este fenómeno puede interpretarse a partir del concepto de viscosidad superficial que indica la manera en la cual, el desplazamiento de una molécula adsorbida en la superficie induce el desplazamiento de las moléculas vecinas.

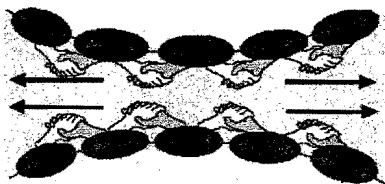


Figura 15. Efecto de la viscosidad superficial.

Por lo anterior entonces el surfactante asume el papel principal en la formulación y persistencia de la espuma. En ésta óptica, se reserva entonces el término aditivo para todas aquellas otras sustancias que sean co-surfactantes, los polímeros más o menos adsorbidos o los sólidos finamente divididos o los electrolitos disueltos en el líquido.

Se puede concluir de lo anterior, que no puede haber una espuma sin la presencia de surfactantes y/o aditivos, ya que estas sustancias son las que intervienen en los nombrados fenómenos y mecanismos líquidos. [6]



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

4.3.2 CONTROL DE ESPUMA.

4.3.2.1 Agentes inhibidores de espuma (antiespumantes).

Durante mucho tiempo se han utilizado ampliamente los inhibidores (antiespumantes) y estabilizadores (deformadores) para el control de la espumas en diversos productos y procesos. Los antiespumantes son introducidos en soluciones que contienen surfactantes para prevenir la formación excesiva de espuma. El control o eliminación de espuma que se forma en numerosos procesos industriales pueden ser un factor crucial en su funcionamiento. Hoy en día científicos en polímeros e ingenieros no sólo están interesados en los fenómenos de inhibición de espuma, debido al uso de antiespumantes en muchos procesos poliméricos, si no también porque muchos de los componentes de los agentes antiespumantes químicos son materiales poliméricos.

Los inhibidores de espuma se han convertido en valiosa ayuda de diversos procesos en una amplia variedad de industrias. Como ejemplos se incluyen la industria de tintas textiles, pozos de bombeo de petróleo, depuración de gas para las plantas petroquímicas, pinturas y fabricaciones adhesivas, producción de penicilina por fermentación, preparación de cerveza, refinando de azúcar, preparación de alimentos, producción de papel, y control de alcantarillado. Los agentes antiespumantes son incorporados en productos tan variados como fluidos hidráulicos, lubricantes, y fluidos para la transferencia de calor, etc.

Aunque estos son usados a bajas concentraciones, la multiplicidad de aplicaciones es tal que el mercado mundial total para agentes antiespumantes excede probablemente un cuarto de millón de toneladas anualmente.

Los agentes antiespumantes modernos son químicos complejos, especialmente formulados para solucionar las demandas más diversas, incluyendo óptima



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

efectividad, aplicación fácil en un contexto industrial, dosificación conveniente, volatilidad baja, y seguridad desde el punto de vista toxicológico y ecológico.

4.3.2.2 Persistencia de espumas.

Para entender cómo los agentes antiespumantes operan, deben considerarse las causas de estabilidad de espuma (que anteriormente fueron señaladas en el tema formación de espuma). Hay cuatro razones principales de por qué las espumas persisten:

1. Incremento de la viscosidad, que retarda cada movimiento, inclusive que pueda causar la ruptura de la pared de la burbuja.
2. Alta viscosidad de la superficie, del mismo modo retarda el drene y deformaciones de la superficie que hacen estallar la burbuja.
3. Existencia del efecto de Marangoni, que es el resultado de las diferencias de tensión superficial no equilibradas.
4. Repulsión de la doble capa eléctrica, que ayuda a mantener la integridad de las películas de espuma.

A estos efectos debe agregarse:

Repulsión entropica del compuesto adsorbido, que tiene un efecto estabilizador en películas muy delgadas (repulsión de los agentes tensoactivos en las interfases mediante mecanismos estéricos y electrostáticos. Estos efectos estabilizadores dan elasticidad a la lamela que evita que ésta alcance un grosor crítico de unos 10 nm. que sería crucial para su fractura).

- Reducción de difusión de gas entre burbujas, que retrasan el colapso por el cambio de tamaño de la burbuja retardando las tensiones mecánicas consecuente en estos cambios.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

Los líquidos puros de baja viscosidad no generan espuma, con la excepción de los primeros, todos los factores de la estabilización de la espuma mencionados requieren la presencia de algún material estabilizador en las capas de la superficie de películas de espuma.

4.3.2.3 Clasificación de inhibidores de espuma.

Una variedad de procesos químicos, biológicos y procesos técnicos son severamente entorpecidos por la formación de espuma, por ello, las espumas son controladas por medios químicos, térmicos, o mecánico. La destrucción térmica de espuma principalmente funciona acelerando el estallido de la burbuja de gas y acelerando la desestabilización, drenando los líquidos interlaminares, sin embargo, este procedimiento a menudo es ineficaz, ya que el deterioro del producto en algunos procesos es normalmente inevitable. La destrucción por vía mecánica se realiza cuando no es posible añadir inhibidores químicos ya que podrían dañar el proceso y/o la calidad del producto, este mecanismo se ayuda de centrifugas, inyectoras, eyectores y especialmente de discos rotatorios los cuales destruyen las laminas de la espuma de manera individual, son pocos los procesos que ocupan este mecanismo debido a su complejidad y mantenimiento, por ello, es que se ha distinguido desde hace bastante tiempo el mecanismo de inhibición de espuma por procedimientos químicos de los anteriores dos métodos, por lo que actualmente es el mas utilizado por las industrias.

Anteriormente los agentes antiespumantes eran de un solo componente, sistemas líquidos o soluciones homogéneas derivadas de aceites vegetales y ácidos grasos. Otros materiales útiles incluyeron aceites minerales y sus derivados, en la actualidad existen formulaciones mucho más complejas y diversas para la inhibición de la espuma.

Hoy en día no hay una clasificación general de este tipo de compuestos químicos, ya que algunos autores los clasifican basados en el activo (o



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

sustancia principal) del antiespumante, de acuerdo en la forma en que actúan y otros de acuerdo a la fase en que se encuentran. Los agentes químicos para el control de espuma pueden ser llamados antiespumantes o deformadores. Aunque los dos términos se usan a menudo indistintamente, estrictamente hablando, los antiespumantes previenen la formación de espumas estables, mientras los deformadores actúan por desestabilización de la espuma ya existente, por ello en este trabajo se utilizaran estos términos indistintamente.

4.3.2.4 Factores que determinan la eficiencia de un antiespumante.

Los agentes para el control de espuma funcionan por una variedad de mecanismos para prevenir o romper la espuma. La eficiencia individual del antiespumante es determinada por tres factores clave:

1. La insolubilidad del agente antiespumante en el medio espumante.
2. Baja tensión superficial, para que pueda dispersarse uniformemente a lo largo de la formulación.
3. Habilidad de penetrar en la pared de la espuma (lámina o lamela).

Las superficies laminares de espuma están bajo tensión constante debido a la tensión superficial, una fuerza espontánea que tiende a minimizar la extensión de la superficie. Sin embargo, no se ha demostrado ninguna relación directa entre la tensión de la superficie y la estabilidad de espuma.

La acción de los antiespumantes ocurre principalmente en la lamela estabilizada. Por lo tanto los antiespumantes deben poseer la movilidad suficiente que les permita penetrar en la lamela y desplazar el agente tensoactivo presente en su interfase. El agente antiespumante debe tener una tensión superficial inferior a la del agente tensoactivo. El valor de esta tensión superficial debe ser tal que produzca el efecto opuesto al Marangoni, esto es, que se provoque el adelgazamiento rápido y la rotura de la lamela. Los agentes para el control de espuma o deformadores deben ser también insolubles en el



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

medio espumante. Estos funcionan por ser más activos superficialmente que el surfactante estabilizador de la espuma, para que estos puedan entrar en las capas de las superficies del líquido potencialmente espumante y desplazarlos de la interfase gas/líquido.

Las capas surfactantes mezcladas ahora previenen la asociación íntima de moléculas por lo que exhiben una baja elasticidad, así, moléculas insolubles en la película superficial interrumpen la estabilización hecha por el efecto Marangoni, y por tanto la formación de espuma es prevenida.

4.3.2.5 Teoría de la inhibición de espuma por métodos químicos (teoría de los antiespumantes).

Un antiespumante es un químico que prevé la formación de espuma. Un deformador es un químico que romperá o dispersará la espuma ya existente. Hay una diferencia entre estas dos acciones, mas sin embargo, muchas y si no es que la mayoría de las interacciones químicas son muy similares, así, algunos compuestos son eficaces como antiespumantes y como deformadores. Los químicos encaminados a ser antiespumantes, tendrán que interactuar con los surfactantes estabilizadores, tanto como sea posible. Un químico dado se comportará así como un antiespumante si es más activa su superficie que los surfactantes estabilizadores de espuma.

Estos antiespumantes pueden entrar en la pared de la burbuja de espuma y destruir la capa elástica, y/o bajar la viscosidad de la superficie, y/o facilitar la difusión de gas y/o neutralizar la repulsión de la doble capa eléctrica. El mecanismo principal de acción de los antiespumantes parece involucrar el desplazamiento local de la película adsorbida que contiene el agente espumante, por ello, se han observado dos modos de acción o mecanismos para la destrucción de espuma, siendo los siguientes:

1. El agente dispersado en forma de gotas finas entra en la película líquida entre las burbujas (interfase del liquido/gas) y difunden como una doble película espesa, Por lo tanto, una película tiene dos superficies definidas que incluyen una fase mayor. Las tensiones creadas por la difusión de la doble película llevan a la ruptura de la película líquida original.
2. Una gota del agente entra en la película líquida entre las burbujas, pero se extiende como una doble película, produciendo una monocapa mezclada en la superficie. Esta monocapa, de menos coherencia que la monocapa estabilizadora de la película original, causará desestabilización de la película.

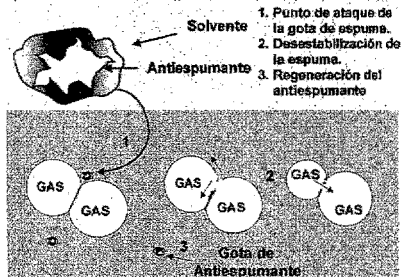


Figura 16 Mecanismo de Acción de Antiespumante

Por lo anterior, la mayoría de las teorías de antiespumación son basadas en el reemplazo o modificación de las películas estabilizadoras producido por ciertas especies de superficies-activas.

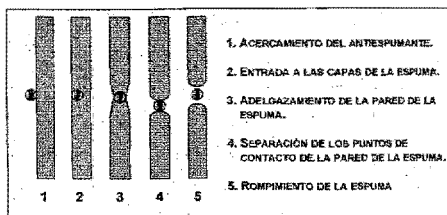


Figura 17. Mecanismo homogéneo de acción del antiespumante.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

Para reemplazar o modificar las capas de surfactante existentes, los agentes antiespumantes necesitan ser superficialmente activo. Basado en la importancia observada de actividad superficial, especialmente la habilidad de difusión, y también en la insolubilidad normalmente observada para antiespumantes, el proceso de penetración de un antiespumante es gobernado por el coeficiente de penetración E , definido como:

$$E = \sigma_F + \sigma_{AF} - \sigma_A$$

El proceso de difusión se controla por el coeficiente de difusión S , dado como:

$$S = \sigma_F - \sigma_{AF} - \sigma_A$$

Varios coeficientes diferentes de penetración y difusión, por ejemplo, inicial, semi-inicial, y final, se han propuesto, dependiendo en el grado de saturación mutua de los materiales espumantes y antiespumantes. En las ecuaciones, σ_F es la tensión superficial del medio espumante, σ_A es la tensión superficial del antiespumante, y σ_{AF} la tensión interfacial entre ellos. Un valor bajo de σ_A , indica que lo más probable es que E y S sean positivos. Los coeficientes positivos indican la probabilidad termodinámica de que proceso este ocurriendo.

La presencia de una gota de antiespumante en una película de espuma puede verse como una depresión de la tensión superficial localizada. Un acercamiento matemático idealizado a esta situación sugiere que el colapso espontáneo de la película de espuma ocurre si:

$$a^2 \geq \frac{8}{27} \delta^2 \frac{\sigma}{\Delta\sigma}$$



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

Donde a es el radio inicial de la depresión localizada, δ es el espesor de la película, y $\Delta\sigma$ la magnitud de la depresión de la tensión superficial. La condición es que las gotas del agente antiespumante deben ser cercanas a un cierto tamaño implicando un grado óptimo de dispersión [4].

La insolubilidad del antiespumante en el medio espumante no es necesaria, pero muy deseable si se desea una buena eficiencia a bajas concentraciones de dosificación. La ventaja principal es que todo el antiespumante se concentra en la interfase disponible. Además, un antiespumante tiene una baja tensión superficial, y puede volverse un promotor de espuma a concentraciones relativamente bajas cuando es soluble en el medio espumante, sin embargo, los factores estabilizadores de espuma no evitan la efectividad de materiales solubles o sólidos dispersados. Los resultados prácticos muestran claramente la existencia de agentes antiespumantes solubles. Aunque estos no entran y difunden a la superficie de la película de la espuma de la misma manera que lo hace un material insoluble, un agente antiespumante soluble puede difundir a la superficie y formar una capa superficial mezclada menos coherente con los surfactantes estabilizadores de espuma. Un fuerte material soluble, también afecta directamente otro de los mecanismos estabilizadores de espuma, por ejemplo, el efecto de Marangoni.

La experiencia práctica también ha mostrado que en ciertos casos los sólidos dispersados pueden reforzar en mayor medida la efectividad del antiespumante, particularmente en los sistemas de espuma acuosa. Una explicación del papel del sólido dispersado es teóricamente más desafiante, y más importante en la práctica industrial, que en el caso de agentes solubles. La mayoría de las recientes publicaciones que hablan de los mecanismos de los agentes antiespumantes se ha concentrado en los sólidos dispersados, por ejemplo, sílica hidrófoba en fluidos de antiespumantes de silicón.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.3 ESPUMA

Por ultimo la inercia química en el medio espumante también es un requisito preliminar para el químico aspirante como antiespumante y finalmente el tamaño de la gota del antiespumante es crítica para su eficiencia. Ningún antiespumante será siempre eficaz. Esto no se debe a un cambio en el material químico únicamente desde que ocurre la modificación física durante el proceso del antiespumante, sino al cambio de tamaño de gota. La distribución de las gotas del antiespumante cambiará cada vez que estas contribuyan para romper una nueva burbuja de espuma; ambas tanto la coalescencia y la reducción de tamaño de gota ocurrirán, llevando a cualquier gota demasiado grande a estar presente en una laminilla de espuma, o demasiado pequeña para crear un punto débil significativo en la pared de la burbuja. Las gotas muy pequeñas también pueden disiparse en las micelas y esencialmente pueden hacerse invisible al proceso de antiespumacion.

4.3.2.6 Antiespumantes base-silicón.

Observando las exigencias antes mencionadas y las propiedades intrínsecas necesarias para que un compuesto químico pueda comportarse como un antiespumante, se ha reconocido a los compuestos base-silicón como un efectivo aditivo para combatir y controlar la espuma en diversos procesos industriales, particularmente los fluidos del polidimetilsiloxano (PDMS), que se han usado durante décadas para controlar la espuma, por ejemplo, en unidades de coquización retardada en refinerías (mas adelante se describirá este punto), a continuación se da un estudio de las propiedades, aplicaciones y la forma en que actúan esta clase de compuesto.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

4.4.1 Silicones.

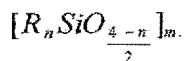
Los materiales base-silicón han sido de gran importancia tecnológica a lo largo de la historia. Inicialmente, el cuarzo y piedras base silicio formaron las herramientas para reforzar la supervivencia del hombre. Después, el vaso y las tecnologías cerámicas fueron desarrolladas. Las nuevas tecnologías base-silicón en óptica y electrónica siguieron en respuesta a las demandas cambiantes de un mundo evolucionando. Hoy, la ciencia del silicón continúa evolucionando con el paso del tiempo y con las exigentes necesidades de nuestra sociedad. El interés creció como el amplio espectro de propiedades permitidas por esta única clase de materiales sintéticos.

En los Estados Unidos los trabajos de la Corning Glass Works abrieron camino en los polímeros de organosilicones. Su objetivo era desarrollar resinas como barnices y aislantes eléctricos para altas temperaturas. En el mismo período, la Compañía General Electric tenía intereses similares, pero primero escogió trabajar con esteres del silicato. Mas tarde The Union Carbide Corporation empezó un programa de investigación de organometalicos que incluía la química de organosilicones.

La expansión para la producción de plantas piloto por Corning y General Electric siguió hasta la formación de Dow Corning Corporation en 1943, un esfuerzo unido de la compañía Corning Glass Works (ahora Corning Incorporated) y Dow Chemical. La compañía fue establecida específicamente para explorar el potencial de materiales base-silicón.

4.4.1.1 Silicones o poliorganosiloxanos y sus características.

El termino "Silicón o Siliconas" denota un polímero con la formula estructural



Donde $n = 1-3$ y $m \geq 2$ [4]

El termino silicón es muy genérico y cubre la familia de los organosiloxanos. El nombre silicón fue dado inicialmente cuando se pensó que había una similitud entre la química del carbono y del silicio; el silicón proviene de la semejanza con la cetonas, desde la unidad estructural del organosiloxano $-R_2SiO-$ correspondiente a la estructura $-R_2CO-$ de una cetona, pero la comparación se detiene solo ahí.

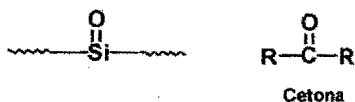


Figura 18. Algunos científicos pensaron que ésta era la estructura del polisiloxano, nombrándolo "silicón", por la similitud a las cetonas que contenían carbono. Claro que ésta no era la estructura.

Los silicones, se describen propiamente como un polímero completamente sintético que contiene una cadena de Si-O. A esta estructura se unen frecuentemente grupos orgánicos a los átomos de silicio vía enlace Si-C.

El doble enlace Si=O es inestable, llevando preferentemente solo a la formación de enlaces, $R_2Si-O-R_2Si-O$, y así un compuesto polimérico, mientras que el carbono es capaz de formar solo moléculas del tipo de la cetona. Por consiguiente, estos ocupan una posición intermedia entre los compuestos orgánicos e inorgánicos, o más preciso entre los silicatos y los polímeros orgánicos, y a través de esta naturaleza dual, tienen propiedades increíbles.

Los silicones son hechos de silicio y cloruro de metilo en un proceso conocido como "reacción directa" o "proceso directo." Esta reacción entre silicio y reactivos reciclados de clorosilanos de metilo son destilados (purificado), y el dimetildiclorosilano es hidrolizado para dar el polidimetilsiloxano (PDMS). Este producto puede ser formulado o terminado en los miles de productos diferentes que se venden a cada vez más segmentos de la industrial.

Esta descripción general define una amplia clase de polímeros. Estos materiales son los grupos básicos de la industria del silicón. Dependiendo del número de unidades repetitivas en la cadena del polímero y el grado de entrecruzamiento, por lo menos pueden producirse seis clases de productos importantes comercialmente:

- Fluidos
- Emulsiones
- Compuestos
- Lubricantes
- Resinas
- Elastómeros

Los silicones son materiales muy valiosos porque tienen una combinación de propiedades físicas no encontrada en otros polímeros. Tienen una estabilidad al calor excelente y pueden usarse en aplicaciones dónde los materiales orgánicos fundirían o se descompondrían. Muchos silicones parecen ser insensibles a los efectos del envejecimiento, tiempo, luz del sol, humedad, calor, frío, y algunos ataques químicos.

4.4.1.2 Estructura molecular del polidimetilsiloxano (PDMS).

Los fluidos de silicón son cadenas normalmente lineales de polidimetilsiloxano (PDMS), este polímero tiene una unidad repetitiva de $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, que tiene una amplia gama de longitudes en la cadena y pesos moleculares.

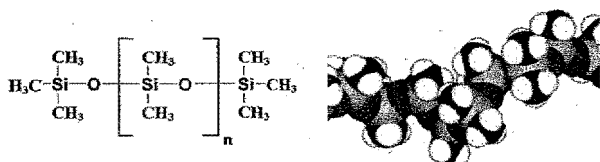
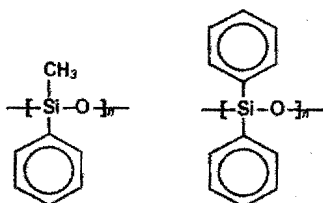


Figura 19. Estructura del polidimetilsiloxano (PDMS)

También se encuentran los polidimetilsiloxanos cíclicos (Figura 20) y que son intermediarios importantes en la fabricación de fluidos de cadena lineales. Estos son casi insolubles en el agua.



Polimetilfenilsiloxano

Polidifenisiloxano

Figura 20. Polidimetilsiloxanos cíclicos

La estructura molecular y algunos parámetros relevantes del enlace Si-O-Si explican las propiedades únicas de los polidimetilsiloxanos y las diferencias esperadas con los polímeros de hidrocarburos.

Enlace	Longitud (nm)	Delta de electronegatividad	Carácter iónico (%)	Energía de enlace (kg J/mol)
SI-O	0.165	1.7	50	445
C-C	0.154	0	0	346
SI-C	0.192	0.7	12	306

Enlace	Barrera de rotación (kcal)
Si-O	<0.2
C-O	2.7
Si-CH ₃	1.6
C-CH ₃	3.6

Enlace	Grado de ángulo de enlace
Si-O-Si	± 142.5
O-Si-O	± 109
C-C	± 112

Tabla 2. Datos numéricos moleculares de enlaces.

El enlace del siloxano es más largo, más polar, y tiene una energía superior que un enlace C-C. El ángulo del enlace Si-O-Si es más grande que el ángulo del enlace C-C-C, y los ángulos de enlaces del O-Si-O son del mismo tamaño como para el C-C-C. Debido a este largo enlace del siloxano, su ángulo de

4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

enlace es bastante plano, y la consecuencia es la rotación casi libre de los grupos laterales alrededor de la cadena (cerca de cero para los grupos metilo laterales), por ello la cadena del siloxano puede adoptar varias orientaciones, y presentar a los grupos laterales a su mejor conveniencia, figura 21.

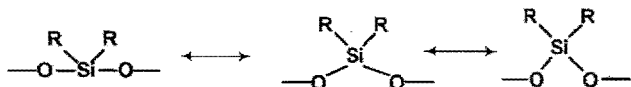


Figura 21. Los enlaces entre un átomo de silicio y los dos átomos de oxígenos unidos a este son muy flexibles. El ángulo formado por este enlace puede abrir y cerrar como unas tijeras sin mucho problema. Esto hace flexible a toda la cadena principal.

Estas características, junto con la baja energía superficial de grupos metilo y la baja fuerza intermolecular entre los grupos metilo, determinan la mayoría de las propiedades y aplicaciones del polidimetilsiloxano el más común de estos polímeros, tabla 3.

Sin embargo, los radicales de metilo a lo largo de la cadena pueden ser sustituidos por muchos grupos orgánicos, y en particular; hidrógeno, alquilo, alilo, trifluoropropilo, éter del glicol, hidróxilo, epoxi, alcoxi, carboxilo, y amino, figura 22. Los siloxanos de pesos moleculares bajos son usados como monómeros o concluyentes en la polimerización de silicones de pesos moleculares superiores.

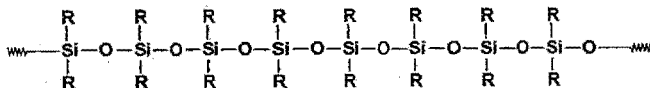


Figura 22. Polidimetilsiloxano, donde R puede ser un hidrógeno, un grupo alquilo, alilo, trifluoropropilo, éter de glicol, hidróxilo, epoxi, alcoxi, carboxilo, amino, etc.,

La baja energía superficial inerte de los grupos metilo enmascaran las altas fuerzas intermoleculares asociadas con la cadena inorgánica de silicato.



**4.0 MARCO TEORICO
CAPITULO 4.4 SILICONES**

Nombre químico	Tipo	Aplicaciones	No. De unidades de siloxanos	No. De grupos metilo
Hexametil-disiloxano	Lineal	Síntesis, Limpiadores Solventes y cremas de mano	2	6
Octametil-trisiloxano		Solventes limpiadores	3	8
Decametil-tetrasiloxano		-	4	10
Dodecmetil-entasiloxano		-	5	12
Tetradecametil-hexasiloxano		-	6	14
Hexametil-triciclosiloxano	Cíclico	Síntesis	3	6
Octametil-tetraciclosiloxano		Síntesis, Productos para el cabello, Productos para la piel, Antitranspirantes, desodorantes y Solventes limpiadores	4	8
Decamethyl-pentacyclo-siloxano (d5)			5	10
Dodecmetil-hexaciclosiloxano			6	12
Silicones poliméricos	lineal	Industria del plástico, materiales industriales, aditivos, aditivos de pinturas, fibras sintéticas, tratamientos superficiales, textiles, detergentes, productos de limpieza, comida empacada, alimentos procesados, cosméticos, farmacéuticos, cristalería y dispositivos médicos	>100	200

Tabla 3. Aplicaciones comunes de siloxanos sustituidos con grupos metilo.

4.4.1.3 Propiedades de polidimetilsiloxanos.

Propiedades de PDMS	Valores típicos	Unidades	Temperatura	Comentarios
Baja tensión superficial	20,3	mN/m	20 °C	70 mm ² /s PDMS
Tensión superficial crítica de humedad	24	mN/m	20 °C	100 mm ² /s PDMS
Angulo de contacto con agua	110	Grados	RT	Fluido calentado sobre un vaso a 300 °C
Superficie de baja visc. de corte	<10	10 ⁻⁶ .g/s	20 °C	Fluido de alto peso mol (10 ⁷)
Características de presión (p*) (por interacción molecular)	341	J/cm ³	20-207 °C	Peso mol (10 ⁵)
Punto de fugacidad	<-50	°C	-	Fluidos arriba de 100,000 cSt
Transición vítrea	146	K	-	
Coefficiente adiabático de compresibilidad	101.1 x 10 ⁻¹²	cm ² .dyne ⁻¹	20 °C	* 1000 cSt
Solubilidad de N ₂	0.16	Cm ³ /g	25 °C	760 mmHg / * 20 cSt
Solubilidad en O ₂	0.184	Cm ³ /g	25 °C	760 mmHg / * 20 cSt
Viscosidad dependiente de temperatura	Baja	-	-	
Degradación térmica	>343	°C	-	Polidimetilsiloxano puro PM = 111,500
Estabilidad oxidativa	10	Hr	250 °C	Tiempo de gelificación en capa de 3 cm de espesor
Constante dieléctrica	2.8	-	20 °C	* 440 cSt
Perdida del factor tan delta	1.2 x 10 ⁻⁴	-	20 °C	* 800 cps
Resistencia específica	4 x 10 ¹⁵	Ohm cm	20 °C	* 440 cSt
Intensidad dieléctrica	120	KV/cm	20 °C	* 50 cps, 6 KV/s
Presión de vapor	5 x 10 ⁻⁵	Torr	100 °C	* 30,000 cSt
Insolubilidad en agua	<1ppm	-	-	* >10 cSt
Biodegradabilidad	14	%	-	14 c - PDMS * 200 cSt
Bioacumulacion	No potencial por evidencia de efectos no adversos	-	-	* >10 cSt
Degradabilidad química en suelos		-	-	C14 PDMS * 200 cSt
Toxicidad baja en medio acuático	Efectos toxico muy limitados			Viscosidad arriba de 10 cSt

* Viscosidad del fluido

Tabla 4. Propiedades únicas del polidimetilsiloxano.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

Las características moleculares descritas de los silicones explican la mayor parte de las propiedades del polidimetilsiloxano:

- Menor variación de propiedades físicas con temperatura y peso molecular:
- Bajo punto de enfriamiento
- Bajo punto de fluidez
- Baja temperatura de transición a cristales
- Baja viscosidad dependiente de la temperatura
- Comportamiento líquido a inusuales pesos moleculares altos
- Alta permeabilidad en gases
- Alta compresibilidad
- Insolubilidad en agua
- Resistencia al calor y degradación oxidativa
- Químicamente inerte

Esto también explica las propiedades superficiales del polidimetilsiloxano:

- Baja tensión superficial
- Baja tensión interfacial con hidrocarburos
- Superficie de baja viscosidad de corte
- Baja fuerza de cohesión

Estas propiedades superficiales son de importancia crítica en el buen éxito del polidimetilsiloxano, pero también de siloxanos sustituidos con otras moléculas orgánicas como siloxanos fluorinados o grupos de copolímeros de poliéteres de siloxano, en aplicaciones como antiespumantes o desémulsificantes. Los polidimetilsiloxanos se producen comercialmente en viscosidades que van de 0.65 a 2,500,000 cSt (tabla 5).



4.0 MARCO TEORICO CAPITULO 4.4 SILICONES

Viscosidad (cSt)	Gravedad especifica	Punto de inflamación (°C)	Punto de fluidez (°C)	Tensión superficial
0.65	0.761	-1	-68	15.9
1.0	0.818	38	-85	17.4
1.5	0.853	63	-75	18.0
2.0	0.873	79	-80	18.7
3.0	0.898	100	-70	19.2
5.0	0.918	135	-65	19.7
7.0	0.930	150	-65	19.2
10	0.935	163	-65	20.1
20	0.950	232	-65	20.6
50	0.960	285	-65	20.8
100	0.966	315	-65	20.9
200	0.968	315	-60	21.0
350	0.970	315	-60	21.1
500	0.971	315	-55	21.1
1,000	0.971	315	-50	21.2
5,000	0.973	315	-48	21.3
10,000	0.974	315	-48	21.5
12,500	0.974	315	-46	21.5
30,000	0.976	315	-43	21.5
60,000	0.976	315	-42	21.5
100,000	0.977	321	-41	21.5
300,000	0.977	321	-41	21.5
600,000	0.978	321	-41	21.6
1,000,000	0.978	321	-39	21.6
2,500,000	0.978	321	-38	21.6

Tabla 5. Viscosidad de algunos silicones y algunas de sus características

4.4.1.4 Silanos orgánicamente sustituidos.

Sustituidos con algún otro grupo que grupos metilo, los polímeros del siloxano retienen parte de las propiedades del polidimetilsiloxano, dependiendo del grado de sustitución de los grupos metilo, y el tipo de sustituyente ligado. Reemplazando los grupos metilo con grupos de polieteres, por ejemplo, pueden aumentar la hidrofobicidad del polieter de silicón resultante, y permite el ajuste del equilibrio lipofílico-hidrofílico a cualquier valor deseado, manteniendo los rasgos esenciales de la cadena de siloxano.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

Estos pueden ser diseñados para mostrar baja tensión interfacial en solución acuosa, reteniendo algo de la flexibilidad de la cadena, baja cohesividad, baja tensión superficial y baja viscosidad superficial del polidimetilsiloxano. Reemplazando algunos de los grupos metilo con grupos alquil conteniendo flúor, como un segundo ejemplo de interés directo para las aplicaciones en la industria del petróleo y gas, producirá una alta resistencia a la solubilidad del hidrocarburo, manteniendo una baja tensión superficial. Un siloxano de trifluoropropilmetil de 300 mm²/s exhibirá una tensión superficial de 24 contra 20.4 máximo para polidimetilsiloxano. Esto será importante para su desempeño en separación de petróleo/gas.

4.4.1.5 Aplicación de antiespumantes base-silicón por la industria petroquímica.

La generación de vapor y la presencia de surfactantes naturales, como los asfáltenos y resinas, son una de las principales causas para la de formación de espuma en los coquizadores retardados (proceso de coquización retardada). Si se permite la creación de espuma en un punto donde esta pueda ser llevada a la salida del vapor, puede causar severas y costosas caídas en la generación de productos del proceso, e incluso mucho mas grave, pueden obstruirse algunas líneas de vapor, provocando el cierre inmediato de las mimas, por consiguiente el paro del proceso.

Para prevenir lo anterior, las refinerías deben limitar el nivel permitido de espuma formada en el tambor de coque. Una vez que este nivel se alcanza, la alimentación debe ser cambiada fuera del tambor para prevenir otro aumento de nivel.

Hay dos maneras típicas de reducir la altura de espuma global. El primero es cambiar el funcionamiento del coquizador para dar un tiempo de calentamiento a la espuma para que esta se rompa antes de que alcance la cima del tambor. Por cualquiera que sea el cambio; bajando la proporción de la alimentación o



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

bajando la capacidad designada por el tambor, no es necesario decir, que estos ajustes operacionales pueden representar un gasto económico significativo.

El segundo método es usar un deformador químico o antiespumante para controlar la altura de espuma. Dado que este segundo método permite mayor aprovechamiento, especialmente por los recursos existentes, y es usualmente bastante barato desde un punto de vista material, el control de espuma químico es el método más popular de los dos.

Como se menciona anterior en la teoría del control de espuma un buen aditivo para el control de espuma debe ser más activo superficialmente que la espuma estabilizada por surfactantes presentes en el sistema, ser químicamente inerte en el sistema, ser dispersable, pero no soluble, y claro, ser costosamente efectivo en comparación a las alternativas mecánicas y térmicas.

Una de las razones iniciales e históricas para el uso de silicón en la industria del petróleo y de gas fue la necesidad del control de espuma durante el proceso de separación del crudo y gas, ejemplo, la necesidad de prevenir el arrastre de gotas de crudo dentro del gas.

Muchas otras aplicaciones del silicón durante la producción de crudo y el proceso de refinación son también para propósitos de separación de gas-líquido; ejemplo, la desoxigenación del agua para una buena inyección, des-aeración de envolturas de cemento, des-aeración y desespumantes de fluidos de perforación, y control espuma durante la limpieza del glicol, extracción de amina, coquización retardada, y otras aplicaciones fraccionadoras.

Algunos materiales base-silicón, particularmente el polidimetilsiloxano, es un aditivo muy efectivo para el control de espuma. Para proceso donde se forma espuma no acuosa, como en la separación de petróleo/gas, destilación del crudo o coquización retardada, Los silicones (especialmente los PDMS) benefician por sus propiedades antes vistas de:



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

- Alta actividad superficial
 - » Baja tensión superficial: máx. 20.4 mN/m
 - » Baja tensión interfacial con petróleo: 2.8 - 4.8 mN/m

- Baja interacción molecular
 - » Alta permeabilidad en gas (una goma de silicón es de 10 a 100 veces mas permeable a gas que una goma natural o de butilo.)
 - » Baja viscosidad superficial de $< 10^{-6}$ N s / m.

- Inertes

Las propiedades únicas del silicón le han hecho un material (con aplicación de antiespumante) ideal para satisfacer las exigentes necesidades de la industria petroquímica y gas, por ambas razones, económicas y de funcionamiento. Estas propiedades son igualmente casi perfectas con las necesidades requeridas. Sólo el requisito de insolubilidad puede ser problemático si no es dirigido correctamente.

4.4.1.6 Separación de crudo/gas.

La insolubilidad del PDMS en crudo activo no es automática. Dependiendo de la proporción del gas/aceite y el tipo de crudo y gas, la solubilidad del silicón variará con el peso molecular y con los grupos sustituyentes.

Durante años, se ha observado que el aumento del peso molecular del PDMS (indicado por su alta viscosidad) conlleva a bajas cantidades de dosificación; Inicialmente los fluido de 12,500 cSt (centistoke) de viscosidad eran la primera opción para aplicarse en los diferentes procesos petroquímicos, pero eso ha evolucionado gradualmente, en la actualidad los PDMS de 60,000 cSt son normalmente usados. Aunque, en los últimos años, ha habido un movimiento



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

hacia viscosidades aun superiores, como 100,000 y 600,000 cSt, e incluso ahora son consideradas viscosidades de 1,000,000 de cSt.

Como con cualquier antiespumante, la parte económica (cantidad de dosificación contra precio del material), es crucial, y ello determina la opción final, aunque el manejo del material también debe ser considerado. Para que los materiales de viscosidades altas sean fáciles de manejar, muchos están ahora disponibles pre-dispersado en el solvente.

Cuando un silicón eficaz ha sido seleccionado, la concentración requerida del silicón activo normalmente está en el rango de 1 a 20 ppm (mg/L) para PDMS. Esto es dependiendo claro, de muchos parámetros; por ejemplo el tiempo de la residencia en el separador (que es un punto crítico) y algunos otros parámetros relacionados con las características del crudo y condiciones del proceso.

4.4.1.7 Antiespumantes base-silicón para el proceso de coquización retardada.

En este proceso, no sólo la solubilidad del antiespumante necesita ser tratada, si no también la estabilidad térmica. La temperatura de este proceso de descomposición térmica puede ir desde los 450 a 500 °C, mientras su tiempo de ciclo de llenado es a menudo de aproximadamente 24 hrs.

Aunque la estabilidad térmica de silicón es bastante alta, en ausencia de aire, el inicio de la descomposición térmica comienza alrededor de los 300 °C. Un debilitamiento térmico del polímero del silicón, ocurrirá bajo el tambor de coque en las condiciones que opera. Este debilitamiento térmico es manifestado por una reestructuración molecular que genera siloxanos cíclicos volátiles y progresivamente reduce el peso molecular del polímero inicial. Afortunadamente, esta reestructuración molecular no es instantánea y se ha encontrado una variación inversa con el peso molecular.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

Aun cuando estos compuestos son muy utilizados por sus inigualables características, estos también pueden generar consecuencias a procesos posteriores (especialmente el envenenamiento por especies de silicio al catalizador de hidrotratamiento), por ello ha habido un esfuerzo para reducir el uso de deformadores base-silicón en el proceso de coquización. Estudios de degradación térmica en laboratorios muestran que PDMS de altas viscosidades (alto peso molecular), se descomponen más lentamente en base al peso comparado a fluidos de silicón de baja viscosidad.

Se espera así que estos retengan sus características de control de espuma por más tiempo que los materiales de baja viscosidad, que se traduciría en una baja cantidad de dosificación y así mantener el control de espuma. La experiencia en campo confirma que menos cantidad de silicón de alta viscosidad es requerido para el control de espuma en el tambor de coque y que ello genera una baja contaminación de silicio de los productos del coquizador y bajo costo global en el uso.

4.4.1.7.1 Teoría de la reestructuración de antiespumantes base-silicón en el proceso de coquización retardada.

La explicación teórica del por qué silicones con cadenas más largas pueden ser mejores, comienza con el reconocimiento de que las temperaturas de operación de la coquización retardada (450 °C), son cerca de la temperatura inicial de descomposición térmica del PDMS (cerca de 320 °C).

Afortunadamente, como se menciono anteriormente, los polímeros no tienen una ruptura instantánea una vez que esta temperatura se alcanza, pero se degradan lentamente con una proporción dependiente de la temperatura.

Existen varios mecanismos de degradación térmica en la ausencia de oxígeno, principalmente intercambio de enlace molecular, ciclización al final de la cadena y ruptura.



4.0 MARCO TEORICO CAPITULO 4.4 SILICONES

Trabajos realizados en la última década indican que el final de la cadena es muy importante en la estabilidad del polímero siloxano por lo que se piensa que la degradación térmica en la ciclización y ruptura al final de la cadena será determinante en esta aplicación. En este mecanismo, la cadena termina en espirales hacia atrás sobre el resto del polímero formando un pequeño círculo.

Los enlaces son reestructurados para formar un grupo cíclico y una cadena lineal mas corta. El compuesto cíclico formado es usualmente un grupo pequeño como D3 (hexametilciclotrisiloxano), D4 (octametilciclotetrasiloxano), o D5 (decametilciclopentasiloxano), que se convertirán en compuestos volátiles a las temperaturas en que trabaja el coquizador. Los puntos de ebullición de estos compuestos son listados en la tabla 6.

Especies fraccionadas o de ruptura	Formula	Punto de ebullición a 760 mmHg (°C)
D3 Cíclico	$[(CH_3)_2SiO]_3$	134
D4 Cíclico	$[(CH_3)_2SiO]_4$	175
D5 Cíclico	$[(CH_3)_2SiO]_5$	210
D6 Cíclico	$[(CH_3)_2SiO]_6$	245

Especies fraccionadas o de ruptura	Formula	Punto de ebullición a 20 mmHg (°C)
D7 Cíclico	$[(CH_3)_2SiO]_3$	154
D8 Cíclico	$[(CH_3)_2SiO]_4$	175

Tabla 6. Especies de ruptura y sus puntos de ebullición.

Varios autores han observado que no hay un solo producto de ruptura, sino más bien, un rango de varias moléculas pequeñas con oligómeros cíclicos D3, D4, y D5.

La nueva terminal de la cadena, es todavía sujeta a otra ciclización y partición, esta operación continúa hasta que la especie lineal restante sea bastante pequeña para ser volátil (conteniendo siete o menos átomos de silicio) a las temperaturas del coquizador o hasta que el material restante sea formado en el coque.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

Esto crea una "abertura" de la cadena del polímero. Por lo tanto la reacción ocurrirá en ambas terminales de la cadena del polímero, para un peso dado del material, menor cantidad de polímeros con cadenas terminales significa una proporción global más lenta de degradación. Esto significa que cadenas de polímero inicialmente más largas (viscosidades altas para PDMS) ofrecen una mayor vida del material en el tambor de coque, que se traduce en un menor uso del material.

Se debe recordar, que un deformador preferentemente debe ser insoluble (pero dispersable) en el sistema. Un tamaño de cadena pequeño de PDMS muestra más solubilidad en el petróleo.

Por consiguiente, una vez que el polímero se divide por debajo de un tamaño de cadena mínimo crítico (este tamaño varía con respecto a la composición específica del aceite), éste ya no será un deformador eficaz. Sin embargo, si en la cadena se finaliza el mecanismo de degradación sostenido, las cadenas inicialmente más largas son beneficiadas para que este tamaño mínimo crítico pueda alcanzarse con mayor lentitud.

4.4.1.7.2 Métodos de aplicación de antiespumantes base-silicón en el proceso de coquización retardada.

Varias estrategias de adición para los deformadores han sido probadas, ello con el fin de minimizar el uso de PDMS, mantener buen control de la espuma, y producir el coque deseado.

Se han utilizados varios puntos de adición, incluyendo los siguientes:

- En la alimentación del hidrocarburo hacia el tambor.
- A través de las entradas a un lado del tambor (Este tiene la ventaja de penetrar e ir eliminando la espuma formada, así como la disminución de la cantidad de coque en los tubos del horno. La desventaja es que el



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

deformador se expone a las temperaturas elevadas y comienza a deteriorarse antes de alcanzar la interfase líquido/gas, reduciendo la eficiencia global del antiespumante).

- A través de las entradas en la cima del tambor, a veces como un rocío grueso para mejorar la distribución. Hoy en día muchas refinerías han optado por usar boquillas o toberas en la cima del tambor.

Los problemas de mantenimiento son un factor importante para la localización de boquillas o toberas de inyección. Mientras la línea de la boquilla o tobera de inyección del tambor pueden rociar eficazmente el deformador sobre la superficie de la espuma, es necesario vigilarla del bloqueo con coque.

Desde la cima del tambor y en la entrada del mismo es probablemente menor el taponamiento, este es el sistema más común. Varios sistemas sofisticados de inyección han sido probados, pero estos pueden ser fácilmente tapados o bloqueados en el ambiente de coquización.

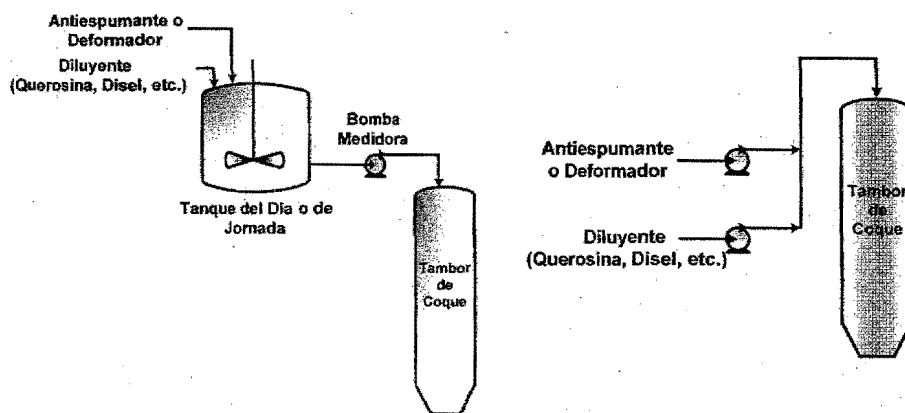
Muchas refinerías han establecido inyectoras, que son tuberías rectas seguidas de un corte de 90° al final. Sin embargo, estos tubos de inyección que se extienden en el tambor han sido rechazados, ya que suelen doblarse durante el proceso de cortado.

El propósito del sistema inyección es hacer de las moléculas de PDMS tan eficientes como sea posible al frente de la espuma y para que el deformador no sea desaprovechado.

Deformadores que son introducidos en las cercanías de la salida del vapor del tambor nunca alcanzan el frente de la espuma para afectarla, y estos serán arrastrados hacia el fraccionador.

Por lo tanto, el inyector es localizado regularmente tan cercano como sea posible de la línea de vapor del domo (a 180 ° aprox.) para minimizar el arrastre del antiespumante en los gases del domo.

El inyector también debe estar por lo menos de 0.5 a 1 m (1.5-3ft) de las paredes verticales del tambor para impedir que el deformador corra bajo la pared del tambor. El diagrama 2 muestra dos sistemas típicos de inyección.



Sistema de tanque del día o de jornada

Sistema en línea

Diagrama 2. Sistemas de inyección utilizados para medir la cantidad de antiespumante en el tambor de coque: El sistema de inyección de antiespumante en línea automatizado da más flexibilidad que el sistema de tanque del día o de jornada.

Los deformadores comprados por las refinerías son por lo general diluciones de PDMS en solventes de hidrocarburo. Incluso el aceite de silicón de 60,000 cSt es tan viscoso que sólo puede bombearse usando equipo caro y especializado.

Los deformadores basados en diluciones de PDMS tienen bajas viscosidades (menor de 1,000 cSt), para que estos puedan ser fácilmente manejados usando equipo normal y fácilmente disponible en la refinería. Muchas refinerías han encontrado útil una nueva dilución del deformador, a partir de cómo se encuentra el producto, para así, obtener un desempeño óptimo.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

La dilución puede ayudar de varias maneras. Por ejemplo, incrementando el flujo a través de la tubería de inyección, incrementando la velocidad para un mejor rocío del deformador hacia la espuma. También, la dilución del deformador permite a las moléculas extenderse mejor por la espuma.

Como un beneficio agregado, la nafta de coquizador y gasóleo del coquizador normalmente usados como diluyente, proporcionan un rompimiento adicional. Ya que la nafta del coquizador es a veces usada como diluyente.

Diesel, gasóleo o querosina del coquizador, son también, comúnmente preferidos por su alto rango de ebullición, ya que solventes de rango menor, son evaporados fuera del tambor, cuando se inyectan en forma caliente [17].

Existen dos tipos básicos de sistemas de dilución de deformadores. Muchos de los diseños empleados en un principio, eran los sistemas de tanque de jornada o del día como se ilustra en el lado izquierdo del diagrama 2. El deformador y el diluyente son agregados al tanque del día. El tanque es mezclado con un impulsor o aspersor de aire. Con una dilución común de proporción de 10:1 del deformador. La dilución se bombea hacia la tubería de inyección en la cima del tambor por medio de una bomba medidora para posteriormente ser inyectado al tambor.

En el sistema en línea, que se muestra al derecho del diagrama 2. Hay un paso de corriente continua de diluyente, usualmente gasóleo del coquizador. El producto deformador se mide en esta corriente con una bomba de inyección variable.

De esta manera la proporción de la dilución puede cambiarse fácilmente. También es posible aumentar fácilmente la cantidad del deformador, siendo después inyectado al coquizador retardado a un nivel de dosificación de 2 a 20 ppm de activo, dependiendo de la formación de la espuma en el coquizador.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

Este sistema automatizado también deslinda de las actividades de inyección a los operadores, para que éstos puedan atender otros deberes.

Las refinerías han optimizado la inyección del deformador utilizando los sistemas previamente descritos. Por lo que ahora estas mismas buscan reducir aun mas el remanente de silicón, buscando perfeccionar el producto deformador tanto como sea posible.

4.4.1.7.3 Aspectos negativos en la utilización de antiespumantes base-silicón en el proceso de coquización retardada.

Un aspecto negativo del uso de deformadores base-silicón en el coquizador es el envenenamiento de algunos productos en otras secciones de la refinería por las especies de silicio.

El proceso de coquización produce productos altos en instauraciones y azufre. Por esta razón, es común practicar hidrotratamiento a la nafta de coque y gasóleo de coque. Se ha observado que catalizadores (generalmente costosos) utilizados para el hidrotratamiento catalítico son envenenados lentamente por especies químicas de silicio, causando el paro total de esta actividad hasta que un nuevo catalizador es colocado.

Por lo general, se asume que la fuente de esta contaminación de silicio es el deformador usado en el tambor de coque. Existen diversos métodos para remover las especies de silicio de la corriente de alimentación en el hidrotratamiento. Quizás el más fácil de éstos métodos es correr la alimentación del hidrotratamiento a través de un lecho protector conteniendo un catalizador de sacrificio relativamente barato para adsorber/reactivar las especies de silicio antes de que estos alcancen el catalizador del hidrotratamiento actual.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.4 SILICONES

El catalizador de sacrificio puede ser cambiado y eliminado periódicamente. Sin embargo, el trabajo y gasto de este método normalmente lo hacen menos atractivo.

Por lo anterior, se han hecho bastantes esfuerzos para eliminar o reducir el uso de deformadores de silicón en el tambor de coque, muchos de ellos sin éxito, por lo que solo los métodos de adición apropiados, utilizando deformadores de PDMS con altos pesos moleculares, seguirán siendo una buena opción.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

4.5.1 COQUIZACION RETARDADA.

La coquización retardada es un proceso térmico, en donde un material llamado residuo de vacío se calienta rápidamente en un horno, para posteriormente mantenerse en una zona de reacción (tambores de coquización) bajo condiciones apropiadas de temperatura y presión. La porción no vaporizada del efluente del horno se convierte en vapor y coque. Los productos de la sección de coquización de este coquizador retardado son vapores de domo, nafta no estabilizada, gasóleo combinado y coque.

La coquización retardada es una reacción endotérmica en la que el horno suministra el calor necesario de reacción. El mecanismo de coquización es tan complejo que no es posible determinar todas las reacciones químicas que ocurren. Sin embargo, existen tres pasos distintos que tienen lugar, siendo los siguientes:

1. Vaporización parcial y ruptura suave (visco reducción) de la alimentación en su paso por el horno.
2. Ruptura del vapor a su paso por el tambor.
3. Ruptura sucesiva y polimerización del líquido atrapado en el tambor hasta que se convierte en vapor y coque.

El rendimiento y calidad de los productos están directamente relacionados con tres variables de proceso:

- Temperatura
- Presión
- Relación de alimentación (TPR, relación de alimentación líquida total al horno del coquizador, que es la mezcla de la alimentación fresca con la alimentación reciclada).



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

En general, un aumento en la temperatura de coquización disminuye la producción de coque y aumenta el rendimiento de hidrocarburo líquido. El efecto de aumentar la presión y/o la relación de alimentación es aumentar la producción de gas y coque y disminuir el rendimiento de hidrocarburo líquido.

Como se menciona anteriormente bajo condiciones constantes de presión y relación de alimentación, la producción de coque disminuye al aumentar la temperatura. Más carga se "flashea" a temperatura muy alta y por tanto no se convierte en coque y gas. Como la reacción es endotérmica, el horno debe suministrar el calor de reacción. Con base en las propiedades físicas de la carga, la caída de temperatura desde la salida del calentador al domo del tambor (Drum) de coque puede variar. En la práctica real la temperatura de la salida del horno y la temperatura de la salida del tambor puede variar solamente entre límites relativamente estrechos. A una temperatura muy baja la reacción no avanza lo suficiente y se produce un coque blando o brea con alto material de combustión volátil (MCV). A temperatura muy alta, el coque es muy duro y difícil de remover del tambor con equipo de corte hidráulico. También a temperatura muy alta aumenta la posibilidad de coquización en los tubos del calentador u horno y en la línea de transferencia.

4.5.1.1 Proceso de coquización retardada.

El coquizador retardado es un proceso muy importante en una refinería de petróleo moderna, éste es un proceso de lotes continuo. El flujo a través de los tubos del horno es continuo. La corriente de alimentación se cambia entre dos tambores. Un tambor es llenando en línea con residuo de vacío mientras el otro tambor existente es limpiado con vapor, enfriado, decoquizado, verificada la presión, y calentado. Los vapores sacados por la parte superior de los tambores de coque fluyen a la fraccionadora, normalmente llamada torre de combinación. Esta torre fraccionadora tiene un depósito en el fondo dónde la



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

alimentación fresca se combina con los vapores del producto condensado (reciclados) para completar la alimentación a los coquizadores.

4.5.1.1.1 Flujo y esquema tecnológico de un proceso actual de coquización retardada.

En el diagrama 3 se muestra una instalación básica y actual para el proceso de coquización retardada. La carga de residuo de vacío se recibe en el límite de baterías proveniente de la destiladora a vacío, a una temperatura (T) de 288 °C y entra directamente al Intercambiador de Gasoleo Pesado Circulante contra Carga, (HCGO/Carga) I-01. Después de este pre-calentamiento con el Gasoleo Pesado Circulante HCGO, la carga con una T=305 °C entra al fondo de la Torre Fraccionadora, TF-01, bajo la sección de cubierta de la torre. El reciclado de la sección de cubierta del fraccionador se combina con la carga en el fondo de la torre. La carga y el reciclado combinados a una T=310 °C y una P=10 psig (0.700 Kg/cm²) fluyen a las Bombas de Carga, BC-01/BC-02, de los Hornos, las cuales están equipadas con un impulsor para triturar el coque. El líquido se bombea a través del Horno Coquizador 1, HC-01, y el Horno Coquizador 2, HC-02, donde se calienta rápidamente al nivel de temperatura deseada (496 a 504 °C) para que se forme el coque en los Tambores de Coque (Drums), TC-01/TC-02 y TC-03/TC-04, respectivamente.

El efluente de los calentadores fluye a uno de cada par de tambores de coque en donde, bajo las condiciones apropiadas de tiempo-temperatura-presión, el líquido atrapado se convierte en coque y vapores de hidrocarburo liviano. Cuando se llena un tambor, el efluente del horno se dirige a través de la válvula de intercambio del coquizador, VI-01 ó VI-02, al otro tambor de cada par. El flujo a cada tambor de coque se mantiene por 18 horas. Por tanto, cada tambor opera durante un ciclo de 36 horas.

Se suministra un sistema de inyección de antiespumante para prevenir el paso de espuma de los tambores de coque a la Torre Fraccionadora, TF-01, y para



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

permitir lecturas del nivel de residuo más exactas. El antiespumante se almacena en el Tanque de Antiespumante, TA-01. El antiespumante se bombea del tanque de almacenamiento "a granel" a los tambores de coque en servicio de coquizado mediante la Bomba de Inyección del Antiespumante, BI-01 o BI-02. Se utiliza gasóleo de coquización liviano, LCGO, como transportador del agente antiespumante.

Durante las operaciones de vaporización y enfriamiento del tambor de coque, vapor y aceites agotados fluyen a la Torre Blowdown, TB-01, del coquizador a una $T=440.5$ °C. En esta torre, se enfría el vapor y el aceite se condensa parcialmente mediante el contacto en contracorriente con aceite circulante. El aceite condensado se recolecta en el fondo del tambor a una $T=237.8$ °C en donde se diluye con una corriente de aceite de esponja pobre ($T=112$ °C) según se necesite. Este material se bombea hacia la Torre Fraccionadora, TF-01, después de filtrarse.

Vapor, hidrocarburos arrastrados, y vapores de venteo no condensables fluyen de la Torre Blowdown del Coquizador, TB-01, al Condensador Blowdown CB-01, en donde el vapor y los hidrocarburos atrapados se condensan parcialmente.

La mezcla vapor-líquido fluye al Acumulador de Asentamiento Blowdown AAB-01 en donde las trazas de aceite se separan del condensado. Para reducir el tiempo necesario de asentamiento en el Acumulador de Asentamiento Blowdown, se utiliza un sistema de inyección de desemulsificante. El aceite asentado se bombea de regreso al Acumulador Blowdown del coquizador o al sistema de colección de desechos de mantenimiento.

El agua amarga del Acumulador de Asentamiento Blowdown se bombea al Tanque de Agua de Decoquización, o al agotador de agua amarga para tratamiento. Los vapores de hidrocarburos fluyen del Acumulador de Asentamiento de Blowdown al quemador [24].

4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

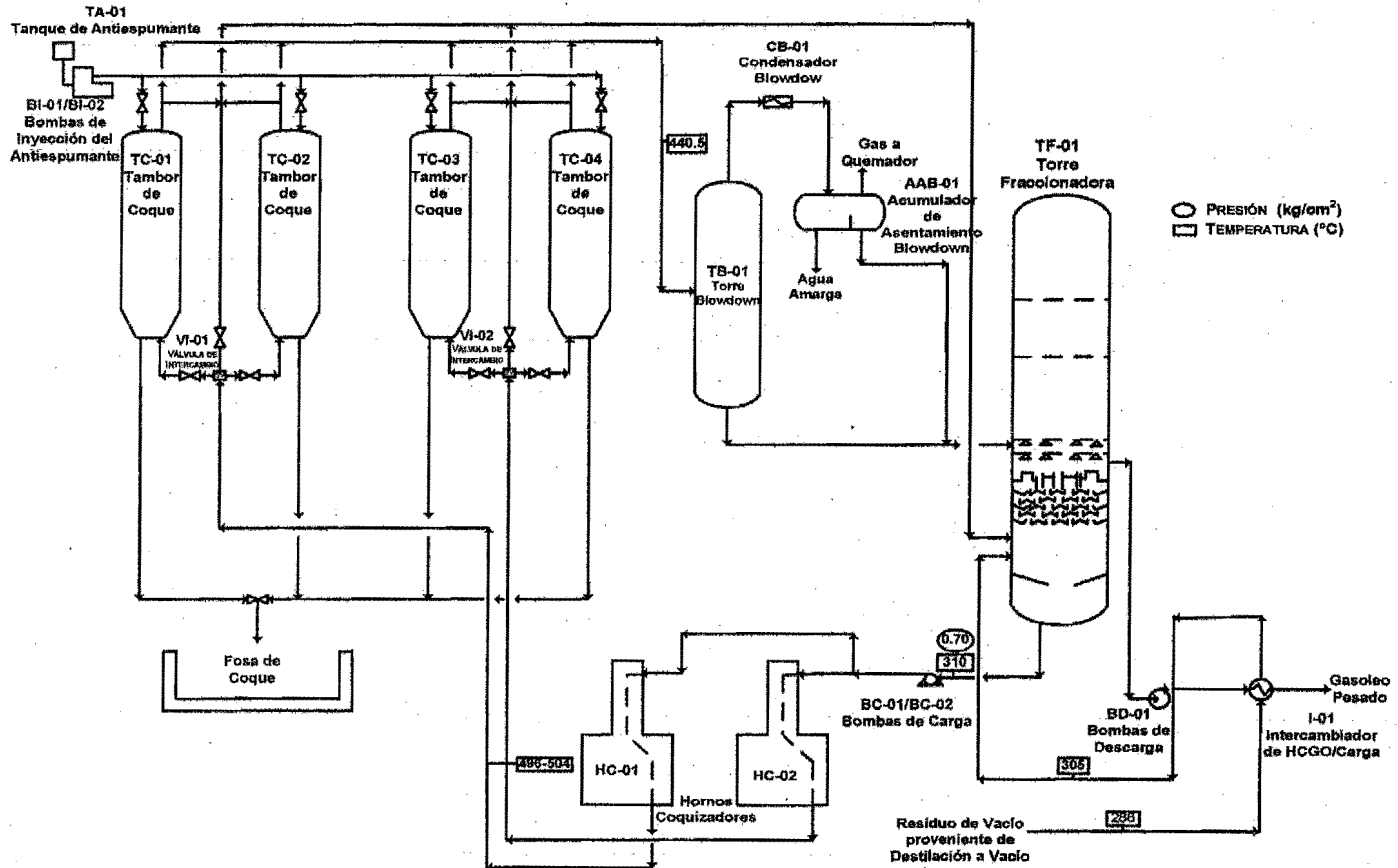


Diagrama 3. Coquización retardada.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

4.5.1.1.2 Sistema de manejo de coque.

El coque crudo que se corta de los tambores cae a la fosa de coque en donde se le elimina el agua mediante el laberinto de asentamiento de coque. Después de la remoción de agua, se recoge de la fosa de coque o de la pila de coque de emergencia mediante una grúa de canasta. La grúa lo transfiere a uno de los quebrantadores alimentadores para obtener el tamaño deseado antes de enviarlo a la cinta transportadora. El coque pasa primero a través de la tolva cribada para carga, que rechaza material de más de 18 pulgadas. El material de coque de tamaño excedido se devuelve a la fosa por gravedad. El material que pasa por la tolva cribada para carga se entrega al quebrantador de coque. El producto molido se entrega luego a la cinta transportadora de coque para su posterior almacenamiento.

4.5.1.1.3 Ciclo de decoquizado.

Se han colocado cuatro tambores de coque. Un tambor de cada par está en servicio de coquizado mientras que el otro tambor de cada par está en diferentes etapas de decoquización.

La duración del ciclo de operación es de 36 horas. Después de que un tambor ha estado en servicio de coquización por 18 horas, la alimentación se cambia al segundo tambor de la pareja, dejando 18 horas para la decoquización del primer tambor y para ponerlo nuevamente en servicio.

4.5.1.1.4 Materia prima en la coquización retardada.

Se someten a coquización los residuos macromoleculares de petróleo (residuos de vacío o también llamados, residuos reducidos); alquitranes, residuos de craqueo térmico, asfaltos y extractos provenientes de las instalaciones de producción de aceites, así como también, resinas de la pirolisis. Los índices principales de la calidad de la materia prima son:



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

- La composición química (contenido de resinas, de aceites asfáltenos y de azufre)
- La coquizabilidad (rendimiento del coque formado durante la coquización, relacionado con la composición de sustancias resino-asfaltenicas del coque).
- Contenido de impurezas mecánicas

Los residuos enviados para la coquización consta de hidrocarburos macromoleculares, de sustancias resino-asfaltenicas, de carbonos y carboides. La relación entre los componentes de la materia prima depende del origen del petróleo y las condiciones del proceso en el cual fue obtenido el residuo. Por el contenido de azufre la materia se clasifica en poco sulfurada y sulfurada, de la materia poco sulfurada se obtiene coque con la proporción de azufre no mayor que 1.5 %.

Sustancias resino-asfaltenicas, Estas sustancias no pertenecen a una clase determinada de compuestos orgánicos. Son las sustancias más macromoleculares heteroorgánicas del petróleo en cuya composición entran simultáneamente carbono, hidrogeno, oxigeno, azufre y con frecuencia, nitrógeno y metales. Su volatilidad no es grande, y debido a ello, durante la separación en fracciones por destilación del petróleo dichas sustancia se concentran, principalmente, en los productos de petróleo residuales.

Las sustancias resinosas son inestables térmica y químicamente, se oxidan con relativa facilidad, se condensan y, durante el calentamiento, se desintegran. Por regla general, las sustancias resinosas son neutras.

Por ahora, su separación en compuestos individuales es una tarea totalmente imposible de realizar. Esta es la razón de que su estudio se lleva a cabo por la línea de simplificación de su composición, es decir, de concentración y separación de fracciones mas estrechas que posee propiedades comunes.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

Por las características químicas, entre todas la masa de las resinas se puede separar solamente una cantidad insignificante de sustancias de carácter ácido, o sea, los llamados ácidos asfaltogenos. Por su aspecto exterior ésta son resinas oscuras y viscosas. Se disuelven en alcohol, benceno y cloroformo. Su densidad supera 1 g/cm^3 .

Como base para la clasificación de las sustancias resinosa neutras se ha tomado su comportamiento con respecto a diferentes disolventes. De acuerdo con este indicio se suelen distinguir los siguientes grupos: 1) resinas neutras solubles en gasolina ligera (éter de petróleo), pentano y hexano; 2) asfáltenos insolubles en éter de petróleo, pero que se disuelven en benceno caliente; 3) carbenos parcialmente solubles tan solo en piridina y sulfuro de carbono; 4) carboides que son sustancias prácticamente insolubles en cualquier sustancias.

La masa fundamental de todas las sustancias macromoleculares heterogéneas pertenece a resinas neutras. La cantidad de asfáltenos contenidos en los petróleos es mucho menor que la de resinas neutras. En cuanto a los carbenos y los carboides, estas sustancias se encuentran en pequeñísimas proporciones en petróleos crudos, siendo característicos para productos residuales de transformación termo catalítica de las fracciones del petróleo. El contenido total de sustancias resinosa-asfálténicas en diferentes petróleos oscila dentro de límites amplios: desde 1...2 hasta 40...45%. En la actualidad, en la extracción mundial del petróleo ha aumentado notablemente la proporción de los petróleos altamente resinosa.

Las resinas neutras se disuelven bien en gasolina ligera, en aceites de petróleo, así como en benceno, éter y en cloroformo. Las resinas separadas de los destilados del petróleo tienen consistencia líquida y semilíquida; en cambio, las resinas separadas de los alquitranes son sustancias casi sólidas, pero las cuales poseen considerable plasticidad (con la masa molecular desde 500 hasta



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

1200). Su densidad relativa es de 0,99 a 1,08. El contenido de heteroátomos (O, S, N) varía desde 3 hasta 12%.

Asfáltenos. Los asfáltenos son los compuestos heteroorganicos mas macromoleculares del petróleo. Por su aspecto exterior los asfáltenos son sustancias polvorientas de color pardo o negro. Su densidad relativa supera la unidad y la masa molecular es de cerca de 2000. La composición por elementos de los asfáltenos se diferencia de la de las resinas neutras por el menor contenido de hidrogeno (en 1 ò 2 %) y, en correspondencia, por el mayor contenido de carbono y de heteroátomos. Los asfáltenos se disuelven en benceno, sulfuro de carbono, cloroformo, tetracloruro de carbono, en hidrocarburos aromáticos macromoleculares y en resinas, pero no se disuelven en gasolina ligera, alcohol y éter etílico. En relación con el benceno, resinas, etc., los asfáltenos son coloides liófilos, y en relación con la gasolina ligera y el alcohol estos son liófobos. Esta es la razón de que se disuelven bien, hinchándose, en sustancias del primer grupo y se hacen precipitar a partir de las disoluciones por las sustancias del segundo grupo. De aquí se infiere que los asfáltenos se encuentran en los petróleos en forma de sistemas coloidales. Durante el calentamiento los asfáltenos se hacen mas blandos, pero no funden. A las temperaturas por encima de 300 °C forman coque y gas.

Resumiendo los datos que se tienen acerca de las sustancias resino-asfalténicas del petróleo se puede decir que tanto las resinas neutras, como los asfáltenos representan mezclas sumamente complejas de compuestos heteroatomicos macromoleculares. Estas sustancias se diferencian entre sí (y, a veces, muy considerablemente) por la masa molecular, la composición por elementos y por el grado de saturación. En la formula general (sin heteroátomos) C_nH_{2n-x} el valor de x en las resinas neutras varía dentro de los límites de 10 a 34, y para los asfáltenos puede llegar a los valores de 100 a 120.



4.0 MARCO TEORICO

CAPITULO 4.5 COQUIZACIÓN RETARDADA

4.5.1.1.5 Productos del proceso de coquización retardada (composición, propiedades y aplicaciones).

Gases. Por su composición son análogos a las fracciones del gas de craqueo térmico, sin embargo el primero contiene más hidrocarburos saturados como son:

- **Fracción de Etano.** Materia prima para pirolisis, agente refrigerante en las instalaciones de desparafinación en los aceites.
- **Fracción de Propano.** Materia prima para pirolisis, gas licuado para uso domestico, disolvente en el proceso de desasfaltización de los productos residuales.
- **Fracción de Isobutano.** Materia prima para la fabricación del caucho sintético (isoprenico y butílico), se utiliza en las instalaciones de alquilación.
- **Fracción de Butano.** Materia prima para la fabricación de caucho isoprenico, componente de gasolinas con alto índice de octanos.
- **Fracción de Pentano.** Materia prima para los procesos de isomerización y pirolisis.

Gasolina. Esta tiene una alta cantidad de hidrocarburos no saturados y de azufre, lo que dificulta su incorporación en las gasolinas comerciales sin previa refinación.

Gasoil. Se emplea como combustible para motores de compresión (diesel) y para la calefacción doméstica. El gasoil ligero es la fracción que hierve entre 230 y 300 °C y contiene hidrocarburos con cadenas carbonadas de entre 13 y 17 átomos de carbono. El gasoil pesado es la fracción que hierve entre 300 y 400 °C y contiene hidrocarburos de hasta 25 átomos de carbono.

En una refinería, el gasoil pasa directamente a los depósitos de almacenamiento, aunque en algunos casos es necesario eliminarle el azufre; en otras ocasiones, parte del gasoil más pesado pasa a la unidad de craqueo

catalítico, donde se descompone en gasolina y gas, productos con mayor demanda que el propio gasoil.

Coque. El coque de petróleo representa un producto sólido poroso de color gris negruzco a color negro con un brillo metálico, figura 23. Contiene fundamentalmente carbono, alrededor del 92%; casi el 8% restante es ceniza. La producción de coque diaria puede alcanzar las 3746 ton/día (en los 4 tambores en 36 hrs.)

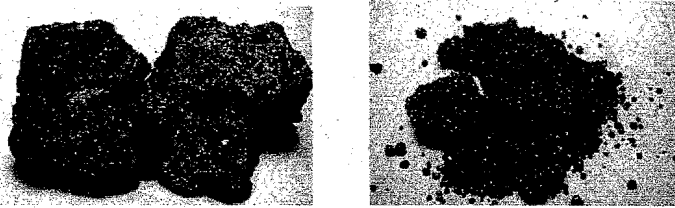


Figura 23. Coque tipo esponja

El coque de calidad combustible (aguja o esponja) se usa en la producción de cemento y en calderas de lecho fluidizado para la generación de vapor y electricidad. El poder calorífico del coque es muy elevado, el vanadio en el coque de petróleo no causa la corrosión en los tubos de calderas como lo hace el vanadio en el aceite combustible pesado, otras aplicaciones importantes son la obtención de la pasta anódica en la industria de aluminio y de electrodos grafitizados para la industria de fundición de aceros, así como la producción de sulfuro de carbono y de carburos de calcio y de silicio. Clases especiales de coque se aplican como material para la fabricación de aparatos químicos que se someten a explotación en las condiciones de acción de los medios agresivos.

La calidad de coque, en particular, tratándose de los índices como el contenido de azufre, de sustancias volátiles y de cenizas, depende de las propiedades de la materia prima que se somete a coquización.



5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Método para la evaluación de antiespumantes base-silicón.

Básicamente este método de laboratorio cubre las pruebas de evaluación, para antiespumantes base-silicón. Es un procedimiento general para la evaluación y selección de un antiespumante adecuado para el tratamiento de espuma que se presenta en los tambores de coquización en las plantas de coquización retardada.

Donde una muestra de la mezcla de residuo de vacío/coque se coloca en un equipo generador de espuma (espumometro), y mediante un flujo constante de nitrógeno y a una temperatura de 488 ± 1 °C se evalúan diversos antiespumantes base-silicón, de acuerdo a la disminución de la espuma generada en el equipo.

5.2 Hipótesis Experimental

Si, se desarrolla un equipo capaz de formar espuma a partir de residuos de vacío, entonces, se podrá evaluar las muestras de antiespumantes y determinar la eficacia de cada uno de ellos para inhibir la espuma generada a diferentes concentraciones de dosificación y determinar que muestra genera menor cantidad de residuos de silicio, con la finalidad de ser aplicados en el proceso de coquización retardada.

5.3 Material y Equipo.

5.3.1 Equipo.

Equipo generador de espuma (espumometro), horno de calentamiento, control de temperatura automático, indicador múltiple de temperatura, chaqueta con colchoneta de alta densidad, sensores de temperatura (termopares), recirculador de aceite con calentamiento, equipo tamizador con criba del No. 120, estufa, desecador, parrilla de calentamiento, escudo protector y un cronometro.



5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.3.2 Material.

Mallas metálicas circulares, Empaque tipo garlock, empaque de tela de asbesto, condensador de gases, mangueras de neopreno tramadas, vaso de precipitado de 250 mL, agitador de vidrio, embudo de vidrio modificado, neutralizador de gases o trampa para gases, elevadores mecánicos y soportes universales completos.

5.3.3 Compuestos

Antiespumantes base-silicón de 1200, 60000, 100000, 140000, 300000, 600000 y 1,000,000 cSt, residuo de vacío 100% maya, coque, gas nitrógeno y querosina.

5.3.4 Equipo de cómputo y software.

PC Centrino 1.6 GHz, 512 Mb RAM HD 40 Gbs, Editor de Texto: Microsoft Office Professional 2003, Editor de Diagramas: Microsoft Office Visio Professional 2003, Editor de Formulas: Fast Formula Painter ver. 2.1.

5.4 Desarrollo Experimental.

5.4.1 Instalación de equipo.

1. Colocar las dos mallas metálicas circulares dentro de la cámara de calentamiento del residuo de vacío antes de unir las dos partes que la conforman, estas difundirán el nitrógeno en el seno del residuo de vacío de forma homogénea, lo que generara mayor cantidad de espuma.
2. Colocar la cámara de calentamiento en el horno de calentamiento y cerrarlo mediante su seguro.
3. Colocar la chaqueta con colchoneta de alta densidad, alrededor del horno (esta chaqueta protege de las radiaciones que generan las altas temperaturas en el horno).



5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. Conectar el controlador automático de temperatura al horno.
5. Conectar la línea con flujo de nitrógeno a la cámara de calentamiento (Diagrama 4).
6. Conectar la válvula de desalojo del residuo de vacío en la parte superior de la cámara de calentamiento (Diagrama 4).
7. Introducir un sensor de temperatura en la parte superior de la cámara de calentamiento, este registrara la temperatura de la cámara de calentamiento
8. Conectar otro sensor de temperatura en la parte superior de la cámara de calentamiento, este registrara la temperatura interna de la cámara, donde se encuentra el residuo de vacío (el paso 7, junto con este, se realiza, para observar la diferencia de temperatura que se produce entre la parte interna y externa de la cámara de calentamiento).
9. Colocar un empaque tipo garlock entre la columna de vidrio y la cámara de calentamiento, previamente lubricado con pasta anti-ferrante, esto con el fin de eliminar la posible fuga del residuo de vacío al momento de realizar la prueba.
10. Colocar un empaque de tela de asbesto sobre la brida de vidrio de la columna, esto se realiza con el fin de amortiguar y no romperla con el sujetador al ser unida con la cámara de calentamiento.
11. Colocar el sujetador sobre el empaque de tela de asbesto y la brida de vidrio, e inmovilizar a presión la cámara de calentamiento del residuo con la columna de vidrio.
12. Adaptar las dos mangueras del recirculador a la olivas del condensador 1 de la columna de vidrio.
13. Acoplar las mangueras de neopreno sobre las olivas del condensador 2 de la columna, una de las cuales estará conectada por el otro extremo a la línea de flujo de aire del laboratorio y la otra al desfogue del mismo.



5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.4.2 Preparación de la muestra.

1. Pulverizar 200 g de coque y tamizarlo en malla No. 120 en el equipo tamizador.
2. Calentar muy lentamente en la parrilla de calentamiento el residuo de vacío hasta el punto de fluidez (80 a 100 oC).
3. Realizar una mezcla homogénea de 200 g, 80/20 % (p/p) de residuo de vacío/coque en el vasos de precipitado de 250 mL.
4. Calcular la dosificación de antiespumante en base a la cantidad real pesada de la mezcla residuo de vacío/coque.

5.4.3 Evaluación de antiespumantes.

1. Calentar lentamente la mezcla residuo de vacío/coque en la parrilla de calentamiento (de 80 a 100 oC)
2. Encender el controlador de temperatura automático y programarlo a una temperatura constante de 120 o C.
3. Encender y programar el equipo recirculador de aceite a una temperatura constante de 80 oC, esto con el fin de mantener una cierta temperatura en la columna y no crear un choque térmico por la elevada temperatura de la cámara de calentamiento que se encuentra unida a la columna, así como también mantener cierta temperatura de la espuma al ser generada en la columna.
4. Permitir el paso de nitrógeno hacia el sistema con un flujo mínimo y constante, esto generara mayor espumación al realizar la prueba.
5. Alcanzada la temperatura de control de 120 oC en la parte interna de la cámara de calentamiento, agregar mediante el embudo de vidrio modificado (previamente calentado a 100 oC en la estufa) la mezcla de residuo de vacío/coque hasta la marca inicial de la columna de vidrio. En este paso se debe tener cuidado de no manchar las paredes de la columna, ya que si esto ocurre no podrá observarse con detalle el fenómeno.



5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

6. Determinar la cantidad real agregada de mezcla residuo de vacío/coque agregada al espumometro. (por la diferencia entre la cantidad que se halla quedado en el vaso y en el embudo de vidrio).
7. Conectar el equipo de condensación de gases a la columna el cual a su vez estará acoplado al recolector de los mismos y a una trampa de gases como se muestra en el diagrama de operación (Esquema 1). Los vapores no condensables son lavados para su desactivación y algunos mas son enviados al sistema de venteo del laboratorio.
8. Se permite el flujo de aire de la línea del laboratorio en el condensador dos de la columna. Esto permite una mayor condensación de vapores, ya que disminuye la velocidad en la que fluyen los vapores generados hacia el condensador de gases, así como también permite el reflujos de algunos de estos vapores en la columna que son importantes en la generación de mayor cantidad de espuma.
9. Colocar un sensor de temperatura en el condensador uno de la columna, el cual registrara la temperatura del aceite recirculante.
10. Colocar un sensor de temperatura en la parte del domo de la columna.
11. Colocar el sistema de inyección en el sump de la columna.
12. Programar nuevamente el controlador de temperatura automático a una temperatura constante de 488 oC.
13. Colocar el escudo protector, esto para prevenir cualquier accidente y protegerse de la radiación calorífica que genera el equipo.
14. Registrar el inicio de la prueba y el progreso de la misma en periodos de 10 min.
15. Diluir la cantidad de antiespumante a la concentración calculada con la menor cantidad de querosina.
16. Alcanzada la temperatura interna de 488 ± 1 oC, dosificar el antiespumante.
17. Registrar la disminución de espuma en el momento de agregar el antiespumante en la hoja de registro, después de 10 minutos y estabilizado el sistema, registrar nuevamente el nivel de espuma.

5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

18. Calcular la cantidad de espuma inhibida por antiespumante.

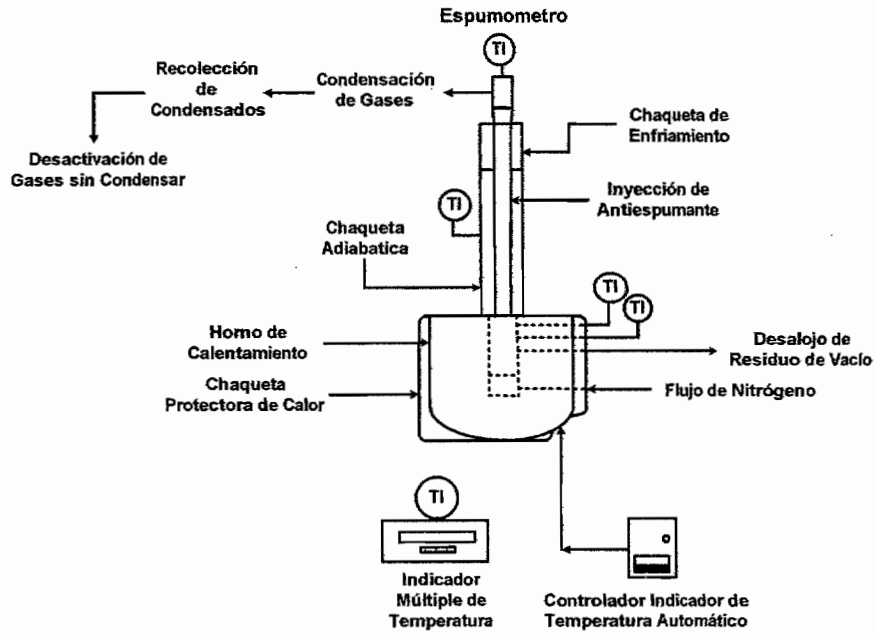


Diagrama 4. Diagrama de Operación del Espumometro



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1 Motivo del Estudio

Debido a la presencia del fenómeno de espumación que se exhibe en el proceso de coquización retardada, fue necesario un estudio que mostrara el funcionamiento de diversos antiespumantes base-silicón a nivel laboratorio, mediante el uso de un equipo generador de espuma (espumometro) Diagrama 3, con el cual nos permitiera observar la reducción de la espuma a un niveles considerables con el fin, de ser aplicados al proceso de coquización retardada, y así, evitar el efecto que provoca la espuma al rendimiento de gases y coque en los tambores de coque del proceso antes mencionado. Es por ello que se evaluaron seis diferentes tipos de antiespumantes base-silicón mostrados en la siguiente tabla.

Muestras de Antiespumante	Viscosidad de Antiespumante (cSt)	Componente activo
1	12,500	Polidimetilsiloxano
2	60,000	
3	140,000	
4	350,000	
5	600,000	
6	1,000,000	

Tabla 7. Muestras de antiespumantes.

El componente activo de los antiespumantes en estudio, es el polidimetilsiloxano, como podemos observar estos presentan diferentes viscosidades, lo que muestra que se trata del mismo componente pero con un tamaño molecular diferente, y por lo tanto masa molecular también diferente.

Antes de dirigirnos hacia los resultados y discusión, mencionaremos la importancia de ésta relación viscosidad-tamaño molecular de los antiespumantes (importante para este estudio), la cual básicamente se debe a que entre mayor peso molecular en la composición de estas sustancia, mayor será la fuerza intermolecular requerida para ejercer un desplazamiento, otra característica esencial para este tipo de macromoléculas sobre esta relación es



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

que, aun sin fluir, las moléculas pueden adoptar un número enorme de configuraciones, y como el flujo altera las moléculas (estirándolas o alineándolas), los cambios de configuración a su vez influyen en las propiedades de flujo. Cuando las concentraciones de polímeros son altas, las moléculas forman redes muy enmarañadas cuya configuración cambia con el tiempo y con las condiciones de flujo (entrecruzamiento dinámico), en esas condiciones, para poder separarse unas de otras las moléculas siguen trayectorias tortuosas, lo que produce una viscosidad grande y dependiente de la longitud del polímero y por ende del peso molecular.

Todas estas características le confieren al polidimetilsiloxano diversas propiedades fisicoquímicas muy importantes como son:

- Comportamiento líquido a inusuales pesos moleculares altos
- Insolubilidad en agua
- Resistencia al calor y degradación oxidativa
- Químicamente inerte
- Baja tensión superficial.
- Baja tensión interfacial con hidrocarburos
- Baja fuerza de cohesión

Por estas razones, se realizó el estudio del comportamiento de estas propiedades aplicadas como antiespumantes y enfocadas al proceso de coquización retardada.

Para las evaluaciones de los antiespumantes este trabajo fue dividido en tres estudios los cuales de forma general consistieron en lo siguiente:

Primer Estudio. Desarrollo de un sistema generador de espuma y pruebas de funcionalidad del equipo generador de espuma (espumometro).



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Segundo Estudio. Determinación de la cantidad de espuma inhibida por los antiespumantes, así como, de la cantidad generada de compuestos de silicio en los vapores de condensación por efecto de la estabilidad térmica de los antiespumantes.

Tercer Estudio. Evaluación a menores concentraciones de dosificación de la muestra de antiespumante con mayor cantidad de espuma inhibida y la menor cantidad generada de compuestos de silicio en los vapores de condensación a partir de las 6 muestras evaluadas en el estudio anterior.

6.2 Descripción de los Estudios.

6.2.1 Primer Estudio.

Para la evaluación de las muestras de antiespumante fue necesario el desarrollo de un equipo formador de espuma para residuos de vacío (espumometro), este equipo debía crear la suficiente espuma a la temperaturas que se generan en los tambores de coquización del proceso de coquización retardada (496-504 °C), también fue necesario un estudio previo y desarrollo de un "sistema estándar", (entendiéndose como "sistema estándar" a la carga utilizada de residuo reducido o mezcla residuo reducido/coque) adecuado para la formación considerable de espuma en el espumometro.

Esto último se debe a que en los serpentines de los hornos del proceso de coquización retardada (Diagrama 3), son generadas pequeñas cantidades de coque, es decir, dentro de los serpentines de los hornos comienza a coquizarse mínimas cantidades del residuo de vacío, formando pequeños fragmentos de coque, los cuales son arrastrados por el residuo reducido hacia los tambores de coquización formándose una mezcla entre el residuo de vacío y el coque (este último en mucho menor proporción), esta mezcla posteriormente se coquiza totalmente dentro de los tambores, es decir, se transforma completamente en coque y gas. Estos fragmentos de coque junto con el

6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

residuo de vacío en la mezcla influyen en la formación considerable de espuma en los tambores de coquización. Debido a ello este estudio nos permite observar el efecto que generan las pequeñas cantidades de coque dentro del residuo de vacío en la mezcla sobre la espuma formada en el espumometro, con todo ello se pretende formar el entorno necesario para simular las condiciones en que se trabaja en los tambores de coquización y así poder trasladar estas condiciones al trabajo de laboratorio.

Por lo anterior se realizaron mezclas del residuo de vacío con coque pulverizado (Diagrama 5), este último fue molido para dar un tamaño estándar, Así, fue observada la espuma generada por las mezclas residuo de vacío/coque, los resultados se muestran en la tabla 8.

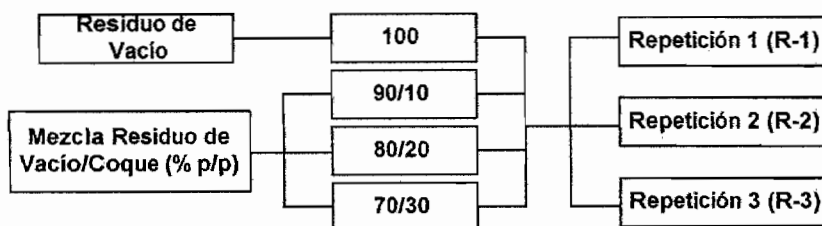


Diagrama 5. Evaluación de sistemas, para obtener el mejor sistema generador de espuma.

Características de la evaluación	Residuo de vacío			Mezcla residuo de vacío/coque (90/10 % p/p)		
	R-1	R-2	R-3	R-1	R-2	R-3
Nivel de espuma a temperatura interna del sistema (cm)	14.3	14.5	14.1	15.7	15.2	15.5
Cantidad de espuma generada (cm ³)	72.46	73.47	71.44	79.55	77.02	78.54
Cantidad de espuma promedio (cm ³)	72.46			78.37		

Cantidad de mezcla residuo vacío/coque utilizada; 171 ± 1.5 g
 Temperatura interna del sistema al realizar la prueba; 488 ± 1 °C

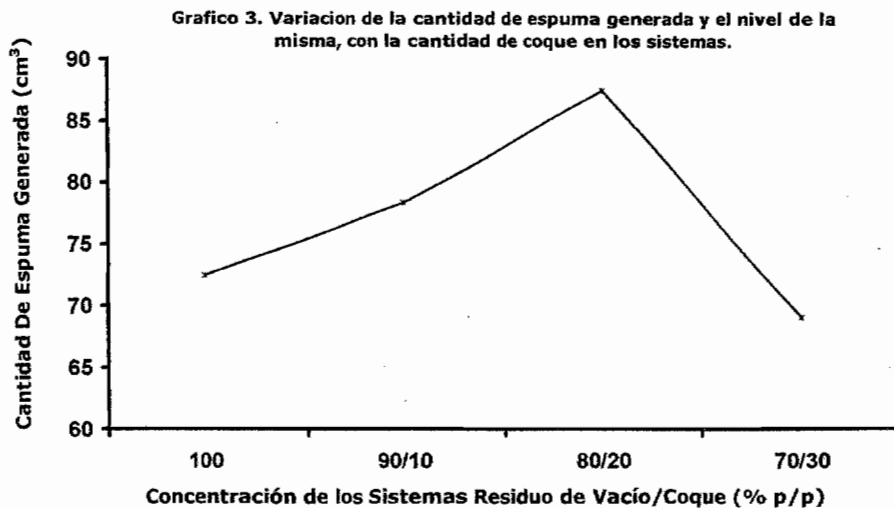
Tabla 8. Resultados de la variación de la cantidad de espuma generada al agregar coque al residuo de vacío.

6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Características de la evaluación	Mezcla residuo de vacío/coque					
	(80/20 % p/p)			(70/30 % p/p)		
	R-1	R-2	R-3	R-1	R-2	R-3
Nivel de espuma a temperatura interna del sistema (cm)	17.0	17.5	17.3	13.6	13.9	13.4
Cantidad de espuma generada (cm ³)	86.14	88.67	87.66	68.91	70.43	67.89
Cantidad de espuma promedio (cm ³)	87.49			69.08		

Cantidad de mezcla residuo vacío/coque utilizada; 171 ± 1.5 g
 Temperatura interna del sistema al realizar la prueba; 488 ± 1 °C

Tabla 8. Continuación, resultados de la variación de la cantidad de espuma generada al agregar coque al residuo de vacío.



Sistema residuo de vacío/coque (% p/p)	Cantidad de espuma generada (cm ³)
100	72.46
90/10	78.37
80/20	87.50
70/30	69.08

Tabla 9. Valores de la cantidad de espuma generada por las diversas mezclas de residuo de vacío con coque.



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Básicamente el estudio muestra que aun cuando no es agregado el coque en el residuo de vacío, se genera un nivel considerable de espuma en el espumometro, sin embargo, al ir agregando mayores cantidades de coque sobre el residuo de vacío se genera un incremento en la cantidad de espuma hasta llegar a un limite, donde por efecto del excesivo contenido de coque en la mezcla la espuma disminuye, lo anterior se debe a que en la mezcla se crea una viscosidad alta en comparación a la viscosidad del residuo solo por lo que es mas complicado la formación de burbujas de espuma en el sistema (Grafico 3, tabla 9).

Para poder entender este estudio es necesario explicar inicialmente la formación de la espuma dentro del equipo, la cual se genera originalmente por el calentamiento del residuo de vacío, así como por la presencia de vapores y de surfactantes naturales en el residuo como son asfáltenos, resinas, alquitranes y en general compuestos macromoleculares, los cuales por su naturaleza difunden y se adsorben sobre la superficie (interfase vapor-liquido), formando una monocapa de surfactantes esto produce un descenso en la tensión superficial del liquido, este descenso de la tensión superficial favorece la deformación y la ruptura de la interfase vapor-liquido provocando una inestabilidad entre estas dos interfases, aunado a todo esto, la inyección de un gas inerte (nitrógeno) sobre el residuo de vacío incrementa la formación de la espuma. La cual es estabilizada por las propiedades intrínsecas del residuo como son su alta viscosidad, que retarda cada movimiento de las burbujas de espuma y por ende no puedan romperse las paredes de la burbuja tan fácilmente, la alta viscosidad de la superficie del mismo modo retarda el drene y deformaciones de la superficie que hacen estallar la burbuja de espuma.

Otro factor es la existencia del efecto Marangoni, así como repulsión de los agentes surfactantes en la interfases mediante mecanismos electroestáticos, estéricos y entropico, esto ultimo se debe al tamaño tan grande de los surfactantes (estos efectos estabilizadores dan elasticidad a la lamela que evita

6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

que ésta alcance un grosor crítico que sería crucial para su fractura), y la reducción de difusión de gas entre burbujas, que retrasan el colapso por el cambio de tamaño de la burbuja retardando las tensiones mecánicas consecuente en estos cambios, todo lo anterior es la explicación de la formación de la espuma y estabilidad de la misma al ser utilizado el residuo de vacío completamente solo en el equipo sin mezclarse aun con el coque.

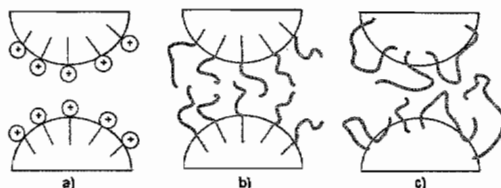


Figura 24. a) Repulsión Electroestática. En presencia de surfactantes iónicos, por ejemplo partículas apolares, la adsorción del surfactante se produce por la cola lipofílica, quedando el grupo polar del surfactante hacia el componente polar. Las cargas eléctricas asociadas con el grupo polar están por lo tanto fijadas en la interfase, mientras que los contraiones se encuentran en la fase agua, distribuidos en lo que se llama la capa difusa de la doble capa eléctrica.

El resultado de esta situación es la formación de un potencial que decrece exponencialmente con la distancia con un "período". Por lo tanto la repulsión electrostática producida por el solapamiento de los potenciales de dos interfaces se vuelve significativa a tales distancias, lo que es a veces suficientemente "lejos" para impedir que las fuerzas atractivas dominen la situación.

b) Repulsión Esterica. Esta se encuentra asociada con la idea de volumen de espacio. En tal caso el grupo hidrofílico puede ser muy largo, como consecuencia los "brazos" de las moléculas adsorbidas en las dos interfaces vecinas empiezan a interactuar ("a tocarse") a distancia, no permitiendo por ser demasiado grande esta distancia que las fuerzas atractivas dominen.

c) Repulsión Entrópica. Se presenta cuando macromoléculas, por ejemplo polímeros bloques de óxido de etileno y óxido de propileno u otro polímero están "amarrados" en la interfase por uno o varios puntos donde están los grupos que tiene afinidad para la otra fase. Si bien es cierto que el tiempo de relajación de un surfactante en la interfase es muy corto, no es lo mismo para un polímero que está adsorbido en varios puntos. En consecuencia un polímero adsorbido es mucho más estable en la interfase que una molécula de surfactante común y corriente. Al acercarse las dos interfaces el polímero está "aplastado" y dos fenómenos se producen: de un lado una mayor organización de la cadena polimérica que pierde grados de libertad y de otro lado una desolvatación de estas cadenas. Ambos fenómenos resultan en un mayor orden de donde el nombre repulsión entrópica o a veces repulsión osmótica.

Sin embargo, el efecto que tiene el coque mezclado con el residuo de vacío sobre la formación de espuma y su estabilidad en el equipo, es aun mas complejo de interpretar ya que involucra la existencia de tres diferentes



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

superficies y sus respectivas interacciones (interfases liquido-vapor, liquido-sólido y sólido-vapor), no obstante, una manera aparente y simplificada de poder interpretar estas interacciones y sus efectos sobre la formación de la espuma son que inicialmente entre mas contenido de componentes tenga un sistema aumenta la probabilidad de que se genere algún fenómeno superficial, en este caso la espuma.

Bebido a la naturaleza similar de los surfactantes contenidos en el residuo y el coque, este ultimo puede inducir a los surfactantes a adsorberse mas rápidamente sobre la superficie (interfase vapor-liquido), ya que los surfactantes contienen grupos no polares en sus estructuras y el coque podría determina la orientación de estos grupos en la superficie, por ende la adsorción de los surfactantes incrementa, lo que permite la inestabilidad del sistema, y así, un incremento en la generación de espuma, en cuanto a la estabilidad de la espuma ya formada es muy similar a lo explicado anteriormente, ya que al ir aumentando la viscosidad del sistema se retarda el efecto de drene y deformaciones en la estructura de la burbuja lo que permitiría el rompimiento de la burbuja, sin embargo, existe un limite en el cual al agregar una cantidad excesiva de coque en el sistema la cantidad de espuma disminuye, una posible explicación es que, aparentemente existe una competición entre el residuo de vacío y el coque por la superficie (interfase vapor-liquido), lo que involucra un descenso del vapor generado por el residuo de vacío, debido a esto las interacciones interfaciales las protagonizan el coque y el residuo y en una menor cantidad el vapor, por lo que la tensión superficial es mucho mayor en este sistema en comparación con la baja tensión superficial que se genera por las interacciones superficiales vapor-liquido (recordando que el descenso de la tensión superficial favorece la formación del sistema disperso, en este caso la espuma), aunado a esto se encuentran las características que adquiere el sistema ya que incrementa enormemente la viscosidad del mismo lo que implica que la fuerza para poder formar una burbuja de espuma es mayor, a pesar de la temperatura que se suministra al sistema, es por todo esto que se



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

especula que la cantidad de espuma disminuye notablemente al incrementar la cantidad de coque en el sistema.

Por lo anterior en este estudio se observo que el mejor sistema para las evaluaciones de antiespumantes fue la mezcla residuo de vacío/coque, 80/20 (% p/p), dada la mayor cantidad de espuma que genero en el espumometro por efecto de la cantidad de coque contenida en la mezcla (Grafico 3 y Tabla 9). Es por ello que este sistema fue utilizado para evaluar todas y cada una de las muestras de antiespumantes.

Cabe mencionar que en el transcurso final de las pruebas la mezcla residuo de vacío/coque es transformada en coque y gases en el espumometro tal y como ocurre en los tambores de coquización en el proceso de coquización retardada y todo el coque formado durante esta serie de pruebas fue recolectado para realizar las mezclas posteriores con el residuo de vacío para las evaluaciones de las muestras de antiespumantes en los estudios 2 y 3, ya que no fue posible utilizar coque de planta (coque extraído directamente de los tambores de coquización, como en el caso del residuo de vacío que este si fue extraído de las líneas que alimentan al proceso de coquización), debido a que este contiene silicio dentro de su composición por efecto del antiespumante inyectado en los tambores de coquización para el control de la espuma, lo anterior podría haber afectado al estudio posterior, donde se evaluó la cantidad de silicio arrastrado por los gases de condensación en el espumometro por efecto de la inyección de las muestras de antiespumantes.

En cuanto a la funcionalidad del equipo generador de espuma se observo por lo citado anteriormente que el espumometro trabaja produciendo de forma adecuada la espuma al utilizar las mezclas residuo de vacío/coque bajo las condiciones impuestas de temperatura y de flujo constante del gas nitrógeno, es decir bajo este primer estudio el equipo mostró un funcionamiento optimo con el fin de generar la espuma necesaria para llevar acabo el siguiente estudio.

6.2.2 Segundo Estudio

Seleccionado el mejor sistema generador de espuma se prosiguió a la evaluación de los antiespumante, cabe señalar que las muestras seleccionadas han sido durante mucho tiempo los silicones de uso común aplicados como antiespumantes en el proceso de coquización retardada, aun cuando una de las muestras (muestra 1) ha sido descontinuada en su utilización por su baja eficiencia en los procesos de coquización retardada era importante observar el desempeño del equipo con cada una de estas muestras.

Cada una de las muestras fue evaluada con la mezcla residuo de vacío/coque (80/20 % p/p) bajo las mismas características con que se hicieron las pruebas para determinar la mezcla estándar (residuo de vacío/coque), con sus dos respectivas repeticiones como se muestra en el Diagrama 6.

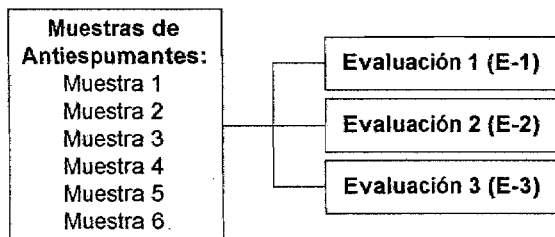


Diagrama 6. Evaluación de las muestras de antiespumantes

Para este segundo estudio de las evaluaciones de las muestras de antiespumantes fue dividida en dos secciones mas, las cuales consisten en lo siguiente:

Sección I. Determinar la cantidad de espuma abatida por cada una de las muestras de antiespumantes.

Sección II. Determinar la cantidad de silicio arrastrado por los gases por efecto de la estabilidad térmica de los antiespumantes.



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Bajo las siguientes características:

- Dado un tiempo de estabilización de la espuma (tiempo en el que la cantidad de espuma se mantiene invariable, 10 minutos) al agregar el antiespumante.
- Bajo una cantidad de dosificación constante (40 ppm).

6.2.2.1 Resultado de la Sección I

Los resultados de la primera sección de estudio se muestran en la tabla 10. Es importante señalar que la cantidad de antiespumante agregada a este primer estudio fue de 40 ppm, esta concentración fue elegida, debido a que es la cantidad de dosificación que actualmente se adiciona en una de las plantas de coquización retardada en nuestro país (Planta de Coquización Retardada de Ciudad Madero Tamaulipas), aun cuando en la literatura se encuentran dosificaciones para este proceso de entre 2 a 20 ppm, también se menciona anteriormente que la dosificación depende de las características del proceso y de la materia prima, y ya que en nuestro país estas características difiere a las otros países, y debido a que este trabajo pretende de alguna manera auxiliar al proceder en la utilización de estos agentes para controlar la espuma en el proceso de coquización retardada en nuestro país fue que se tomo como referencia dicha cantidad.



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características de la evaluación	Muestras								
	1			2			3		
	E-1	E-2	E-3	E-1	E-2	E-3	E-1	E-2	E-3
Nivel de espuma a temperatura interna del sistema (cm)	16.9	17.4	17.2	17.1	17.4	16.8	17.5	17.4	17.2
Nivel de espuma al agregar antiespumante (cm)	16.6	17.3	17.0	13.9	14.1	13.7	12.5	12.3	11.8
Tiempo de estabilización de la espuma por el antiespumante (min.)	10			10			10		
Nivel de espuma de estabilización final (cm)	16.8	17.3	17.2	15	15.2	14.9	13.4	13.5	13.3
Cantidad de espuma inhibida (cm ³)	0.50	0.50	0	10.64	11.14	9.62	20.77	19.76	19.76
Promedio de la cantidad de espuma inhibida (cm ³)	0.33			10.47			20.1		
Porcentaje promedio de la cantidad abatida de espuma (%)	0.38			12.07			22.83		

Características de la evaluación	Muestras								
	4			5			6		
	E-1	E-2	E-3	E-1	E-2	E-3	E-1	E-2	E-3
Nivel de espuma a temperatura interna del sistema (cm)	17.4	17.7	17.1	17.3	17.1	17.1	17.5	17.6	17.1
Nivel de espuma al agregar antiespumante (cm)	10.3	10.6	10.4	8.2	8.4	8.2	4.1	4.3	4.7
Tiempo de estabilización de la espuma por el antiespumante (min.)	15			18			25		
Nivel de espuma de estabilización final (cm)	11.4	11.6	11.1	9.6	9.3	9.5	6.7	6.7	6.8
Cantidad de espuma inhibida (cm ³)	30.40	30.91	30.40	39.01	39.52	38.51	54.72	55.23	52.20
Promedio de la cantidad de espuma inhibida (cm ³)	30.57			39.01			54.04		
Porcentaje promedio de la cantidad abatida de espuma (%)	34.67			44.85			61.29		
Cantidad de mezcla residuo vacío/coque utilizada; 171 ± 1.5 g									
Temperatura interna del sistema al realizar la prueba; 488 ± 1 °C									

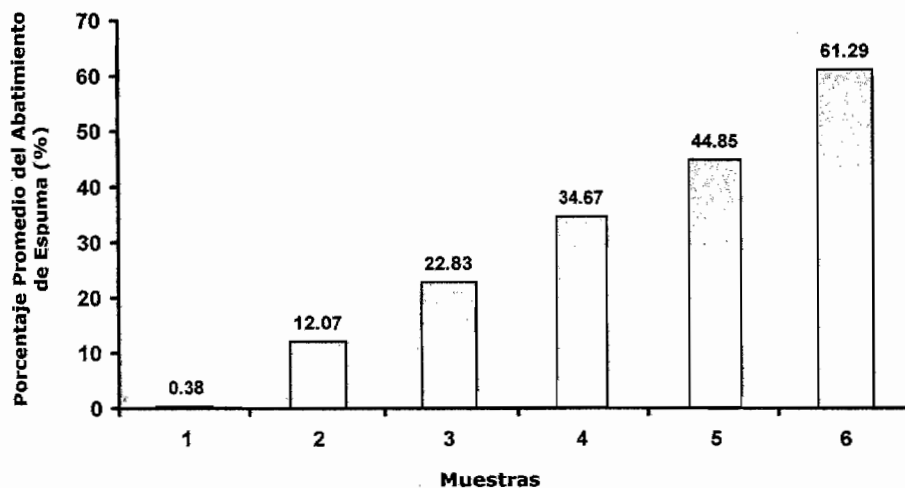
Tabla 10. Resultados de la evaluación de las 6 muestras de antiespumantes.

6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

También es preciso mencionar que el tiempo de estabilización de la espuma por efecto del antiespumante es el tiempo promedio de las evaluaciones y sus repeticiones, ya que en el caso de las muestras 4, 5 y 6 varía significativamente (15, 18 y 25 minutos respectivamente).

La primera sección del segundo estudio muestra principalmente que conforme se utilizan antiespumantes de altas viscosidades, la eficiencia del antiespumante sobre el abatimiento de espuma incrementa de manera proporcional, esto puede observarse en el grafico 4, donde se muestra la tendencia lineal que tiene la cantidad de espuma inhibida por antiespumantes de altas viscosidad, observándose que la muestra 6 es la que mayor cantidad de espuma elimina siendo mas del 60 % de espuma total destruida (Grafico 4 y Tabla 10).

Grafico 4. Porcentaje de espuma inhibida por cada muestra.





6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Muestra	Viscosidad (cSt)	Cantidad dosificada (ppm)	Porcentaje promedio de abatimiento de espuma (%)
1	12,500	40	0.38
2	60,000		12.07
3	140,000		22.83
4	350,000		34.67
5	600,000		44.85
6	1,000,000		61.29

Tabla 11. Variación del porcentaje de abatimiento de espuma total en las 6 diferentes muestras.

Otra observación importante es la cantidad de espuma que se elimina al momento de agregar el antiespumante, ya que los antiespumantes con altas viscosidades muestran una disminución instantánea de espuma bastante significativa al ser inyectados, de la misma forma pudo observarse que el tiempo en que se mantiene estable la cantidad de espuma (tiempo de estabilización) al estar presente el antiespumante en la mezcla se incrementa a partir del antiespumante con viscosidad de 350,000 cSt (muestra 3) como se observa en la Tabla 10, siendo la muestra 6 (1,000, 000 cSt de viscosidad) la que mas tiempo mantiene en un nivel estable a la espuma.

Básicamente todas las características observadas durante la primera sección de estudio son consecuencia de las propiedades tan particulares del componente de los antiespumantes (polidimetilsiloxano) anteriormente mencionadas, ya que este componente actúa sobre la espuma inicialmente por ser insoluble en el medio en el que se encuentra, esto le permite adsorberse sobre la superficie y debido a su baja coherencia le permite distribuirse por toda la misma actuando sobre la espuma ya formada de manera instantánea al no permitir la interacción entre las fases liquido-vapor que es una de las causa por las cuales se genera la espuma.

Debido a que son numerosos factores los que permiten la formación de espuma (alta temperatura, difusión del gas nitrógeno, sistema multicomponente, etc.) y la suma de todos ellos incrementa aun mas la

6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

posibilidad de su formación y estabilidad en el espumometro, el antiespumante actúa en primera instancia como un deformador de espuma al ser esta formada en el proceso. Ya que actúan directamente sobre la estructura de la burbuja de espuma ya formada, difundiendo entre las lamelas de la burbuja, formando una doble película, que interfiere con los efectos estéricos, entropicos y electroestáticos que estabilizan la espuma, es decir el antiespumante al entrar al sistema se mezcla con los surfactantes sustrayéndolos de la interfase de la burbuja de espuma y es así como no permite la restauración de la burbuja por el llamado efecto Marangoni, al interferir con los efectos antes mencionados permite la unión mas estrecha de las burbujas proporcionando que las presiones del gas dentro de las mismas las hagan difundir y/o estallar, esto puede visualizarse en la siguiente figura 25.

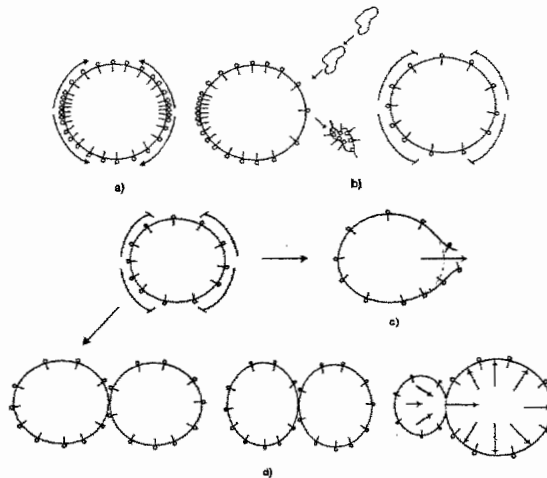


Figura 25. a) Desplazamiento o movimiento de los surfactantes que se realiza desde el lugar donde la tensión es baja (mucho adsorción) hasta la zona donde la tensión es alta (poca adsorción), Efecto Marangoni. Este mecanismo se opone al adelgazamiento de una película y resulta en un cierto tipo de elasticidad que es fundamental en la estabilización de las espumas. b) al introducir el antiespumante, este interfiere con el desplazamiento de los surfactantes al mezclarse con estos, y así, es detenida la restauración de la burbuja. c) lo que permite el adelgazamiento de la lamela de la burbuja de espuma y una perforación de la misma, lográndose la difusión del gas, y/o



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

d) el antiespumante puede interferir con los efectos estericos, entropicos y electroestáticos, permitiendo la interacción mas estrecha entre burbujas de espuma, logrando su unión y la difusión de gas de una de ellas hacia la otra, logrando así, su rompimiento por la presión ejercida del gas.

Posteriormente el antiespumante actúan como un inhibidor de espuma conforme avanza el proceso ya que desplaza continuamente a los surfactantes naturales de la mezcla residuo/coque de la interfase gas-liquido que permiten la formación y estabilidad de la espuma, es decir el antiespumante actúa al no permitir la formación de la misma a consecuencia del desplazamiento constante de los surfactantes en la interfase gas-liquido y no permitiendo la interacción entre estas dos fases.

Este efecto se observa durante periodos mas largos cuando el antiespumante es de una alta viscosidad (alto peso molecular), como en el caso de las muestras 4, 5 y 6 donde el tiempo de estabilización de espuma se incrementa considerablemente (15, 18 y 20 minutos respectivamente, ya que debido a la estabilidad térmica de estos antiespumantes, que se incrementa a viscosidades altas, les permite un mayor tiempo de permanencia en el sistema y por lo tanto una mayor interacción con los surfactantes en las burbujas de la espuma, logrando así un mayor cantidad de espuma destruida.

La estabilidad térmica del antiespumante es una de las características mas importante para poder ser utilizado como inhibidores de espuma ya que como se menciono anteriormente permite una mayor interacción con la espuma por destruir, sin embargo, existe otra razón fundamental por lo que esta característica es tan importante y es debido a la formación de algunos compuestos indeseables durante las pruebas como son los compuestos de silicio por lo que se llevo acabo la segunda sección del segundo estudio, que a continuación se detalla.



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

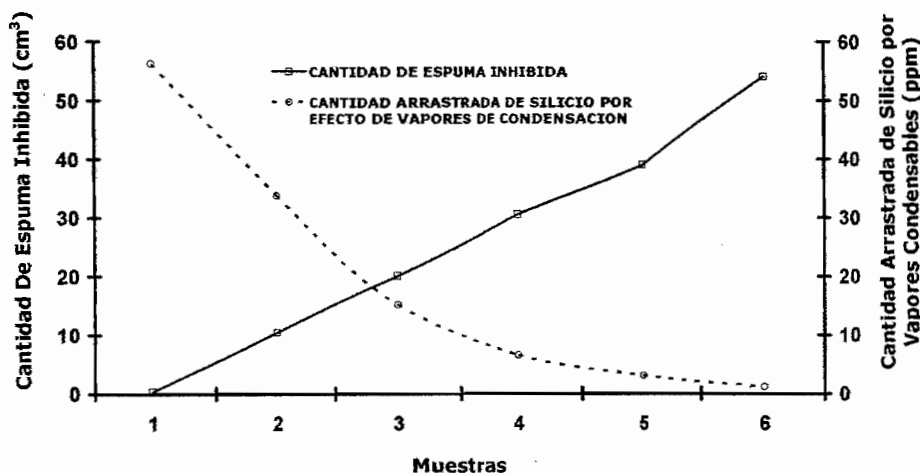
6.2.2.2 Resultado de la Sección II

Dada la importancia de los subproductos (compuestos de silicio) que se generan por parte del antiespumante por efecto de su nueva conformación molecular en los tambores de coquización por efecto de la temperatura, y ya que la concentración de dichos subproductos durante el proceso, no debe rebasar el límite permisible (5 ppm) dado el efecto adverso en posteriores secciones del mismo, fue importante observar que muestra generaba menor cantidad de estos compuestos, se observó que la cantidad de silicio arrastrado por efecto de la degradación del antiespumante disminuye de manera significativa al utilizar antiespumantes de mayor peso molecular (Tabla 12). Los resultados en la tabla 12 muestran de la misma forma que los antiespumantes con altas viscosidades desprenden menor cantidad de silicio en los vapores de condensación, siendo las muestras 5 y 6 las que menor cantidad de estos compuestos generan y que entran dentro del límite permisible, lo anterior se debe a que los antiespumantes actúan sobre la espuma destruyéndola e inhibiéndola, conforme avanza el proceso y debido a la temperatura que se genera en el espumómetro, los antiespumantes sufren una reestructuración fisicoquímica, la cual se puede visualizar como una especie de partición en la larga molécula del antiespumante al interactuar consecutivamente con las burbujas de espuma para su inhibición, cuando la larga molécula de antiespumante es dividida en varias secciones se llega a un punto donde la molécula es tan pequeña, que esta ya no puede actuar sobre las burbujas de espuma, es así, cuando las pequeñas moléculas de antiespumantes se vuelven volátiles y se desprenden hacia los vapores de condensación, es decir, estas pequeñas moléculas son arrastradas por los gases generados en el espumómetro, debido a que las cadenas de los antiespumantes de viscosidades altas (pesos moleculares elevados) son mucho más largas por ejemplo en las muestras 4, 5 y 6, estas tardan para sufrir la reestructuración y/o división molecular (mayor estabilidad térmica), y pueden actuar por mayor tiempo sobre las burbujas de espuma, se observa lo

6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

contrario con los antiespumantes de viscosidades bajas (pesos moleculares menores) donde la reestructuración de las moléculas ocurre de la misma forma, pero debido a que las cadenas son mucho más cortas, esta partición es mucho más rápida, y se llega a un límite en el cual las pequeñas moléculas divididas ya no pueden actuar sobre la espuma y son arrastradas por los vapores de condensación.

Grafico 5. Relación viscosidad de antiespumantes vs inhibición de espuma y arrastre de silicio.



Muestra	Viscosidad (cSt)	Cantidad dosificada (ppm)	Cantidad promedio de espuma abatida (cm ³)	Cantidad de silicio arrastrado por vapores de condensación (ppm)
1	12,500	40	0.33	56.2
2	60,000		10.47	33.8
3	140,000		20.10	15.2
4	350,000		30.57	6.61
5	600,000		39.01	3.1
6	1,000,000		54.04	1.2

Tabla 12. Variación de la cantidad de espuma inhibida y silicio arrastrado por vapores condensables en las diferentes muestras.



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reestructuración puede observarse en todas las muestras, sin embargo, las primeras tres muestras con pesos moleculares menores (viscosidad menor) son removidas rápidamente en los vapores de condensación ya que la partición de sus moléculas es mas rápida durante el proceso debido básicamente a su estabilidad térmica (donde su punto de inflamación es de 315 °C para las tres primeras muestras, tabla 5), que varia significativamente en comparación a los antiespumantes de altos pesos moleculares (viscosidades altas) donde estos por tener una estabilidad térmica mayor (punto de inflamación; 321 °C, tabla 5) su rompimiento en el sistema es mas lento, generando menores cantidades de compuestos de silicio.

6.2.3 Tercer Estudio

Debido a que la muestra 6 reunió las características; de mayor inhibición de la espuma y menor cantidad generada de compuestos de silicio en los vapores condensados (Tabla 12), se llevo a cabo el tercer y ultimo estudio que consistió en lo siguiente:

1. Observar la cantidad de espuma inhibida a concentraciones de dosificación menores a la establecida (20, 25, 30 y 35 ppm), de la muestra 6.
2. Determinar la cantidad de silicio arrastrado por los gases de condensación para cada una de las diferentes concentraciones de dosificación del antiespumante.

Y bajo las siguientes características:

- Dado un tiempo de estabilización de la espuma mayor al del estudio anterior (20 minutos)

Los resultados mostraron una alta inhibición de espuma bajo largos periodos de tiempo (tabla 13).



6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Incluso la cantidad de espuma inhibida a la concentración de 20 ppm es mayor al 40 % del total (Grafico 6), superando inclusive a las 5 muestras evaluadas anteriormente, donde la dosificación era el doble de dicha cantidad (Grafico 4), también se puede observar que a las concentraciones de 30 y 35 ppm destruye el 50 % de la cantidad total de espuma, otra característica importante es la cantidad de espuma inhibida inmediatamente de ser inyectado el antiespumante al sistema ya que la cantidad es considerable, también puede observarse que las perturbaciones durante la inhibición de la espuma es mínima, es decir que aun a bajas concentraciones de dosificación del antiespumante este mantiene estable a la espuma, básicamente todo lo anterior se deben a que la muestra 6 tiene una alto peso molecular (alta viscosidad) lo que le permite tener una muy lenta degradación térmica y por lo tanto un largo periodo de permanencia en el espumometro para poder inhibir una amplia cantidad de espuma, resultando lo anterior también en una baja cantidad de compuestos de silicio arrastrados por los vapores condensables (Tabla 14).

Características de la evaluación	Dosificación de antiespumante (ppm)					
	20			25		
	E-1	E-2	E-3	E-1	E-2	E-3
Nivel de espuma a temperatura interna del sistema (cm)	17.1	17.4	17.7	17.6	17.1	17.3
Nivel de espuma al agregar antiespumante (cm)	7.6	7.9	8.1	6.9	7.2	6.8
Tiempo de estabilización de la espuma por el antiespumante (min.)	20					
Nivel de espuma de estabilización final (cm)	9.4	9.5	9.8	8.6	8.8	8.5
Cantidad de espuma inhibida (cm ³)	39.01	40.03	40.03	45.60	42.05	44.60
Promedio de la cantidad de espuma inhibida (cm ³)	39.70			44.08		
Porcentaje de abatimiento de espuma (%)	45.02			49.41		

Cantidad de mezcla residuo vacío/coque utilizada; 171 ± 1.5 g
Temperatura interna del sistema al realizar la prueba; 488 ± 1 °C

Tabla 13. Resultados de la evaluación de la muestra 6 a diferentes concentraciones de dosificación.



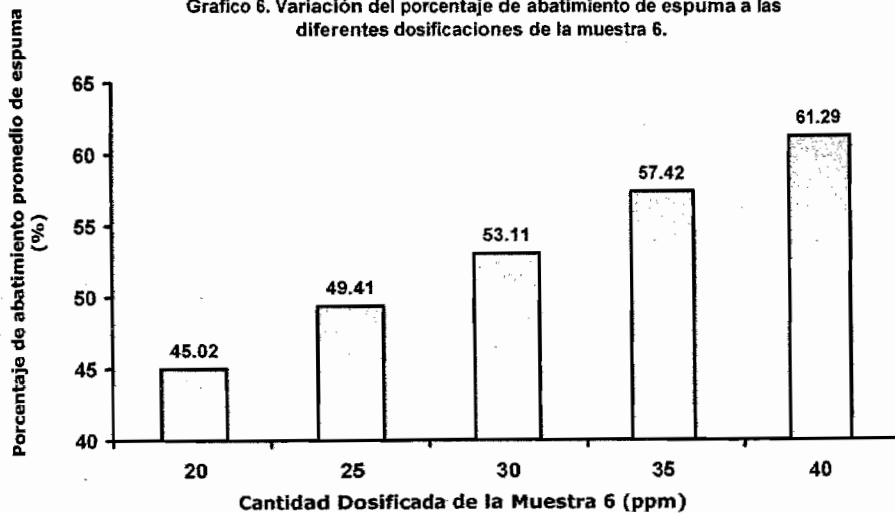
6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características de la evaluación	Dosificación de antiespumante (ppm)					
	30			35		
	E-1	E-2	E-3	E-1	E-2	E-3
Nivel de espuma a temperatura interna del sistema (cm)	17.5	17.1	16.8	17.6	17.4	16.9
Nivel de espuma al agregar antiespumante (cm)	6.5	6.7	6.3	5.9	6.0	5.6
Tiempo de estabilización de la espuma por el antiespumante (min.)	20					
Nivel de espuma de estabilización final (cm)	8.3	8.0	7.8	7.6	7.4	7.1
Cantidad de espuma inhibida (cm ³)	46.61	46.11	45.60	50.67	50.67	49.65
Promedio de la cantidad de espuma inhibida (cm ³)	46.11			50.33		
Porcentaje de abatimiento de espuma (%)	53.11			57.42		

Cantidad de mezcla residuo vacío/coque utilizada; 171 ± 1.5 g
 Temperatura interna del sistema al realizar la prueba; 488 ± 1 °C

Continuación de Tabla 13. Resultados de la evaluación de la muestra 6 a diferentes concentraciones de dosificación.

Grafico 6. Variación del porcentaje de abatimiento de espuma a las diferentes dosificaciones de la muestra 6.





6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	Viscosidad (cSt)	Cantidad de dosificación (ppm)	Porcentaje de abatimiento de espuma (%)
Muestra 6	1,000,000	20	45.02
		25	49.41
		30	53.11
		35	57.42
		40	61.29

Tabla 14. Valores del porcentaje de abatimiento de espuma por la muestra 6 a diferentes dosificaciones.

Básicamente el estudio mostró que aun a bajas dosificaciones, la muestra 6, tiene una alta capacidad para deformar e inhibir grandes cantidades de la espuma, sin el riesgo de generar cantidades excesivas de silicio que a la postre serian dañinos en el proceso de coquización.

Todas estas características unidas son las más deseables dentro del proceso de coquización retardada.

Con lo anterior se podría sugerir que la muestra 6, es decir antiespumantes con viscosidades de 1,000,000 cSt, son los indicados para ser utilizados en el proceso de coquización retardada, dado todos los estudio realizados, sin embargo, habría que mencionarse algunos otros aspectos importantes que podrían llevar a la utilización de estos compuestos, ya que la muestra 6 al tener una alta viscosidad (muy importante para la destrucción de la espuma), esta misma propiedad complica su manejo y por tanto su dosificación. Por ello es importante una forma adecuada de inyección para poder ser utilizados sin ningún problema.



7.0 CONCLUSIONES

Es una gran satisfacción e importancia el colaborar, con la resolución de problemáticas que puede presentar la industria en las áreas técnicas y aprovechamiento en los procesos, al hacerlo se genera el crecimiento y desarrollo de la misma, así como, el avance en nuevas técnicas y tecnología.

Dentro de este trabajo se presentó la interrelación por parte de laboratorios de ensayo con la industria para la generación de nuevos métodos que puedan evaluar diversos productos en condiciones semejantes a las trabajadas en campo, todo ello con la finalidad de obtener mejores rendimientos en la producción.

Una de las industrias de mayor relevancia en nuestro país, es la industria petroquímica por lo que la mejora en los procesos se hace una tarea fundamental para los involucrados en la misma.

La coquización retardada es solo una pequeña parte del gran rompecabezas del proceso de transformación en la industria petroquímica, sin embargo, no por ello de menor importancia, los estudios realizados nos permitieron colaborar en la resolución de una de las problemáticas que se presentan constantemente en esta industria, que es el desarrollo de nuevas técnicas que permitan eficientar la producción de dicho proceso.

Por lo anterior este trabajo mostró la generación de una nueva técnica dentro del laboratorio para evaluar una serie de muestras de antiespumantes a base-silicón con un innovador equipo que pueden incrementar el rendimiento del proceso de coquización.

Con lo anterior y en base al desarrollo de lo experimentado y la hipótesis experimental, podemos concluir lo siguiente:

1. Como primer punto, comentar que fue creado el equipo formador de espuma (espumometro), se observó un buen desempeño de este en la

7.0 CONCLUSIONES

generación de espuma estable, de acuerdo a la mezcla residuo de vacío/coque y bajo las condiciones similares a las encontradas en el proceso de coquización retardada, con lo cual de alguna manera se simulo el proceso antes mencionado, con ello se evaluaron cada una de las muestras de antiespumantes base-silicón en las mismas condiciones y características de operación del proceso antes mencionado.

2. Lo anterior permitió llevar acabo el estudio de evaluación de las 6 diferentes muestras de antiespumantes base-silicón, éstas, se evaluaron bajo las mismas condiciones (cantidad de residuo de vacío/coque, temperatura y concentración de dosificación), con lo cual se determino su eficiencia de cada una, revelando que la muestra numero 6 es la mas eficaz, ya que inhibe una mayor cantidad de espuma en comparación con las 5 diferentes muestras evaluadas.
3. Debido a las características (alta viscosidad, alto peso molecular, cadena estructural larga, estabilidad térmica, etc.) que presenta la muestra numero 6, se observo y determino que ésta, desprende una baja cantidad de compuestos de silicio en los vapores de condensación en comparación a las 5 muestras evaluadas a una concentración de dosificación de 40 ppm.
4. Por lo tanto, se prosiguió a evaluar la muestra 6 a concentraciones menores de dosificación (20, 25, 30 y 35 ppm), determinándose que ésta muestra, continua teniendo una gran eficiencia, en comparación con las 5 muestras evaluadas a la concentración de dosificación de 40 ppm, la muestra 6 rebasa por mucho la cantidad de espuma inhibida aun a cantidades menores.

De lo anterior se puede concluir de manera general que la muestra numero 6 con una viscosidad de 1, 000,000 cSt, tiene una gran capacidad para inhibir espuma y permanecer durante un largo periodo en los tanques de coquización, todo ello debido a sus propiedades inherentes, con lo cual, esta muestra puede sustituir al antiespumante de viscosidad de 60,000 cSt que actualmente se dosifica en la planta de coquización retardada, y ello con una menor



7.0 CONCLUSIONES

concentración de dosificación, ya que como se menciono anteriormente, mostró una alta inhibición de espuma, baja cantidad de generación de residuos de silicio, sin embargo, una de las dificultades encontradas al utilizar este tipo de antiespumante es la manipulación del mismo, debido a su alta viscosidad.

Lo anterior no impide la utilización del compuesto, sin embargo, su manejo dentro de la planta de coquización retardada implica una reestructuración en los sistemas de inyección para la dosificación adecuada del antiespumante en el proceso, complicando su uso debido a la poca y/o nula inversión a este tipo de procesos.

Cabe mencionar que las muestras, 4 y 5 (de 350,000 y 600,000 cSt respectivamente), también brindan una excelente inhibición de la espuma, por consiguiente su uso, puede ser una muy buena alternativa a bajas dosificaciones.

No obstante, este trabajo puede ser complementado con nuevos proyectos y que puedan estudiar una forma adecuada de inyección del antiespumante de viscosidad de 1, 000, 000 cSt, para poder ser dosificado en el tambor de coque en el proceso de coquización retardada con facilidad y eficiencia, y así obtener un mayor rendimiento del proceso de coquización retardada.



8.0 BIBLIOGRAFIA

- [1] V. N., Erij; M. G., Rásina; M. G. Rudin, *Química y Tecnología del Petróleo y del Gas.*, Editorial Mir., Moscu 1985., págs. 202-217.
- [2] HANS-JURSEN, Arpe; ERAST Bickert; Et. al., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.*, Editorial Advisory Board., New York 1998., págs. 466-488.
- [3] HIEMENZ C., Paul, *Principles of Colloid and Surface Chemistry.*, Editorial Marcel Dekker Inc., 3ª Ed., USA 1997., pp. 327-328.
- [4] KIRK E., Raymond; OTHMER F., Donald, *Enciclopedia de Tecnología Química.*, Editorial Hispano América., E.U.A., 1980., tomo II., págs. 63-67., tomo III., 1999., págs. 622-623., vol. 2., págs. 59-79., vol. 11., págs. 127-143., vol. 20., págs. 922-923.
- [5] IUPAC Compendium of Chemical Terminology., *Marangoni Effect.*, 2ª Ed., 1997, 51., Pág. 1218.
- [6] SALAGER JEAN, Louis; ANDEREZ. José María; FORGIARINI, Ana, *Influencias de la Formulación sobre las Espumas.*, Cuaderno FIRP 263-A., Venezuela., 2003., págs. 2-15
- [7] SALAGER JEAN, Louis, *Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos.*, Cuaderno FIRP S122-N., Venezuela., 2002., págs. 3-38.
- [8] SALAGER JEAN, Louis SALAGER JEAN-LOUIS, *El Mundo de los Surfactantes.*, Cuaderno FIRP S311-A., Venezuela., 1992., págs. 2-35.
- [9] SALAGER JEAN, Louis SALAGER JEAN-LOUIS, *Surfactantes en Solución Acuosa.*, Cuaderno FIRP S201-A., Venezuela., 1993., Págs. 2-25.
- [10] KATIME, Issa; QUINTANA R., José; VILLACAMPA, Manuel, *Micelas.*, Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 4(2), España., 2003.
- [11] ESCOBEDO, Joel; MANSOORI G., Ali, *Surface Tension Prediction for Pure Fluids.*, AIChE Journal, Volume 42, No. 5., Chicago, IL., 1996., págs. 1425-1433.
- [12] DR. Rodríguez, *Sistemas Coloidales: Características Generales.*, Departamento de Química Física Facultad de Farmacia, Universidad de Salamanca.



8.0 BIBLIOGRAFIA

- [13] B. K., Jha, S. P., Christiano; D. O., Shah, *Silicone Antifoam Performance: Correlation with Spreading and Surfactant Monolayer Packing.*, Langmuir The ACS journal of Surface and Colloids., vol. 16., No. 26., 2000.
- [14] DENKOV D., Nikolai; MARINOVA G., Krastanka, *Antifoaming Action of Oils.*, Laboratory of Chemical Physics Engineering, Faculty of Chemistry, Sofia University., Bulgaria.
- [15] DENKOV D., Nikolai; MARINOVA G., Krastanka, Et. al., *Mechanisms of Action of Mixed Solid-Liquid Antifoams.*, Laboratory of Thermodynamics and Physico-chemical Hydrodynamics, Faculty of Chemistry, Sofia., Bulgaria.
- [16] UNITED CHEMICAL TECHNOLOGIES, Inc., *Silanes and Silicones.*, Creative Chemists., Págs. 228-241.
- [17] KREMER N., Lawrence; HUESTON G., Timothy, *Injection of High Viscosity PDMS Fluids for Controlling the Buildup of Foam in Delayed Cokers Reduces Costs While at the Same Time Increasing Capacity and Maintaining Downstream Quality Control.*, Dow Corning Corporation., Printed in USA., 2004., págs. 65-69.
- [18] PERRY, Donna; ZENG, Jianren; O'NEIL, Virginia, *Foam Control in Aqueous Coatings.*, Dow Corning Corporation., Printed in USA., 2004.
- [19] ROME, Christian; HUESTON, Timothy, *Silicone in the Oil and Gas Industry.*, Dow Corning Corporation., 2002.
- [20] CIACH A., Tasinkevych; MACIO Lek, *Surface Phenomena for Lamellar Phases in Microemulsions.*, Europhys. Lett., 45 (4)., 1999., págs. 495-500.
- [21] GARCÍA-COLÍN SCHERER, Leopoldo; RODRÍGUEZ ZEPEDA, Rosalío, *Líquidos Exóticos.*, Fondo de Cultura Económica., México., 1995., págs. 1-10.
- [22] ELLIS J., Paul; CHRISTOPHER A., Paul, *Tutorial: Delayed Coking Fundamentals.*, Great Lakes Carbon Corporation., New Orleans, LA 1998.
- [23] FOSTER WHEELER USA CORPORATION., *Guías del Manual de Operación: Unidad del Coquizador Retardado.*, Secciones del Coquizador y Planta de Gas., PEMEX-Refinación, Madero, México 1998., págs. Glosario, apéndice A1-114 a A1-2, A5-1 a A5-43, A6-1 a A6-14, 1.0-1 a 1.0-2, 2.0-1 a 2.0-35, 3.0-1 a 3.0-20.



8.0 BIBLIOGRAFIA

- [24] HART R., Paul, *Control of Foam in Hydrocarbon Fluids.*, United States Patent., Patent Number 5,169,560., The Woodlands, Tex. 1992.
- [25] Dow Corning Corporation, *The Basics of Silicon Chemistry* [en línea]. U. S. A. 2000 - 2004 [ref. de 7 de Enero del 2005]. Disponible en Web: <http://www.dowcorning.com/content/sitech/sitechbasics/silicones.asp>
- [26] The Dow Chemical Company, *Surfactant Basic* [en línea]. United States. 1995 - 2004 [ref. de 12 de Febrero del 2005]. Disponible en Web: <http://www.dow.com/surfactants/faq>
- [27] UNDA C. Teresa, *Fenómenos de Superficie y Equilibrio de Interfases* [en línea]. México D. F. [ref. de 22 de Febrero del 2005]. Disponible en Web: http://www.fq.profes.net/archivo2.asp?id_contenido=36180.
- [28] RODRIGUEZ J. L., *Sistemas Coloidales: Características Generales* [en línea]. España. [ref. de 22 de Febrero del 2005]. Disponible en Web: <http://www3.usal.es/licesio/>