



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas**

**Sección de Estudios de Posgrado e Investigación
(S.E.P.I.)**

T E S I S

***ESTUDIO DE LA INFLUENCIA
DE TENSOACTIVOS
EN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS***

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

P R E S E N T A

I.Q.I. ALEJANDRA ORTIZ VÉLEZ

DIRECTOR: DR. JUAN RAMON AVENDAÑO GÓMEZ



México, D.F.

Enero de 2012



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F. siendo las 16:00 horas del día 22 del mes de Noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:
"ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE TENSOACTIVOS EN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS"

Presentada por el alumno:

<u>ORTÍZ</u>	<u>VÉLEZ</u>	<u>ALEJANDRA</u>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
Con registro:		
A	1	0
0	0	0
5	2	

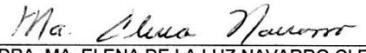
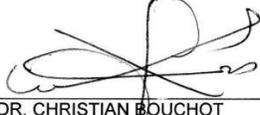
aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

 DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ		 DR. RICARDO MACÍAS SALINAS
 DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE		 DR. CHRISTIAN BOUCHOT
 DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ	ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS SECCIÓN DE ESTUDIOS DE PROFESORES DE INVESTIGACIÓN	 DR. BENJAMÍN MARCOS MARÍN SANTIBÁÑEZ
 DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO		



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F., el día 22 del mes de Noviembre del año 2011, el (la) que suscribe ALEJANDRA ORTIZ VÉLEZ alumno (a) del Programa de MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA con número de registro A100052 adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ y cede los derechos del trabajo intitulado ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE TENSOACTIVOS EN LA FORMACIÓN DE HIDRATOS al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección juan_avendan@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Alejandra Ortiz Vélez

Agradecimientos

Agradezco al único y sabio Dios verdadero, a quien debo toda mi existencia, a Él sea toda la gloria y toda la honra por los siglos de los siglos amén.

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional por ser parte de esta institución educativa con tan alta calidad y prestigio.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación por el apoyo que se les brinda a los estudiantes.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca proporcionada durante el tiempo que duró la Maestría.

Al Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez por su apoyo y enseñanzas durante para la realización de este trabajo de tesis.

Agradezco también a la Escuela Superior de Física y Matemáticas por haberme permitido llevar a cabo los experimentos de reometría en el Laboratorio de Reología por cortesía del Dr. Benjamín Marín Santibáñez.

En general, expreso mi agradecimiento a todos los profesores investigadores de la sección de posgrado de la ESQIE, por haber contribuido en mi desarrollo profesional y por todos los conocimientos que me proporcionaron durante mi estancia en la maestría.

A mis padres, Patricia Vélez Méndez y José Manuel Ortiz Castro, a quienes debo mi formación personal. Los amo.

A Ricardo Rodríguez Sánchez, gracias por tu apoyo, paciencia, comprensión y por estar siempre conmigo. Te amo.

Finalmente, y no por ello menos importantes, agradezco a todos mis amigos y compañeros de la maestría, especialmente a Laura, Adrián, Benjamín, Irán y Víctor, por su amistad, apoyo y comprensión. Por haber hecho de mi estancia en la maestría, una agradable experiencia al haberlos conocido. Gracias por su paciencia, ánimo y apoyo. Porque aprendimos juntos.

A todos ellos y a los que de alguna manera contribuyeron en el presente trabajo...Gracias.

C O N T E N I D O

Resumen	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	xiv
Notación	xv
Introducción	1
Capítulo 1. Generalidades y Antecedentes	4
1.1 Descripción de hidratos de gases.	4
1.1.1 Definición	4
1.1.2 Tipos de estructuras.	6
1.1.3 Diagrama de equilibrio.	7
1.1.4 ¿Dónde se forman los hidratos?	11
1.1.4.1 Formación de hidratos en la naturaleza.	11
1.1.4.2 Formación de hidratos en la industria.	11
1.1.5 Mecanismo de formación	12
1.2 Cinética de formación de hidratos.	14
1.2.1 Descripción	14
1.2.1 Efecto memoria	16
1.3 Hidratos en emulsión	17
1.3.1 Emulsiones	18
1.3.2 Tensoactivos	18

1.3.3	Efecto de tensoactivos en la formación de hidratos	20
1.4	Cristalización	21
1.4.1	Nucleación primaria	22
1.4.1.1	Nucleación homogénea	22
1.4.1.2	Nucleación heterogénea	22
1.4.2	Nucleación secundaria	23
1.4.2.1	Nucleación secundaria de contacto	23
1.5	Reometría	25
1.5.1	Aplicación de la reometría en la investigación de hidratos	25
1.5.2	Definición de reología	27
1.5.3	Efecto de la temperatura en la viscosidad de los líquidos.	28
1.5.4	Efecto de la presión en la viscosidad de los líquidos.	29
1.5.5	Reometría de cilindros concéntricos (flujo de Couette)	29
1.6	Antecedentes	31
Capítulo 2.	Materiales y Técnicas Experimentales	35
2.1	Materiales y equipos.	35
2.2	Preparación de las emulsiones	37
2.3	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	38
2.4	Reometría rotacional de cilindros concéntricos.	41
Capítulo 3.	Análisis y discusión de resultados	45
3.1	Análisis de hidratos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	45
3.1.1	Termogramas de compuestos puros	46
3.1.2	Termogramas de emulsiones inestables	53
3.1.3	Termogramas de emulsiones estables.	55

3.1.4	Diseño del protocolo experimental para la formación de hidratos.	57
3.1.5	Protocolo experimental donde se observa la formación y disociación de hidrato de diclorometano.	62
3.1.5.1	Prueba 1. Análisis de la emulsión W/O. Agua y diclorometano dispersos en petróleo. (Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3)	62
3.1.5.2	Prueba 2. Análisis de la emulsión W/O. Agua y diclorometano dispersos en petróleo. (Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3)	66
3.1.6	Análisis de la formación de hidratos de ciclopentano en emulsión.	69
3.1.6.1	Análisis de la emulsión O/W. Ciclopentano disperso en una solución de agua con Tween 20. (Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3)	69
3.1.6.2	Análisis de la emulsión W/O. Agua dispersa en una solución de ciclopentano con Tween 85. (Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3)	73
3.1.6.3	Análisis de la emulsión O/W. Solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en una solución de agua con Synperonic F127. (Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3)	76
3.1.6.4	Análisis de la emulsión W/O. Solución de agua con Synperonic F127 dispersa en una solución de ciclopentano con Tween 85. (Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3)	79
3.2	Análisis de hidratos de THF mediante reometría rotacional de cilindros concéntricos.	83
3.2.1	Análisis de la formación y disociación de hidrato de THF.	83
3.2.1.1	Determinación del tiempo de inducción del hidrato de THF.	83
3.2.1.2	Determinación de la temperatura de disociación del hidrato de THF.	85
3.2.1.3	Comparación entre la formación de hidrato de THF y la cristalización de agua desionizada.	86

3.2.2	Reproducibilidad del proceso de formación y disociación de hidrato de THF.	88
3.2.2.1	Etapa 1.	88
3.2.2.2	Etapa 2.	89
3.2.2.3	Etapa 3.	90
3.2.2.4	Etapa 4.	91
3.2.2.5	Etapa 5.	93
3.2.3	Estudio del efecto de tensoactivos en la formación de hidrato de THF.	94
3.2.3.1	Estudio del efecto de Synperonic F127 en la formación de hidrato de THF.	94
3.2.3.2	Estudio del efecto de SDS en la formación de hidrato de THF.	96
	Conclusiones	100
	Referencias Bibliográficas	103
Anexo 1	Termogramas de emulsiones de ciclopentano sin el protocolo donde se detecta la formación de hidrato.	108
Anexo 2	Secuencia de cálculos realizados para conocer si se formó hidrato en las pruebas de DSC.	111
Anexo 3	Secuencia de cálculos realizados para conocer la cantidad de agua en la muestra que forma hielo y la cantidad de agua que forma hidrato en las pruebas de DSC	114

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo una investigación acerca de la influencia que tiene un tensoactivo en la formación de hidratos. El estudio se divide en dos partes, la primera contiene el estudio de la formación de hidratos en emulsión mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (por sus siglas en inglés DSC), en la segunda se estudia la influencia que tienen dos tensoactivos sobre el tiempo de inducción en la formación de hidratos mediante reometría.

Con la primer técnica se hicieron pruebas inicialmente de los compuestos puros que formarán las emulsiones, posteriormente se buscó la formulación de emulsiones estables con diclorometano y ciclopentano, por lo que se presentan Termogramas de emulsiones inestables y, posteriormente, se presentan Termogramas de emulsiones que fueron estables por lo menos en un periodo de dos horas. Después se diseñaron diferentes protocolos para detectar la formación del hidrato a presión atmosférica. El protocolo óptimo utiliza rampas de temperatura y la presencia de núcleos de agua cristalizada en el sistema para acelerar la formación de hidrato. Se hicieron pruebas de emulsiones W/O y O/W con diferentes tensoactivos. Los resultados demuestran que en las emulsiones W/O la mayor cantidad de agua en el sistema forma hidrato, por el contrario, en las emulsiones O/W la mayor cantidad de agua forma hielo y una cantidad menor forma hidrato.

En un segundo bloque experimental, la reometría se utilizó para determinar el tiempo de inducción en la formación del hidrato de tetrahidrofurano y la influencia de tensoactivos en la formación del hidrato. Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura más baja que la del equilibrio termodinámico. Primero se observó la cristalización homogénea de hidrato de THF y se determinó la temperatura de disociación. Posteriormente, se analiza la reproducibilidad del proceso de disociación y cristalización del hidrato de THF. Finalmente se estudia el efecto de dos tensoactivos en la formación de hidrato de THF. Los tensoactivos utilizados son Synperonic F127 y SDS. Los resultados indican que ambos tensoactivos forman parcialmente el hidrato de THF.

Abstract

In this work a research about the influence of a surfactant on hydrate formation was performed. The study has been divided into two stages. The first one studies hydrate formation into emulsion by Differential Scanning Calorimetry technique (DSC). The second studies the influence of two surfactants have on the induction time during hydrate formation through rheometry.

With the first technique the pure compounds which were used to form emulsions were initially characterized. After this, the formulation of stable emulsions was searched with dichloromethane and cyclopentane, so, unstable and stable emulsion thermograms are presented. Furthermore different protocols were designed to detect hydrate formation at atmospheric pressure. The optimal protocol uses temperature ramps and ice presence in the system to accelerate hydrate formation. W/O and O/W testings were done with different surfactants. Results demonstrate that W/O emulsions are more efficient than O/W emulsions because in the first ones most of the water in the feed sample tends to form hydrate and a little amount or nothing forms ice, whereas in O/W emulsions, most of the water tends to form ice.

In the second experimental part, rheometry is used to determine tetrahydrofuran hydrate induction time and surfactant influence on hydrate formation. Experiments were performed at temperature lower than the thermodynamic equilibrium. First, THF hydrate homogeneous crystallization is observed and hydrate dissociation temperature is determined. Further, dissociation temperature and hydrate crystallization reproducibility are analyzed. Finally surfactant effects on hydrate formation is studied. The surfactants used are Synperonic F127 and SDS. Results indicate that both surfactants form tetrahydrofuran hydrate partially.

Lista de Figuras

- Figura 1.1** Estructura esquemática del hidrato de metano.⁽¹¹⁾
- Figura 1.2** Las tres estructuras comunes de cristales unitarios de hidrato.⁽¹⁴⁾
- Figura 1.3** Diagrama típico de formación de hidrato.⁽²⁾
- Figura 1.4** Resultados de experimento de formación/disociación de hidrato.⁽²⁾
- Figura 1.5** Diagrama de fase parcial propano – agua en la región de hidrato. Las líneas continuas son interpolaciones de los datos experimentales.⁽⁹⁾
- Figura 1.6** Esquema del experimento de Bishnoi⁽²⁰⁾ para conocer el mecanismo de formación de hidratos de metano
- Figura 1.7** Nucleación simulada de hidrato. La red de moléculas de agua muestra la estructura del hidrato llevada a diferentes tiempos (a) 0.6 ns; (b) 10.5 ns y (c) 40.2 ns.⁽²¹⁾
- Figura 1.8** Nucleación en una superficie sólida distinta (I) y sobre una interface entre hidrocarburo y fase acuosa (II). Editado de Kashchiev y Firoozabadi.^{(22) (25)}
- Figura 1.9** Modelo conceptual para la formación de hidrato en sistemas de flujo multifase que contiene agua, petróleo y gas. [Adaptado de las referencias (36) y (4)]
- Figura 1.10** Esquema de una molécula de tensoactivo, se identifican los grupos hidrofílico y lipofílico.⁽⁴⁾
- Figura 1.11** Adsorción de la molécula de un tensoactivo en las interfaces líquido/líquido, gas/líquido y líquido/sólido.⁽⁴⁾
- Figura 1.12** Asociación de moléculas de tensoactivo formando micelas normales en una fase acuosa y micelas inversas en una fase oleica (aceite).⁽⁴⁾
- Figura 1.13** Explicación cualitativa de Miers del proceso de cristalización: curva de solubilidad (AB) y curva de “supersolubilidad” (CD).⁽⁴⁰⁾
- Figura 1.14** Incremento de la viscosidad y disminución de la presión debido a la formación de hidrato de metano a rapidez de corte constante de 100s^{-1} y temperatura constante de 0°C .⁽⁴⁸⁾
- Figura 1.15** Variación de la viscosidad con la temperatura en una muestra de agua desionizada.⁽⁵²⁾
- Figura 1.16** Representación esquemática del reómetro de cilindros concéntricos.⁽⁴⁹⁾
- Figura 2.1** Representación esquemática de un termograma. El área bajo la curva es la entalpía de cristalización ΔH_C

- Figura 2.2** Vista frontal del Calorímetro DSC 7. En la parte superior, se colocan las celdas.
- Figura 2.3** Vista superior del Calorímetro DSC 7. Se observan las celdas de referencia y de la muestra.
- Figura 2.4** (a) Enfriamiento de material puro (b) Enfriamiento de material disperso (c) Fusión de material puro o disperso ⁽⁶¹⁾
- Figura 2.5** Enfriamiento de emulsión W/O. La emulsión (a) más inestable que la emulsión (b). ⁽⁶¹⁾
- Figura 2.6** Representación de posibles termogramas de cristalización
- Figura 2.7** Reómetro rotacional AR-G2 con la celda de cilindros concéntricos de doble pared.
- Figura 2.8** Esquema de una gráfica Tiempo-Viscosidad donde se observa el tiempo de inducción. La temperatura permanece constante y es de -3°C .
- Figura 2.9** Esquema de una gráfica Temperatura-Viscosidad donde se observa la disociación del hidrato en el calentamiento.
- Figura 3.1** Termograma de enfriamiento de agua desionizada. La cristalización ocurre a -19°C .
- Figura 3.2** Termograma de calentamiento de agua desionizada. Comienza fusión en 0°C .
- Figura 3.3** Termograma de enfriamiento de ciclopentano puro. No hay cristalización.
- Figura 3.4** Termograma de calentamiento de ciclopentano puro. No hay fusión
- Figura 3.5** Termograma de enfriamiento de diclorometano puro. No hay cristalización.
- Figura 3.6** Termograma de calentamiento de Diclorometano puro. No hay fusión
- Figura 3.7** Termograma de enfriamiento de petróleo. No hay cristalización.
- Figura 3.8** Termograma de calentamiento de petróleo. No hay fusión.
- Figura 3.9** Termograma de enfriamiento de tetrahidrofurano. No hay cristalización.
- Figura 3.10** Termograma de enfriamiento de tetrahidrofurano. No se observa cristalización.
- Figura 3.11A** Termograma de enfriamiento. Emulsión de DCIM:Agua / Petróleo.
- Figura 3.11B** Termograma de calentamiento. Emulsión de DCIM:Agua / Petróleo.
- Figura 3.12** Termogramas de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua / Petróleo. Emulsión estable. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.13** Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua / Petróleo. Emulsión estable. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

- Figura 3.14** Termograma del trabajo experimental de Debenedetti. ⁽⁵⁹⁾ Se observa disociación de hidrato de ciclopentano al realizar rampas de temperatura. La muestra primero se enfrió a -40°C (1er enfriamiento) y después es calentada a 2°C (1er calentamiento) donde permanece por una hora (se mantiene); después se enfría nuevamente a -40°C (2° enfriamiento) y finalmente se calienta hasta 20°C (2° calentamiento). La velocidad de barrido en todos los pasos es $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La curva de calentamiento en el último paso se colocó arriba para mayor claridad.
- Figura 3.15** Termograma de calentamiento de emulsión de DCIM:Agua / Petróleo. Se observa fusión del agua sin disociación del hidrato con el primer protocolo. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.16** Termograma de calentamiento de emulsión de DCIM:Agua / Petróleo. Se observa fusión del agua sin disociación del hidrato con el segundo protocolo. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.17** Termograma de calentamiento de emulsión de DCIM:Agua / Petróleo. Se observa fusión del agua sin disociación del hidrato con el segundo protocolo. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.18** Termograma de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. La cristalización de agua ocurre en -30°C . Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.19** Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. Comienza la fusión en 0°C y se detiene el calentamiento en 0.8°C . Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.20** Termograma de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua / Petróleo. Hay una señal de cristalización que indica la formación de hidrato. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.21** Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en Petróleo. La fusión de agua ocurre a 0°C . Posible señal de disociación de hidrato sobrepuesta. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.22** Termograma de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en Petróleo. La cristalización ocurre en -37.9°C . Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.23** Termograma de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. Se observan dos picos de cristalización, la formación de hidrato a 0.8°C y el de cristalización de agua a -37°C . Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.24** Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. La fusión de agua ocurre en 0°C . Posible señal de disociación de hidrato sobrepuesta. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3
- Figura 3.25** Termograma de enfriamiento de emulsión CP/Agua con Tween 20. Un pico de cristalización de agua comienza en -16°C . Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3
- Figura 3.26** Termograma de calentamiento de emulsión CP/Agua con Tween 20. En este intervalo de temperaturas no hay señal de fusión de ningún material. Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3

- Figura 3.27** Termograma de enfriamiento de emulsión CP/Agua con Tween 20. La señal de cristalización que indica la formación de hidrato comienza en 1°C. Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3
- Figura 3.28** Termograma de calentamiento de emulsión CP/Agua con Tween 20. Dos señales que indican (a) la fusión de agua que no forma hidrato, ocurre en 0°C y (b) la disociación de hidrato de ciclopentano ocurre en 6.8°C. Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3
- Figura 3.29** Termograma de enfriamiento de emulsión Agua/CP con Tween 85. La cristalización de agua comienza en -41.3°C. Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3
- Figura 3.30** Termograma de enfriamiento de emulsión Agua/CP con Tween 85. Formación de hidrato de ciclopentano ocurre en 0.5°C. No hay cristalización de agua. Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3
- Figura 3.31** Termograma de calentamiento de emulsión Agua/CP con Tween 85. No hay fusión de ningún material en la muestra. Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3
- Figura 3.32** Termograma de enfriamiento de emulsión Agua/CP con Tween 85. La disociación de hidrato de CP, ocurre a 5.8°C. No hay fusión de agua. Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3
- Figura 3.33** Termograma de enfriamiento de solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en solución acuosa de Synperonic F127. La cristalización de agua ocurre a -15.7°C. Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3
- Figura 3.34** Termograma de enfriamiento de solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en solución acuosa de Synperonic F127. La formación de hidrato ocurre en 2°C. Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3
- Figura 3.35** Termograma de enfriamiento de solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en solución acuosa de Synperonic F127. Cristalización de agua ocurre en -21°C. Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3
- Figura 3.36** Termograma de calentamiento de solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en solución acuosa de Synperonic F127. Una señal de fusión comienza en 0°C. Posible señal de disociación de hidrato sobrepuesta. Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3
- Figura 3.37** Termograma de enfriamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. Cristalización de agua ocurre en -40.8°C. Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3
- Figura 3.38** Termograma de calentamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. No hay señal de fusión de ningún material en la muestra. Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3
- Figura 3.39** Termograma de enfriamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. Un pico de cristalización, comienza en 6.6°C. Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3

- Figura 3.40** Termograma de enfriamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. No hay cristalización de agua. Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3
- Figura 3.41** Termograma de calentamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. (a) La fusión de agua que no formó hidrato ocurre a 0°C y (b) la disociación de hidrato de ciclopentano ocurre a 6°C. Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3
- Figura 3.42** Representación gráfica de la formación de hidrato de THF a temperatura constante de -3°C. Tiempo de inducción 1 hora 26.7 minutos. Solución 6 de la Tabla 2.4
- Figura 3.42A** Diagrama del tiempo de inducción del experimento mostrado en la Figura 3.42.
- Figura 3.43** Representación gráfica de la disociación de hidrato de THF. La disociación ocurre a 5°C. Solución 6 de la Tabla 2.4.
- Figura 3.44** Representación gráfica de la formación de hidrato y la cristalización de agua desionizada a temperatura constante de -3°C. Tiempo de inducción del hidrato: 1 hr. 26.7 min. Tiempo de inducción del agua: 1 hr. 38 min.
- Figura 3.45** Representación gráfica de la fusión de agua a 0°C y la disociación de hidrato a 5°C.
- Figura 3.46** Representación gráfica del primer calentamiento de hidrato de THF para verificar la reproducibilidad de formación y disociación de hidrato. La disociación ocurre en 5°C.
- Figura 3.47** Representación gráfica del primer enfriamiento de hidrato de THF para verificar reproducibilidad de formación y disociación de hidrato. Se observa resistencia a cristalizar y posteriormente la formación de hidrato.
- Figura 3.48** Representación gráfica del segundo calentamiento de hidrato de THF para verificar la reproducibilidad de formación y disociación de hidrato. La temperatura de disociación es constante respecto al primer calentamiento y es de 5°C.
- Figura 3.49** Representación gráfica del segundo enfriamiento de hidrato de THF. Se observa resistencia a cristalizar y posteriormente la formación de hidrato. La formación de hidrato es reproducible.
- Figura 3.50** Representación gráfica del tercer calentamiento de hidrato de THF. Se observa una coexistencia de fases cuando comienza la disociación de hidrato. La disociación de hidrato es reproducible.
- Figura 3.51** Figura 3.51 Representación gráfica del enfriamiento a temperatura constante de la muestra de THF disuelto en solución acuosa de Synperonic F127. Aumenta la viscosidad debido a la influencia del tensoactivo en la solución. Hay formación parcial de hidrato. Duración de la prueba: 2 horas. Solución 7 de la Tabla 2.4

- Figura 3.52** Representación gráfica del calentamiento de hidrato de THF en presencia de Synperonic F127. Comienza disociación en 4.8°C. Calentamiento después de forzar la cristalización. Solución 7 de la Tabla 2.4
- Figura 3.53** Representación gráfica del enfriamiento a temperatura constante de la muestra de THF disuelto en solución acuosa de SDS. Aumenta la viscosidad debido a la influencia del tensoactivo en la solución. Hay formación parical de hidrato. Duración de la prueba: 2 horas. Solución 8 de la Tabla 2.4
- Figura 3.54** Representación gráfica de la comparación del enfriamiento a temperatura constante de la soluciones de THF con Synperonic F127 y con SDS (Soluciones 7 y 8 de la Tabla 2.4 respectivamente). Aumenta la viscosidad debido a la influencia de los tensoactivos en la solución. Hay formación parical de hidrato.
- Figura 3.55** Representación esquemática de un copolímero tribloque PEO-PPO-PEO⁽⁶⁵⁾
- Figura 3.56** Representación esquemática de los agregados de los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO de la serie del Synperonic⁽⁶⁵⁾
- Figura 3.57** (a) Estructura molecular del SDS (b) Micela formada por moléculas de SDS
- Figura 3.58** Representación gráfica del calentamiento de hidrato de THF en presencia de SDS. Comienza disociación en 4.9°C. Calentamiento después de forzar la cristalización. Solución 8 de la Tabla 2.4
- Figura A1.1** Termograma de enfriamiento de emulsión de ciclopentano disperso en agua con Tween 20. La cristalización del agua comienza en -19.8°C. No hay formación de hidrato.
- Figura A1.2** Termograma de calentamiento de emulsión de ciclopentano disperso en agua con Tween 20. La fusión del agua ocurre a 0°C. No hay disociación de hidrato.
- Figura A1.3** Termograma de enfriamiento de emulsión de una solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en una solución acuosa de Synperonic F127. La cristalización del agua ocurre -15.7°C. No hay formación de hidrato.
- Figura A1.4** Termograma de calentamiento de emulsión de una solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en una solución acuosa de Synperonic F127. No hay señal de fusión de ningún material en la muestra.
- Figura A1.5** Termograma de calentamiento de emulsión de una solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en una solución acuosa de Synperonic F127. La fusión del agua ocurre a 0°C. No hay señal de disociación de hidrato.
- Figura A2.1** Relación entre la masa de la muestra y el área experimental obtenida en DSC.

- Figura A2.2** Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. El área sombreada indica la entalpía de fusión.
- Figura A3.1** Relación entre la masa de la muestra y la ΔH_f experimental con respecto a la ΔH_f teórica.
- Figura A3.2** Termograma de calentamiento de emulsión de CP/Agua con Tween 20. El área de (a) corresponde a la entalpía de fusión de agua y el área de (b) corresponde a la entalpía de disociación de hidrato de ciclopentano.

Lista de Tablas

- Tabla 1.1** Moléculas identificadas como potenciales formadores de hidratos.⁽¹²⁾
- Tabla 1.2** Características de las diferentes estructuras de hidratos.⁽¹³⁾
- Tabla 1.3** Propiedades de algunos formadores de estructura I y II ⁽¹³⁾
- Tabla 1.4** Investigaciones más representativas en este trabajo.
- Tabla 2.1** Características de tensoactivos utilizados
- Tabla 2.2** Características de los hidrocarburos utilizados.
- Tabla 2.3** Formulación de las emulsiones utilizadas en DSC.
- Tabla 2.4** Formulación de soluciones utilizadas en reometría.

Notación

O / W	Emulsión de aceite disperso en agua.
W / O	Emulsión de agua dispersa en aceite.
LDHI	Inhibidor de hidrato de baja dosificación.
sI	Estructura de hidrato tipo I
sII	Estructura de hidrato tipo II
sH	Estructura de hidrato tipo H
ΔG_{hom}	Cambio de la energía libre de Gibbs de la solución homogénea
ΔG_{het}	Cambio de la energía libre de Gibbs de la nucleación heterogénea
r	Radio del núcleo de hidrato
G_v	Energía liberada debido a la formación del sólido por unidad de volumen
CMC	Concentración micelar crítica
τ_{xy}	Esfuerzo de corte (N/m ²)
$\dot{\gamma}_{xy}$	Rapidez de deformación (s ⁻¹)
μ	Viscosidad absoluta del fluido newtoniano (Pa.s)
η	Viscosidad absoluta del fluido no newtoniano (Pa.s)
T	Temperatura (°C)
A	Constante de la ecuación de Andrade
B	Constante de la ecuación de Andrade
R_i	Radio del cilindro interno del reómetro de Couette (m)
R_e	Radio del cilindro externo del reómetro de Couette (m)
H	Longitud del cilindro interno del reómetro de Couette (m)
ω	Velocidad angular del reómetro de Couette (rad/s)
T	Torca generada o aplicada en el reómetro de Couette (N.m)
τ_{R_i}	Esfuerzo de corte evaluado en la pared del cilindro interno del reómetro de Couette (N/m ²)

$\dot{\gamma}_{R_i}$	Rapidez de deformación evaluada en la pared del cilindro interno del reómetro de Couette (s^{-1})
β	Tasa de enfriamiento o calentamiento ($^{\circ}C/min$)
DSC	Siglas en inglés de la técnica Calorimetría Diferencial de Barrido
CP	Ciclopentano
THF	Tetrahidrofurano
DCIM	Diclorometano
SDS	Dodecil Sulfato de Sodio
dH/dt	Flujo de calor (mJ/s)
$\Delta h_c(T)$	Entalpía de cristalización específica (J/g)
ΔH_c	Entalpía de cristalización experimental (J/g)
t_i	Tiempo en el que inicia la cristalización (s)
t_f	Tiempo en el que termina la cristalización (s)
m_c	Masa de agua contenida en la muestra analizada por DSC (g)
$\Delta H_{f \text{ experimental}}$	Entalpía de fusión del agua que funde en la muestra analizada por DSC (J/g)
$\Delta H_{f \text{ teórica}}$	Entalpía de fusión del agua que debe resultar si todo el agua forma hielo (J/g)
$A_{teórica}$	Área bajo la curva del termograma obtenida teóricamente. El valor se obtiene considerando que toda el agua de la muestra forma hielo (mJ)
A_{real}	Área bajo la curva experimental del termograma (mJ)

Introducción

Desde el descubrimiento de los hidratos en el siglo XIX, se han realizado diferentes investigaciones relacionadas con su formación y estructura empleando distintas técnicas experimentales.^{(1) (2) (3) (4)} Debido a que el agua y los hidrocarburos deben coexistir en muchas situaciones en las que se busca extraer petróleo y transportar gas natural, se debe considerar el estudio de la posibilidad de formación de hidrato. La necesidad de controlar la formación de hidratos, domina el diseño de los medios de transporte y sistemas de producción de gas natural y petróleo.

El paradigma actual es controlar al sistema agua/petróleo de tal forma que sus condiciones de presión y temperatura se encuentren fuera de la región de formación de hidratos. Existe una variedad de tecnologías: aislamiento para el mantenimiento de calor, calefacción activa, inyección de inhibidores termodinámicos, despresurización, desplazamiento de fluidos que forman hidratos, y deshidratación. Cada una de estas técnicas agrega un costo a los gastos de funcionamiento de un proyecto así como complejidad en el sistema.

Casi todos los sistemas construidos tienen alguna dependencia con los inhibidores termodinámicos, típicamente metanol o monoetilenglicol. En el caso de los glicoles, y ocasionalmente el metanol, éstos son recuperados y reciclados para mejorar la economía de los procesos, ya que el costo de los inhibidores termodinámicos es muy alto y representa un riesgo en el sistema económico de la industria. En muchos sistemas, el costo de los reactivos y sustancias químicas utilizadas como materia prima, es solo una pequeña fracción comparada con el costo para controlar hidratos. Particularmente en el caso del metanol, su almacenamiento, transporte y logística añaden un costo significativo al tratamiento. Algunos operadores eligen lavar su crudo para dejar de usar el metanol. Los inhibidores cinéticos ofrecen una alternativa al control de hidratos que elimina la necesidad de lavar el crudo, además, se utilizan en una cantidad mucho menor (menos del 5% wt), comparada con la cantidad empleada de inhibidores termodinámicos (entre el 20 y el 60% peso del agua

empleada). Por esta razón, es importante saber que aditivos influyen en la cinética de formación de los hidratos.

La formación de hidratos no siempre es un problema, ya que algunas industrias los han empleado como medio de almacenamiento de gas, ya que se sabe, por ejemplo, que un metro cúbico de hidrato contiene 170 metros cúbicos de gas de metano a condiciones estándar de temperatura y presión, por ello, el efecto que una sustancia tenga sobre la cinética de formación de los hidratos puede cumplir dos objetivos, acelerar el proceso o retardarlo.

Algunos estudios han tratado recientemente el efecto en la formación de hidratos con tensoactivos, debido a que un tensoactivo en una emulsión puede retardar o acelerar su formación, por esto, es importante conocer la influencia de los tensoactivos sobre la cinética de formación.

Una gran cantidad de los trabajos reportados han estudiado la formación de hidratos simulando las condiciones de altas presiones que hay en las tuberías que transportan petróleo en las profundidades del mar. Por otro lado, si se considera que se pretende usar hidratos para almacenar o transportar gas, las condiciones de alta presión no son siempre factibles. Es necesario estudiar la formación de hidrato a presiones bajas ya que podría ser una alternativa más segura de transportar hidratos. Por esta razón, en el trabajo presentado se realizan pruebas con dos técnicas a presión atmosférica. La dificultad de trabajar con una presión baja es encontrar un protocolo que permita observar la formación y disociación de hidrato. En la investigación presentada se desarrollaron protocolos experimentales que permitieron visualizar estos procesos. Para ello se estudió la formación de hidratos en emulsión sometiendo al sistema a una condición de subenfriamiento. Las técnicas utilizadas son Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y reometría. Se usaron estas técnicas debido a que permiten trabajar con temperaturas inferiores a 0°C y presión atmosférica de la Ciudad de México que es de 0.0756 MPa en la Delegación Gustavo A. Madero.⁽⁵⁾ Las moléculas formadoras que se emplearan a lo largo del trabajo son diclorometano, ciclopentano y tetrahidrofurano. Se eligieron estos compuestos porque forman hidrato a presión ambiente y estructura tipo II que es la más común en la industria de gas natural y petróleo. Los tensoactivos utilizados son Synperonic F127, Tween 85, Tween 20 y SDS porque son capaces

de formar emulsiones estables con los hidrocarburos empleados por lo menos en un periodo de siete horas.

En DSC se estudia la formación de hidrato en emulsión por lo cual se utiliza ciclopentano y diclorometano que no son miscibles con agua. Los tensoactivos utilizados en ésta técnica son Synperonic F127, Tween 85, y Tween 20 porque permiten la formación de hidratos ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾ además forman emulsiones estables con los hidrocarburos empleados por lo menos en un periodo de siete horas. Mediante calorimetría se diseña un protocolo experimental que permite observar la cristalización y disociación del hidrato y corroborar la temperatura a la cual disocia el hidrato. En esta técnica además se determina la cantidad de hidrato formado en las emulsiones elaboradas, donde se observa que las emulsiones W/O producen más hidrato que las emulsiones O/W.

Por otro lado, mediante reometría se hacen pruebas con tetrahidrofurano ya que se pretende estudiar el efecto que causan los tensoactivos SDS y Synperonic F127 en el tiempo de inducción en la formación de hidrato en una mezcla homogénea. La reometría es una técnica que aporta información relevante de la solidificación y/o fusión del sistema a partir de los cambios de viscosidad. A diferencia de DSC donde el sistema es cerrado y estático, la reometría ayuda a la detección de la formación del hidrato en un sistema abierto y con flujo. Así mismo, la reometría permite cuantificar la influencia que tiene un tensoactivo sobre el tiempo de inducción. En esta parte, se diseña un protocolo capaz de poner en evidencia el efecto de cualquier otro aditivo sobre la formación de hidrato. También se comprueba que los procesos de cristalización y disociación de hidrato estudiados mediante reometría son reproducibles. Por último se realizan pruebas donde se observa que los tensoactivos Synperonic F127 y SDS son formadores parciales de hidrato de THF.

La investigación realizada se presenta en los siguientes tres capítulos. El Capítulo 1 contiene generalidades de hidratos como son descripción, cinética de formación, hidratos en emulsión, cristalización, reología y antecedentes. En el Capítulo 2 se detallan los materiales y equipos utilizados así como las técnicas empleadas para el estudio de hidratos. En el Capítulo 3 se hace el análisis y la discusión de los resultados obtenidos en las técnicas DSC y reometría. Finalmente se enlistan las conclusiones que se obtienen y se hacen algunas recomendaciones para el mejoramiento o continuación de éste trabajo en investigaciones futuras.

CAPÍTULO 1

Generalidades y Antecedentes

1.1 Descripción de hidratos de gases.

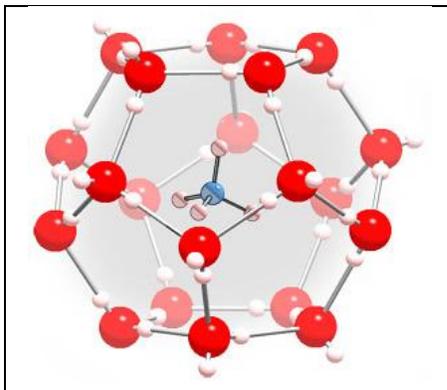
1.1.1 Definición.

Los hidratos de gases son sólidos cristalinos que se forman en presencia de agua y moléculas de gas. La formación del hidrato ocurre en un proceso fuera de equilibrio y requiere bajas temperaturas y altas presiones. La formación del hidrato comprende tres etapas, la primera etapa o nucleación ocurre cuando el sistema agua-molécula formadora del hidrato alcanza un estado de sobresaturación. Dicho estado de sobresaturación puede ser ocasionado por un exceso de la concentración de la molécula formadora del hidrato en la fase acuosa o una temperatura de subenfriamiento suficientemente grande para promover la nucleación.

En ambos casos el estado termodinámico del sistema acuoso que contiene a la molécula formadora del hidrato se encontrará suficientemente alejado del punto de equilibrio en la curva Presión-Temperatura. Por esa razón se asevera que la formación de los hidratos son procesos que el equilibrio termodinámico no puede describir de manera completa, se requiere un enfoque de análisis que involucre a la parte cinética del fenómeno y a las interfaces agua-molécula formadora del hidrato.

En particular Peter Englezos⁽⁹⁾ los describe como soluciones sólidas cristalinas aunque también se forman en emulsión. Su apariencia es similar al hielo, surgen cuando moléculas de agua forman una estructura que consiste en un enrejado y rodean una molécula enclatrándola. Las moléculas de agua están unidas por puentes de hidrógeno. Las moléculas huésped son de un tamaño apropiado, de tal forma que se ajustan dentro de las cavidades formadas por el material

anfitrión.⁽¹⁰⁾ Los cristales de hidrato pueden existir a temperaturas por debajo y por encima del punto de congelación del agua.



Una imagen típica de hidrato se muestra en la Figura 1.1. Como se observa, la estructura externa está formada por moléculas de agua, enlazadas entre ellas, como ya se mencionó, por puentes de hidrógeno. La pequeña molécula en el interior de esta cavidad, es una molécula de metano. Las cavidades formadas, pueden encerrar una gran variedad de moléculas, algunas de ellas, se encuentran en la Tabla 1.1

Figura 1.1 Estructura esquemática de del hidrato de metano.⁽¹¹⁾

Tabla 1.1 Moléculas identificadas como potenciales formadores de hidratos.⁽¹²⁾

Gas Natural	Condensados / Aceites	Industria	Académicos
Nitrógeno	Benceno	Etileno	Gases inertes
Dióxido de Carbono	Ciclopentano	Propileno	Oxígeno
Sulfuro de hidrógeno	Ciclohexano	Otras olefinas	Hexafluorosulfuro
Metano	Metilciclopentano	Tetrahidrofurano	Ciclopropano
Etano	Cicloheptano	Diclorometano	
Propano	1,1 Dimetilciclohexano		
Butano	Cis 1,2 Dimetilciclohexano		
Isobutano	2 Metil butano		
Neopentano	2,2 Dimetil butano		
	2,3 Dimetil butano		
	2,2,3 Trimetil butano		
	3,3 Dimetil pentano		
	2,2 Dimetil pentano		
	2,3 Dimetil-1-butano		
	3,3 Dimetil-1-buteno		

Como se observa en la Tabla 1.1, dentro de las moléculas que comúnmente forman hidratos están el ciclopentano, tetrahidrofurano y diclorometano, que son los compuestos químicos utilizados en esta investigación como formadores de hidratos.

1.1.2 Tipos de estructuras.

Se sabe que los hidratos forman tres diferentes estructuras denominadas I, II y H, (abreviadas sI, sII y sH), y se forman dependiendo del tamaño de la molécula huésped. Las estructuras difieren en la composición y tipo de cavidades que la constituyen. La Tabla 1.2 menciona algunas de las características que diferencian cada tipo.

Tabla 1.2 Características de las diferentes estructuras de hidratos. ⁽¹³⁾

Característica	Estructura I	Estructura II	Estructura H
Diámetro de moléculas huésped	4.2 – 6 Å	6 – 7 Å	7 – 9 Å
No. de moléculas de agua por cavidad	Pequeña: 20 Grande: 24	Pequeña: 20 Grande: 28	Pequeña: 20 Mediana: 20 Grande: 36
Descripción de la estructura	Pequeña: 5 ¹² Grande: 5 ¹² 6 ²	Pequeña: 5 ¹² Grande: 5 ¹² 6 ⁴	Pequeña: 5 ¹² Mediana: 4 ³ 5 ⁶ 6 ³ Grande: 5 ¹² 6 ⁸
Número de cavidades por celda unitaria	Pequeña: 2 Grande: 6	Pequeña: 16 Grande: 8	Pequeña: 3 Mediana: 2 Grande: 1
Ejemplos de moléculas huésped	Metano, Etano, Dióxido de Carbono, Sulfuro de Hidrógeno	Propano, Diclorometano, Tetrahidrofurano, Ciclopentano	Iso-pentano, Neohexano, (2,2-dimetilbutano)

En la Tabla 1.2 se observan algunas características de las diferentes estructuras de cristales de hidratos. Nótese que los compuestos utilizados en esta investigación, que actúan como molécula huésped en los hidratos, forman la estructura II.

La Figura 1.2 muestra la combinación de cavidades que conforman la celda unitaria de cada tipo de estructura. La nomenclatura 5¹²6⁴ indica una jaula de agua compuesta de doce caras pentagonales y cuatro caras hexagonales. Los números en los recuadros indican el número de jaulas de ese tipo que componen la celda unitaria. Por ejemplo, el cristal unitario de la estructura I está compuesto de 5¹² jaulas, seis 5¹²6² jaulas y 46 moléculas de agua.

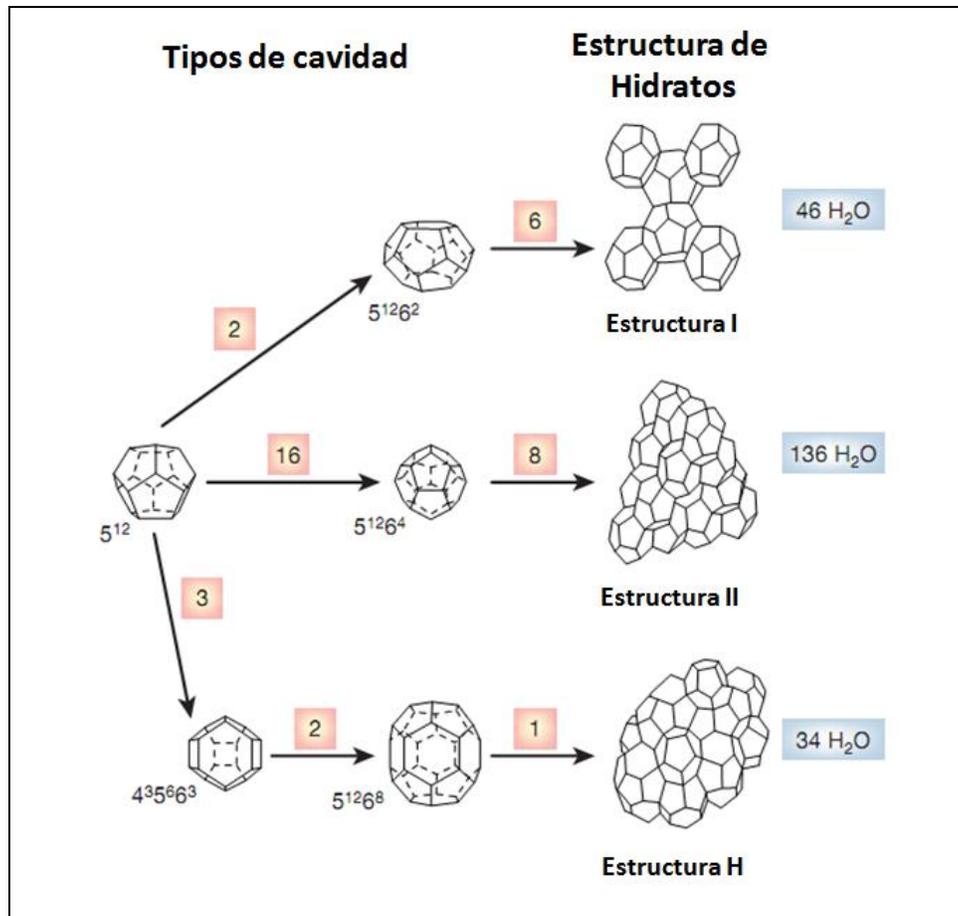


Figura 1.2 Las tres estructuras comunes de cristales unitarios de hidrato. ⁽¹⁴⁾

1.1.3 Diagrama de equilibrio.

Los hidratos se forman a bajas temperaturas y altas presiones. El punto de equilibrio de formación de hidrato, es la temperatura (a la presión dada) o la presión (a la temperatura dada) donde aparece el hidrato, después de un tiempo suficiente. Este punto corresponde al punto de formación termodinámica. Los puntos de equilibrio reportados se basan en mediciones de laboratorio. El procedimiento de estas pruebas consiste en formar el hidrato mediante enfriamiento y después calentarlo lentamente o despresurizar la muestra hasta que se disocie por completo. El punto de la curva de disociación donde no permanece el hidrato es idéntico al punto de formación termodinámico, está referido como punto A en la Figura 1.3 ⁽²⁾

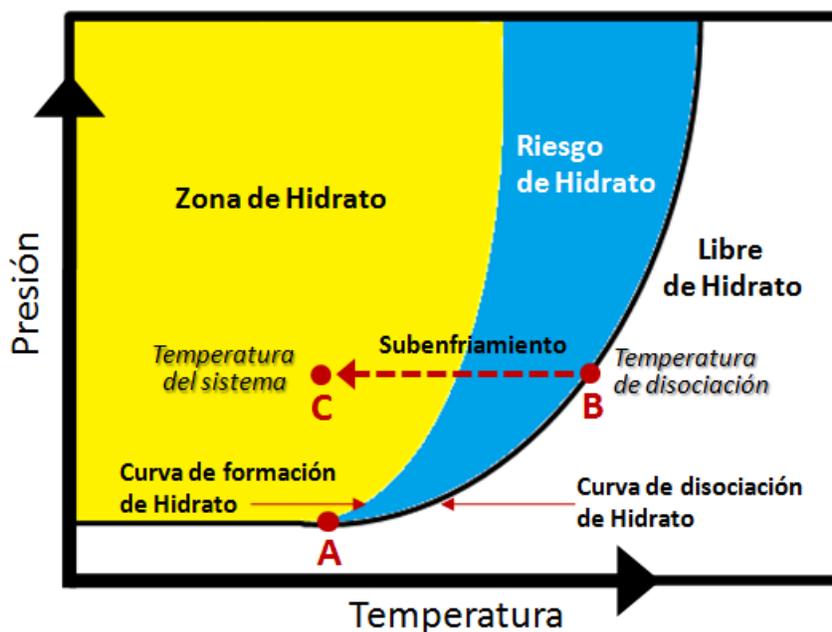


Figura 1.3 Diagrama típico de formación de hidrato. ⁽²⁾

La Figura 1.3 presenta un diagrama de formación de hidrato en el plano Presión – Temperatura. La región blanca considera presiones y temperaturas a las cuales, no hay hidrato. La región señalada como “Riesgo de hidrato” es donde hay hidratos estables. En la práctica, los hidratos podrían no formarse, debido a alguna complicación en la nucleación y/o a la baja cinética de formación. En la “Zona de hidrato”, el grado de subenfriamiento es muy grande y facilita que los hidratos se formen espontáneamente. El subenfriamiento (indicado por la trayectoria del punto B a C) es la diferencia que existe entre la temperatura de disociación del hidrato y la temperatura del sistema. ⁽¹²⁾ En esta investigación, esta diferencia de temperaturas permite la formación del hidrato a presión atmosférica, ya que a una presión constante, el sistema se sobrecalienta enfriando la muestra desde la temperatura de disociación del hidrato que varía dependiendo del hidrocarburo utilizado (ver Tabla 1.3) hasta temperaturas de -30°C en DSC y -3°C en reometría.

La formación de hidrato en la “Zona de riesgo” es impredecible por diferentes factores. Primero, el mecanismo que gobierna la nucleación de los cristales de hidrato es aleatorio. Además, la cinética del crecimiento de cristales y la velocidad de transferencia de masa dependen del tiempo. El tiempo varía de acuerdo a las condiciones de presión y temperatura del sistema y a la concentración de la solución que forma el hidrato.

En la Figura 1.4, se muestran los resultados de un experimento (2) que ilustra la región metaestable, ésta define el alcance de la zona de riesgo de hidrato. El experimento comienza en el punto A, los fluidos son enfriados progresivamente al punto B, lugar en donde cruza la curva de disociación. El sistema entra entonces en la región metaestable, donde los hidratos son termodinámicamente estables pero pueden o no formarse dependiendo de la cinética de nucleación. Después los fluidos son enfriados lentamente al punto C, donde los hidratos se forman espontánea y rápidamente causando que la presión del sistema se reduzca (debido a la adsorción de gas en la estructura del cristal) hasta el punto D. La temperatura del sistema entonces es incrementada lentamente a condiciones isobáricas, hasta que la disociación del hidrato comienza en el punto E. El sistema entonces sigue una trayectoria hacia arriba como la temperatura es incrementada (debido a la liberación de gas), hasta el punto B, donde la curva de disociación de hidrato se cruza con el punto termodinámico B.

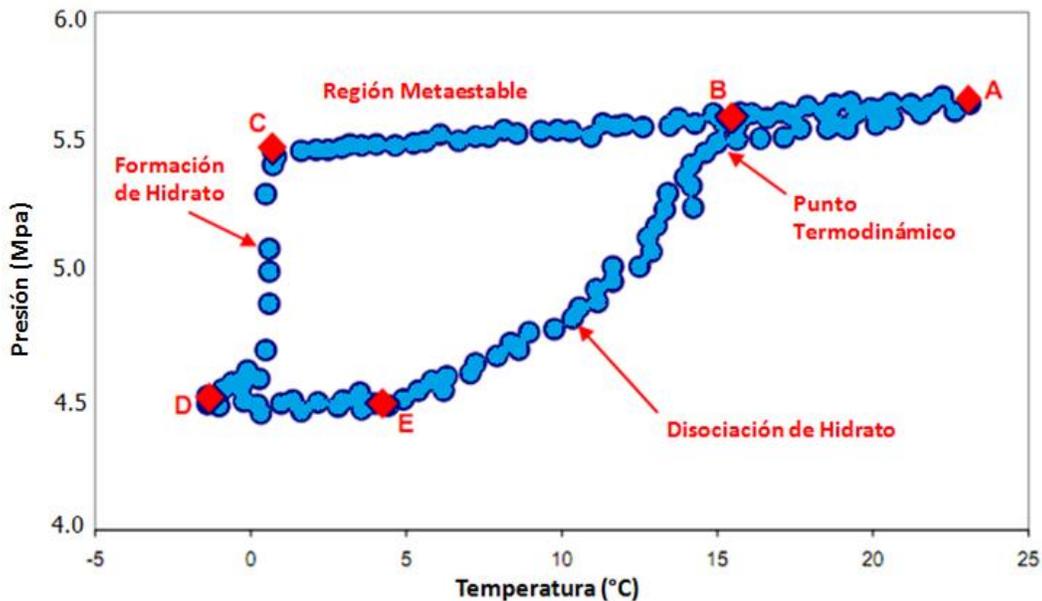


Figura 1.4 Resultados de experimento de formación/disociación de hidrato. (2)

En la Figura 1.5 se muestra el diagrama de fase parcial de propano – agua en la región de hidrato. Se basa en datos experimentales e indica varios tipos de equilibrio. El punto Q1 denota el equilibrio entre hidrato – hielo – vapor rico en propano y agua líquida y el punto Q2 el equilibrio entre hidrato – agua líquida – propano líquido y en vapor. La línea KL es la presión de vapor del propano.

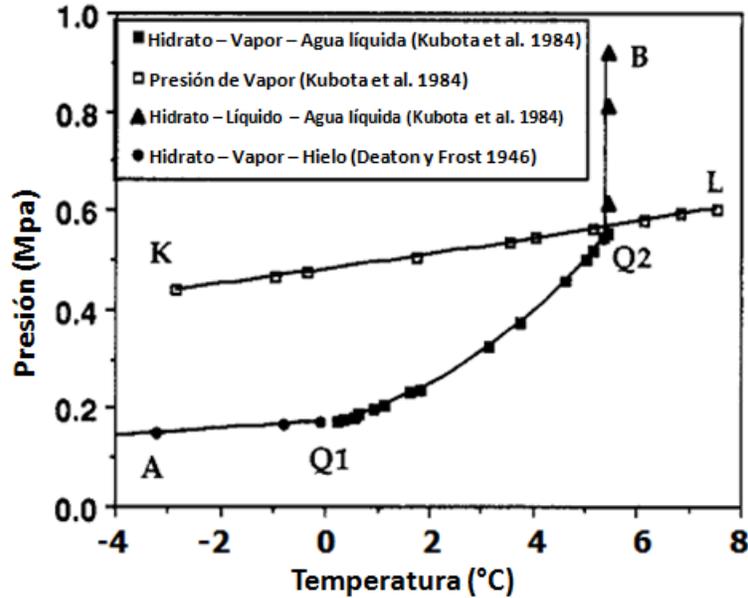


Figura 1.5 Diagrama de fase parcial propano – agua en la región de hidrato. Las líneas continuas son interpolaciones de los datos experimentales.⁽⁹⁾

Como se observa en la gráfica, en los puntos Q1 y Q2, considerados como el inicio y el término de la curva de disociación de hidrato mostrada en la Figura 1.5, hay una coexistencia de fases. Estos puntos han sido reportados para algunos compuestos y se encuentran en la Tabla 1.3

Tabla 1.3 Propiedades de algunos formadores de estructura I y II⁽¹³⁾

Molécula huésped	Estructura	T(°C); P(MPa) a Q ₁	T(°C); P(MPa) a Q ₂	T(°C) P = 0.1013MPa
CO ₂	I	0; 1.26	9.9; 4.5	-55
CH ₄	I	-0.2; 2.56	No hay Q ₂	-78.7
Ciclopentano	II	–	–	6.8 ⁽¹⁵⁾
Diclorometano	II	0; 0.0155	1.7; 0.0214	–
Tetrahidrofurano	II	-1	4.4	4.4 ⁽¹³⁾ – 5 ⁽¹⁶⁾

1.1.4 ¿Dónde se forman los hidratos?

1.1.4.1 Formación de hidratos en la naturaleza

Se ha comprobado que los hidratos de gas existen naturalmente sólo en 2 tipos de áreas; ⁽¹⁷⁾ la primera en tierra en las regiones con "permafrost" (donde la temperatura bajo el punto de congelación del agua existe permanentemente) en Alaska, Norte de Canadá y Siberia en Rusia y la segunda bajo el lecho del fondo marino. En el fondo de los océanos los hidratos se forman por las condiciones de alta presión hidrostática (50 a 100 atmósferas), bajas temperaturas del fondo y una adecuada concentración de gas.

Los hidratos de metano son los más comunes, pero pueden incluir etano y otros gases. Los hidratos de gas no solamente existen en las condiciones de aguas frías y profundas de los fondos marinos. En el golfo de México se ha observado la presencia de hidratos desde aguas poco profundas, con temperaturas de hasta 20° C, hasta más de 2000 metros de profundidad. ⁽¹⁸⁾

1.1.4.2 Formación de hidratos en la industria.

La formación de hidratos ha presentado problemas en la industria del petróleo y gas natural. Aun cuando el problema se presente a nivel de transporte o procesamiento, la formación de los hidratos puede ocasionar paros, así como la destrucción de bienes valiosos.

El gas natural en la industria es depositado en un contenedor con agua saturada, cuando se distribuye en separadores. La temperatura desciende y se forman hidratos de gas sólidos y tapan las tuberías y otros equipos de proceso. La cantidad de agua contenida en gases naturales es considerable, he aquí el riesgo de la formación de hidratos. Estos no solo se forman en hidrocarburos en fase vapor, sino también en la fase líquida.

Se ha sugerido que la recuperación de petróleo una vez formado el hidrato podría ser fácil al descomponerse los cristales y el hidrocarburo regrese al petróleo diluyéndose en este. Existen diferentes técnicas para eliminar este problema, que van desde la modificación de las

condiciones de trabajo para no tener la presión y temperatura adecuadas para su formación, hasta el uso de inhibidores que impidan su formación.

Junto con otros depósitos potenciales de sólidos, como ceras y asfaltenos, los hidratos son un serio problema para la industria de petróleo. La remediación para los bloques de hidrato puede presentar dificultades técnicas significativas con mayores implicaciones de costos. ⁽¹⁹⁾

La presencia de hidratos puede tener serias implicaciones de seguridad para las operaciones de perforación, ya que las condiciones que prevalecen durante la perforación, es factible la formación de hidratos. Además, la aparición de hidratos cercanos a la superficie puede presentar un peligro durante la perforación por la liberación de gas dentro del pozo.

Finalmente, como los avances en la industria del petróleo se enfocan en aguas profundas, las dificultades asociadas con la formación de hidratos comienzan a ser más significantes. Los fluidos de aguas profundas tienden a estar a temperaturas relativamente más bajas.

1.1.5 Mecanismo de formación

El mecanismo de formación de hidratos consta de dos etapas, nucleación y crecimiento. Para explicarlo, se recurrirá al experimento de Bishnoi. ⁽²⁰⁾ El mecanismo consiste en alimentar lentamente metano en un tanque enchaquetado con agitación, el cual tiene conectado un manómetro y una válvula para su alimentación. En el sistema se fijan las condiciones de presión y temperatura óptimas para la formación de hidratos. Después de un tiempo se observó una disminución en la presión del sistema, debido a la disolución del gas en el agua. En este momento, se alimentó metano para mantener la presión constante. El aumento en la concentración de metano está representado en la Figura 1.6 por la trayectoria del punto A al punto B, y corresponde a la *disolución*.

Bishnoi ⁽²⁰⁾ notó que llegado al punto en el cual la cantidad de metano alimentado era la exacta para solubilizarse en el agua, la presión seguía disminuyendo, por lo cual suministró más metano (Figura 1.6 del punto B a C) hasta que la presión se mantuvo constante (Figura 1.6 del punto C a D).

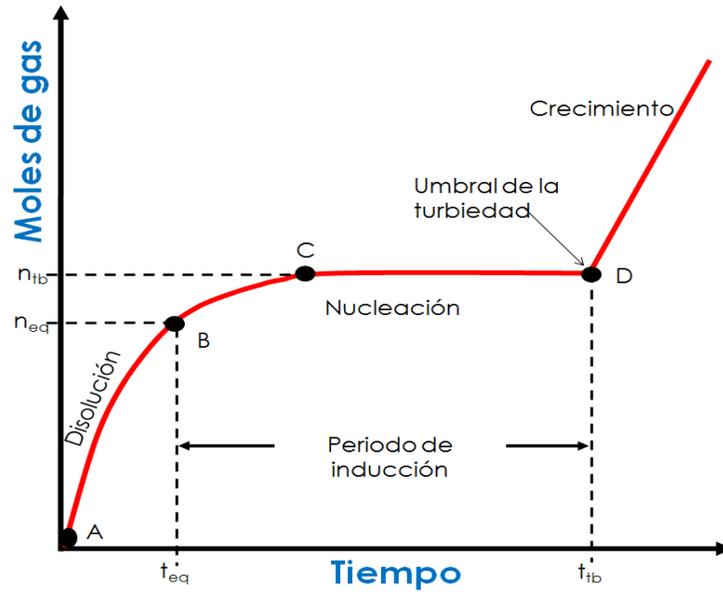


Figura 1.6 Esquema del experimento de Bishnoi⁽²⁰⁾ para conocer el mecanismo de formación de hidratos de metano

Después del periodo a presión constante, notó que la presión disminuyó rápidamente y tuvo que alimentar más gas para estabilizar nuevamente el sistema. En la Figura 1.6, este lapso se denota como crecimiento y va del punto D en adelante. Lo que observó Bishnoi⁽²⁰⁾ con este experimento fue que en efecto, la primer etapa de alimentación (Figura 1.6 del punto A a B), solamente hubo una disolución de metano en agua. Sin embargo, en la etapa de nucleación (Figura 1.6 del punto B a D), lo que ocurre es la interacción de las moléculas de agua entre si y su contacto con las moléculas de metano.

A este respecto, las moléculas de agua pueden formar redes pequeñas, de dos o tres moléculas y disociarse porque el tamaño que alcanzan no es estable, se forman redes y disocian una y otra vez, a este periodo se le llama *tiempo de inducción*. Cuando forman estructuras más grandes, la energía que requieren para disociarse es mayor que la requerida para estar unidas, por lo tanto, permanecen en forma de red. Es entonces cuando termina el *tiempo de inducción* y hay un *crecimiento* de precursores de núcleos, es decir, pequeñas redes cuyo tamaño ya es estable para formar cristales que crecen en tres dimensiones formando las estructuras anteriormente mencionadas (SI, SII y SH).

Un esquema de esta etapa de nucleación se encuentra en la Figura 1.7. En la última parte del experimento, Bishnoi⁽²⁰⁾ alimentó rápidamente mas metano al sistema, porque una vez que

encuentran estabilidad los núcleos, el crecimiento de cristales es muy rápido, ya que las moléculas de gas son adsorbidas en las cavidades formadas por moléculas de agua.

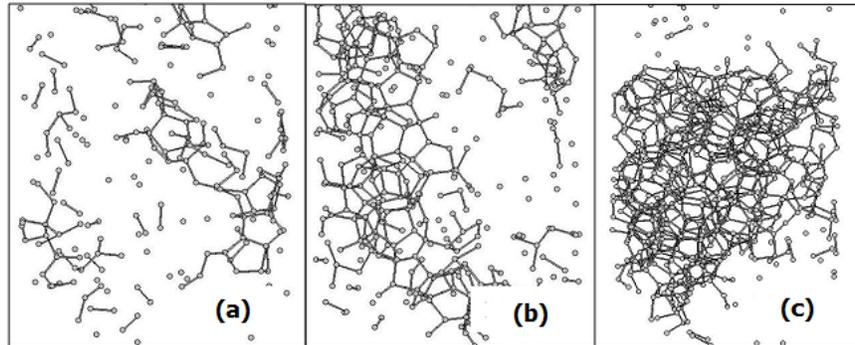


Figura 1.7 Nucleación simulada de hidrato. La red de moléculas de agua muestra la estructura del hidrato llevada a diferentes tiempos (a) 0.6 ns; (b) 10.5 ns y (c) 40.2 ns. ⁽²¹⁾

1.2 Cinética de formación de hidratos.

1.2.1 Descripción

En las primeras etapas de la formación de hidratos, como ya se explicó, ocurre la *nucleación*, la formación de una fase sólida en el sistema líquido-líquido. ^{(22) (23)} Inicialmente, los cristales sólidos del pre-hidrato, también llamados núcleos, son inestables. Esta inestabilidad es explicada por la cantidad de energía requerida para que los núcleos construyan su propia superficie. Un incremento en la superficie de la partícula, en consecuencia resulta en un incremento de la energía libre de la fase sólida relativa a la fase de la mezcla homogénea. Sin embargo, en la región estable del hidrato, un incremento en el volumen de la partícula resultará en un decremento en la energía libre de la fase sólida. Una ecuación que describe la energía libre de la fase sólida relativa a la de la solución homogénea, ΔG_{hom} es entonces, si las partículas son asumidas como esféricas: (13)

$$\Delta G_{hom} = \frac{4}{3}r^3\pi G_v - 4\pi r^2\sigma \quad (1.1)$$

Donde ΔG_{hom} es el cambio de la energía libre de Gibbs del sistema sobre las partículas si no hay impurezas presentes, G_v es la energía liberada debido a la formación del sólido por unidad de volumen, r es el radio del núcleo de hidrato y σ es la energía ganada por la formación de una nueva superficie por unidad de superficie.

Después de que la partícula del pre-hidrato ha crecido más allá de un tamaño crítico r_{cr} , el sistema no requiere energía adicional para la estabilización de la superficie del núcleo, así promueve el crecimiento de las partículas y produce una liberación de la energía del sistema.

El escenario de la nucleación descrito anteriormente, representa un caso idealizado de *nucleación homogénea*, que tiene lugar en sistemas supersaturados. Sin embargo, la presencia de impurezas en el sistema (llamada *centros de nucleación* o *sitios de nucleación*) facilita la nucleación, que en ese caso, es heterogénea. ^{(22) (24)}

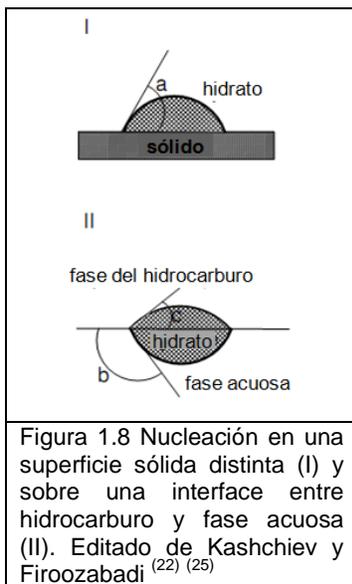


Figura 1.8 Nucleación en una superficie sólida distinta (I) y sobre una interfase entre hidrocarburo y fase acuosa (II). Editado de Kashchiev y Firoozabadi ^{(22) (25)}

Cualquier sólido contaminante, distinto de las gotas líquidas puede formar el centro de nucleación heterogénea, ya que la energía ganada para la formación del núcleo de hidrato sobre la superficie de las impurezas es menor comparada con la nucleación homogénea. Esto se puede expresar como:

$$\Delta G_{het} = f(a, b, c) \Delta G_{hom} \quad (1.2)$$

Donde $f(a, b, c)$ es un factor de corrección, que depende de los ángulos de contacto (13) a , b , c entre la línea tangencial de la superficie del núcleo y la interfase. (Figura 1.8)

Una descripción de la cinética de nucleación de hidrato no estaría completa sin una descripción del *tiempo de inducción* ⁽²⁶⁾ y la velocidad de nucleación. ⁽²⁷⁾

El primer término es una medición temporal del periodo durante el cual el sistema está en estabilidad termodinámica, para hidratos antes de que la formación real de cristales comience, el sistema está en un estado metaestable. Este parámetro depende del nivel de supersaturación del sistema y de la cantidad de impurezas presentes que reduzcan la energía del obstáculo. ⁽²²⁾ La duración del periodo también depende de la presencia de inhibidores cinéticos.

El segundo término es la velocidad de producción de las partículas de pre-hidrato y es dependiente de la supersaturación. ⁽²⁸⁾ También está relacionado a una variedad de otros

parámetros del sistema como son: el tamaño de la molécula huésped, las características geométricas del sistema, la presencia de impurezas, la “historia” del agua (supercalentamiento previo, formación de hidrato/hielo) y la transferencia de masa que depende del mezclado del sistema.⁽¹³⁾

En contraste a los procesos estocásticos de nucleación de hidratos, el crecimiento de hidratos está ampliamente descrito en la literatura.⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾ Físicamente, el crecimiento ⁽³⁰⁾ tiene lugar a través de la incorporación de moléculas de gas en las cavidades de agua en la vecindad de los núcleos pre-formados.

La velocidad de crecimiento de hidratos depende fuertemente de la velocidad de difusión del gas a través del líquido a la superficie de las partículas. Como fenómeno difusional, depende del área de la interface gas-agua (en este trabajo líquido-líquido) y de las condiciones P-T del sistema. En adición, la velocidad de la difusión de gas es una función de la intensidad de turbulencia ⁽³¹⁾ y de las propiedades físicas del medio donde se realiza.

Un concepto interesante que afecta el tiempo de inducción en la formación de hidratos es el “efecto memoria”.

1.2.1 Efecto memoria

El “efecto memoria”, es un fenómeno interesante que surge en observaciones hechas de varios experimentos. Vysniauskas y Bishnoi ⁽³⁰⁾ encontraron que el periodo de inducción fue mucho menor cuando se usa agua descongelada, obtenida después de la disociación de hidrato, que en el caso de agua enfriada simplemente obtenida de la llave. En otras palabras, las moléculas de agua parecen tener “memoria” de la estructura que tuvieron antes de que la fase de hidrato se formara. Este fenómeno ha sido referido como el “efecto memoria”.

Barrer y Edge ⁽³²⁾ mezclaron hielo y gas inerte, incluyendo xenón, criptón y argón, con cloroformo y midieron la velocidad de formación de hidrato por absorción del gas inerte. Observaron que no hubo tiempo de inducción durante la formación de hidratos de xenón y argón. Falabella ⁽³³⁾ usó un aparato similar con bolas de acero inoxidable y de nuevo no encontró tiempo de inducción para xenón, acetileno, etileno, etano y dióxido de carbono.

Vysniauskas y Bishnoi,⁽³⁰⁾ formaron hidratos de metano por encima del punto de congelación del agua usando un reactor de agitación semi-batch. Encontraron que la historia de muestras de agua (caliente, bidestilada, agua fría, y agua descongelada y disociada de hidratos) afecta el retraso del tiempo para la formación de núcleos, pero no observaron efectos sobre la cinética total de la formación de hidrato después que la nucleación comenzó. Englezos y Bishnoi,⁽³⁴⁾ hicieron experimentos de hidratos de metano y etano donde encontraron que el tiempo de inducción disminuye cuando aumenta la fuerza motriz.

El efecto memoria es un concepto que se hace presente en este trabajo y es parte importante en el desarrollo del protocolo diseñado en DSC y es útil para verificar la reproducibilidad de la etapa de cristalización en reometría.

1.3 Hidratos en emulsión

La interface entre el gas y el agua, representan un lugar ideal para la formación de hidratos de gas en sistemas de producción de hidrocarburos. La Figura 1.9 ilustra un modelo propuesto para la formación de hidrato en un sistema de flujo de multifases que contiene agua, petróleo y gas,⁽³⁵⁾ donde los hidratos se forman en la interface de las gotas de agua que entran en la fase del aceite, y/o de las burbujas que entran en la fase del agua. Frecuentemente un pequeño volumen, alrededor del 4% del agua forma hidrato.⁽³⁶⁾

En la fase del petróleo, los hidratos incrustados en las gotas de agua pueden aglomerarse en grandes masas de hidratos, haciendo que incremente de manera considerable la viscosidad, y eventualmente, puede formar un tapón. La superficie de las gotas en las emulsiones agua en aceite (W/O), es un lugar crítico para la formación y aglomeración de hidratos.

Otro aspecto que puede llamar la atención, son los inhibidores naturales contenidos en el petróleo como los asfaltenos. Los inhibidores del petróleo se caracterizan por tener tensoactivos naturales que previenen la aglomeración de partículas de hidrato y permiten el transporte de fluidos que contienen hidrato sin la formación de tapones.

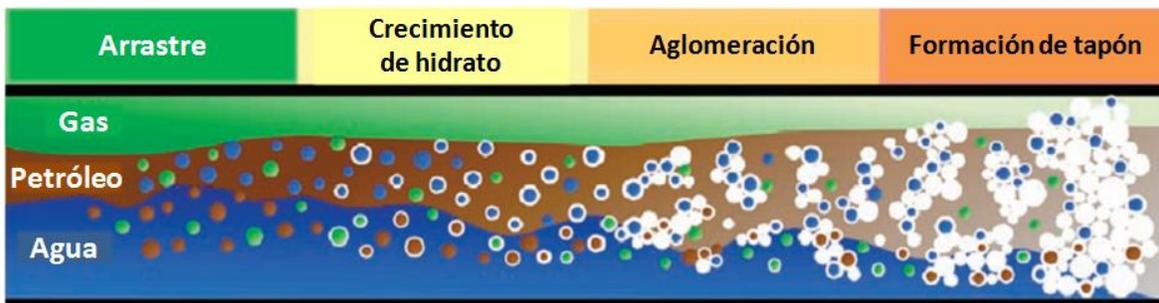


Figura 1.9 Modelo conceptual para la formación de hidrato en sistemas de flujo multifase que contiene agua, petróleo y gas [Adaptado de las referencias (36) y (4)]

Debido a estas observaciones, es importante hacer una revisión sobre conceptos fundamentales de tensoactivos y emulsiones, para identificar el fenómeno interfacial, las interacciones químicas involucradas en la formación de hidratos de gas y la aglomeración en sistemas de petróleo y gas. Estos conceptos pueden ser la base para el desarrollo de nuevas técnicas de prevención de hidratos de gas.

1.3.1 Emulsiones

En la industria del petróleo se encuentran dos tipos de emulsiones: agua en aceite (W/O) y aceite en agua (O/W). Las emulsiones se definen como mezclas termodinámicamente inestables de dos líquidos inmiscibles (uno continuo y el otro disperso), lo que significa que ellos se van a separar en algún tiempo. La separación de las fases inmiscibles dependerá de la velocidad de coalescencia de la fase dispersa. La formación de una emulsión requiere por lo menos de tres componentes: dos fases inmiscibles (aceite y agua) y un agente emulsificante, llamado tensoactivo, puede ser el componente natural de una fase.

1.3.2 Tensoactivos

En sistemas de petróleo y gas natural, hay tensoactivos naturales, tales como ácidos, sales, alcoholes, éteres y otros compuestos orgánicos. También hay tensoactivos sintéticos, que son inhibidores de corrosión, antiaglomerantes de hidratos, agentes antiespumantes, etc. Debido a que los tensoactivos están presentes en la industria, es necesario considerar el efecto que causan en la formación de hidratos.

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas que presentan una doble afinidad para sustancias polares y no polares. En esta configuración simple, una molécula de tensoactivo tiene dos tipos de grupos funcionales, un grupo hidrofílico o grupo polar (soluble en agua), y uno lipofílico o grupo no polar (soluble en aceite); un ejemplo de un tensoactivo común es el dodecil sulfato de sodio (SDS) y un esquema de una estructura molecular típica se ilustra en la Figura 1.10.

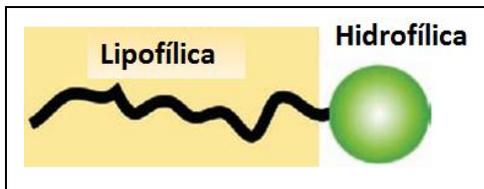


Figura 1.10 Esquema de una molécula de tensoactivo, se identifican los grupos hidrofílico y lipofílico. ⁽⁴⁾

La molécula del tensoactivo tiende a ser soluble en agua si el grupo hidrofílico es más importante, en particular si el tensoactivo es iónico y la cadena de hidrocarburos del grupo lipofílico es relativamente corto (menos de 12 carbonos de largo). Por otro lado, una cadena de hidrocarburo (mayor a 16 átomos de carbono) hará que la molécula del tensoactivo sea más soluble en aceite.

La estructura química de los tensoactivos y otros parámetros como la temperatura y presión pueden alterar la afinidad de los tensoactivos en la fase de agua o de aceite.

Las moléculas de tensoactivos presentan dos propiedades fundamentales: adsorción interfacial y asociación entre ellas, que es lo principal para permitir que formen estructuras y mejoras en la solubilización. La adsorción de moléculas de tensoactivo a las interfaces es permitida por su doble afinidad a sustancias polares y no polares. Algunos diagramas esquemáticos de la adsorción de una molécula de tensoactivo a las interfaces se muestran en la Figura 1.11

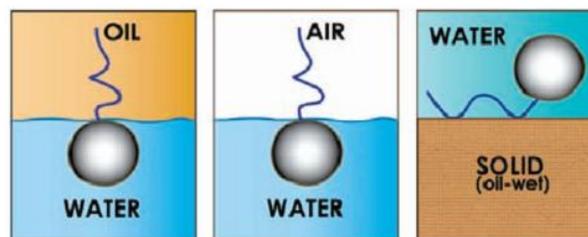


Figura 1.11 Adsorción de la molécula de un tensoactivo en las interfaces líquido/líquido, gas/líquido y líquido/sólido. ⁽⁴⁾

Inicialmente, cuando los tensoactivos solubles en agua son agregados a una solución acuosa, las moléculas de tensoactivo se adsorben a cualquier interface disponible hasta que esta se satura.

La orientación y la estructura dependen del sistema. Con un incremento en la concentración, las moléculas del tensoactivo comienzan a asociarse, formando agregados esféricos llamados micelas. La asociación del tensoactivo es llevada por la hidrofobicidad de su grupo lipofílico que evita mezclarse con el agua.

La concentración del tensoactivo a la cual se forma la primer micela es conocida como concentración micelar crítica (CMC). Esta depende de la estructura molecular del tensoactivo y de las condiciones fisicoquímicas. A concentraciones por encima de la CMC, moléculas adicionales de tensoactivo se incorporan dentro de las micelas.

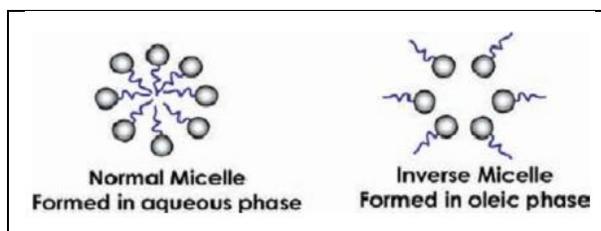


Figura 1.12 Asociación de moléculas de tensoactivo formando micelas normales en una fase acuosa y micelas inversas en una fase oleica (aceite).⁽⁴⁾

Un gran incremento en la concentración de tensoactivo puede promover la formación de agregados más complejos en forma de cilindro, hexágono empacado, estructuras laminares, micelas tipo gusano, y otras estructuras.⁽³⁷⁾ Por otro lado, es posible la formación de micelas inversas con tensoactivos solubles en aceite, cuando la

parte hidrofílica se agrega para evitar formarse con la fase oleica (aceite). La Figura 1.12 muestra un esquema de micelas normales e invertidas. Otra propiedad importante en las soluciones de tensoactivos es la solubilización de moléculas no polares (aceite) en el interior de micelas normales en la fase acuosa o agua dentro de micelas inversas en la fase oleica. Por arriba de la CMC, la solubilización se incrementa por la incorporación de una fase no soluble dentro de las micelas.

1.3.3 Efecto de tensoactivos en la formación de hidratos

La asociación de moléculas de tensoactivo en forma de micelas a concentraciones arriba de la CMC acelera la formación de hidratos y reduce el tiempo de inducción en sistemas estáticos,

que son de especial interés para la aplicación de hidratos en el almacenaje y transporte de gas natural. ⁽³⁸⁾ Zhong y Rogers ⁽⁶⁾ estudiaron la formación de hidratos en emulsión y sugirieron que las micelas actúan como un punto de nucleación incrementando la solubilidad de hidrocarburos en la fase acuosa e induciendo la formación de cristales de hidrato alrededor de la micela, en el seno de la fase acuosa entre la interface gas/agua. Consecuentemente, la velocidad de formación de hidrato se incrementó más de 700 veces y el tiempo de inducción para la nucleación disminuyó comparado con sistemas sin tensoactivos.

La morfología de la película de hidrato que se forma en la interface hidrocarburo/agua es afectada por la adsorción de las moléculas del tensoactivo a la interface. Los tensoactivos tienden a promover la formación de hidratos en la interface disminuyendo la tensión interfacial en la interface agua/gas, facilitando así el transporte de gas en contacto con el agua. ⁽⁴⁾ Debido a esto, la investigación presentada se basa en la promoción de la formación de hidratos utilizando tensoactivos, si bien el sistema utilizado no es agua/gas, el ciclopentano y diclorometano son líquidos inmiscibles en agua y son los hidrocarburos estudiados en emulsión mediante DSC. Los tensoactivos empleados en este trabajo incrementan la transferencia de masa entre las dos fases tal como lo hacen los tensoactivos en los sistemas agua/gas.

1.4 Cristalización

La cristalización es un proceso en el que se realiza un cambio de fase, pasando el sistema de un estado de desequilibrio (desde disolución, estado fundido, etc.) al estado de equilibrio. En este proceso el sistema incrementa el orden ya que pasa de un sistema relativamente desordenado (la disolución o emulsión) a un sistema mucho más ordenado (el cristal). Los cristales son creados cuando se forman núcleos y después crecen. Los procesos cinéticos de nucleación y crecimiento requieren de la sobresaturación del sistema, que se puede obtener por tres métodos distintos. Primero, si la solubilidad del soluto aumenta fuertemente con la temperatura, como ocurre frecuentemente con muchas sales inorgánicas y sustancias orgánicas, una solución saturada se transforma en sobresaturada simplemente disminuyendo la temperatura por enfriamiento. Segundo, si la solubilidad es relativamente independiente de la temperatura como en el caso de sal común, la sobresaturación se puede dar evaporando una parte del disolvente. Finalmente, si tanto el enfriamiento como la evaporación no resultan

adecuados, como en el caso de solubilidad elevada, la sobresaturación se puede generar añadiendo un tercer componente. El tercer componente puede actuar físicamente dando lugar a una mezcla con el disolvente original en la que la solubilidad del soluto disminuye bruscamente. El sistema intenta encontrar el equilibrio termodinámico a través de la nucleación y el crecimiento del núcleo. Hay dos tipos de nucleación, primaria y secundaria y se describirán a continuación.⁽³⁹⁾

1.4.1 Nucleación primaria

Es aquella en la que el origen de la nueva fase sólida no está condicionado ni influenciado por la presencia de la fase sólida que se origina. Se trata, por ejemplo, de la nucleación de una fase sólida en una disolución absolutamente limpia, esto es, en una disolución libre de cualquier clase de partículas de la fase sólida, o bien en una disolución que contenga únicamente partículas extrañas a la fase sólida que se forma. De acuerdo con esto, dependiendo de si las partículas extrañas a la fase sólida influyen en la nucleación o no, se distinguen dos mecanismos de la nucleación primaria: nucleación heterogénea y homogénea, respectivamente.

1.4.1.1 Nucleación homogénea

Durante la nucleación homogénea, el origen de las partículas de la nueva fase no se produce ni está influido por la presencia de impurezas o de otras especies químicas en el sistema en el cual transcurre la nucleación. Se trata de la nucleación en un sistema que no contiene en absoluto ninguna partícula de la fase sólida. No se descarta que las partículas de la fase sólida puedan estar presentes en el sistema en el que transcurre la nucleación, pero no deben de ninguna manera facilitar o condicionar el origen de las nuevas partículas.

1.4.1.2 Nucleación heterogénea

En esta nucleación, existen partículas extrañas a la solución que facilitan la formación de la nueva fase; por tanto, actúan como catalizador de la nucleación y facilitan el nacimiento de los precursores de núcleos. Todos los sistemas, sobre todo los líquidos, contienen partículas extrañas sólidas con un amplio espectro de dimensiones, partículas tales como polvo, partículas de las paredes del recipiente, etc., que son muy difíciles y en muchos casos imposibles de

eliminar del sistema. Por ello, en condiciones normales, si no se emplean medidas especiales, los sistemas con sobresaturaciones menores que las correspondientes al valor crítico para la nucleación homogénea, tendrán tendencia a formar partículas de la nueva fase mediante nucleación heterogénea.

Ambas nucleaciones, homogénea y heterogénea, tienen lugar en la ausencia de cristales de su propia solución.

1.4.2 Nucleación secundaria

Designa aquel proceso de formación de cristales de la nueva fase que está condicionado por la presencia de partículas de la misma fase en el sistema sobresaturado y por cuya causa ocurre. Juega un papel importante en la cristalización a nivel industrial, y representa uno de los principales mecanismos de formación de nuevos cristales. En esta nucleación, los precursores de los nuevos cristales se pueden originar en la superficie del cristal en crecimiento, en la capa límite del líquido contiguo al cristal, o en el volumen de la disolución sobresaturada que se encuentra en las cercanías del cristal. Existen tres posibles mecanismos de nucleación secundaria, por desintegración de dendritas, nucleación vegetativa y de contacto, esta última, es la más importante para este trabajo como se explica a continuación.

1.4.2.1 Nucleación secundaria de contacto

Es la más ampliamente estudiada. Se forman núcleos por contacto entre un cristal creciendo y las paredes de la vasija, el agitador, el propulsor de la bomba u otros cristales. Es el mecanismo más importante de nucleación secundaria en cristalizadores que manejan sustancias de solubilidad media o alta. ⁽⁴⁰⁾ Estudios en la superficie de cristales mostraron la producción directa de cristales en el rango de tamaños entre 1 y 10 μm con algunos fragmentos mayores de hasta 50 μm . El número total de cristales y su distribución depende de la sobresaturación de la disolución, a mayores sobresaturaciones se producen mayores fragmentos a pesar de que el número de los menores de 5 μm es relativamente independiente de la sobresaturación

De lo anterior se deduce que el tiempo necesario para que en una disolución homogénea aparezcan partículas observables de la nueva fase, depende sobre todo de su sobresaturación.

Para una sobresaturación mayor a un determinado valor crítico, las partículas de la nueva fase aparecen en un corto periodo de tiempo, mientras que para una sobresaturación menor, el tiempo necesario para el origen de las partículas de la nueva fase es largo, y frecuentemente supera los tiempos reales de observación, según la velocidad de formación de las partículas de la nueva fase: (I) En la zona con sobresaturación baja, la disolución se comporta como estable, debido a que se forma sólo una cantidad despreciable de nuevos cristales, y sólo después de un largo tiempo. Esta zona se denomina zona metaestable. (II) En la zona de mayor sobresaturación, los nuevos cristales se forman rápidamente en la disolución y en grandes cantidades. Esta se llama zona lábil.

Una de las primeras explicaciones cualitativas de la cristalización postulada por Miers, propone la formación de núcleos y de cristales en una solución. Esta teoría se ilustra en la Figura 1.13 donde la línea AB corresponde a la curva normal de solubilidad. Cuando se enfría una muestra de la solución desde el punto *a*, primero tiene que cruzar la curva de solubilidad. La muestra no cristalizará hasta superenfriarse en algún punto *b*, donde se inicia la cristalización y la concentración disminuye hasta el punto *c* si no continúa el enfriamiento. La curva CD, llamada curva de supersolubilidad, representa el límite en el que la formación de núcleos empieza de manera espontánea y, por tanto, en el que se puede iniciar la cristalización.

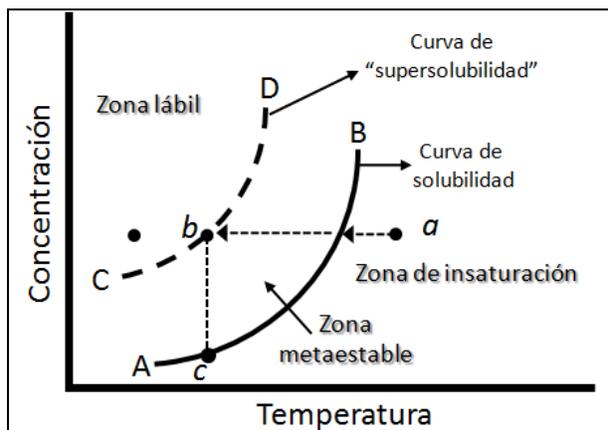


Figura 1.13 Explicación cualitativa de Miers del proceso de cristalización: curva de solubilidad (AB) y curva de "supersolubilidad" (CD).⁽⁴⁰⁾

Cualquier cristal de la región metastable tendrá crecimiento. La tendencia actual considera a la curva de supersolubilidad como una zona donde la velocidad de nucleación aumenta con gran rapidez. Sin embargo, el gran valor de la explicación de Miers postula que, cuanto mayor es el grado de sobresaturación las posibilidades de formación de núcleos son más grandes.⁽⁴⁰⁾

La metaestabilidad, es la característica que posee un sistema con varios estados de equilibrio, durante un considerable periodo de tiempo, es un estado de equilibrio débilmente estable. Sin

embargo, bajo la acción de perturbaciones externas (a veces no fácilmente detectables) dichos sistemas exhiben una evolución temporal hacia un estado de equilibrio fuertemente estable, en este caso, la cristalización. Como se observa en la Figura 1.13 a menor temperatura, el sistema se aleja más de la zona metaestable, y por lo tanto, cristaliza más rápido. La metodología que se sigue en este trabajo para detectar la formación de hidrato, aleja al sistema de su estado de equilibrio, alterando su metaestabilidad enfriándolo súbitamente.

1.5 Reometría

Las pruebas hechas mediante reometría tienen como finalidad determinar un cambio en la viscosidad de la mezcla THF-agua que indique la cristalización o disociación del hidrato en función de un enfriamiento o calentamiento programado. El reómetro de Coutte utilizado en este trabajo permite subenfriar el sistema indicando la variación en la viscosidad con una tasa de enfriamiento programada, además permite utilizar rampas de temperatura donde se observa la formación de hidrato. En las secciones de este apartado se detallan aspectos importantes como son: la aplicación de la reometría en la investigación de hidratos, conceptos generales de reología, reometría y el efecto de la temperatura y la presión sobre la viscosidad de los líquidos.

1.5.1 Aplicación de la reometría en la investigación de hidratos

Los primeros estudios de reometría de hidratos ⁽⁴¹⁾ involucran una prueba de inhibidores de baja dosificación (LDHIs por sus siglas en inglés). La información publicada en la actualidad acerca de hidratos estudiados mediante reometría incluye la caracterización de suspensiones de hidratos, ⁽⁴²⁾ investigaciones sobre las propiedades del flujo de hidratos en sistemas de agua ⁽⁴³⁾ y mediciones de viscosidad en sistemas de petróleo. ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁴⁵⁾

La presencia de cristales de hidratos en los fluidos puede causar un incremento significativo en la viscosidad. ⁽⁴⁶⁾ El cambio de fase de agua a hidrato resulta en la formación de una suspensión llamada “lodo de hidrato”. Las propiedades de este lodo dependen de la distribución del tamaño de partícula, densidad de la partícula y desde un punto de vista de aseguramiento de flujo, de la viscosidad. La reología de este lodo de hidrato ha sido estudiada en las áreas de petróleo ⁽⁴²⁾ y de refrigeración. ⁽⁴⁷⁾

La investigación de reología de hidratos no ha sido tan profundizada,⁽⁴⁸⁾ comparada con otras áreas de investigación, aún cuando se ha mostrado que la reometría es una herramienta efectiva para estudiar la formación de hidratos. En esta investigación se hace uso de la reometría para conocer las variaciones de la viscosidad durante el periodo de nucleación, la cristalización y finalmente la disociación de hidrato. Un incremento drástico en la viscosidad a temperatura constante indica que el hidrato ya está formado mientras que una disminución en la viscosidad durante el calentamiento del sistema indica la temperatura de disociación del hidrato.

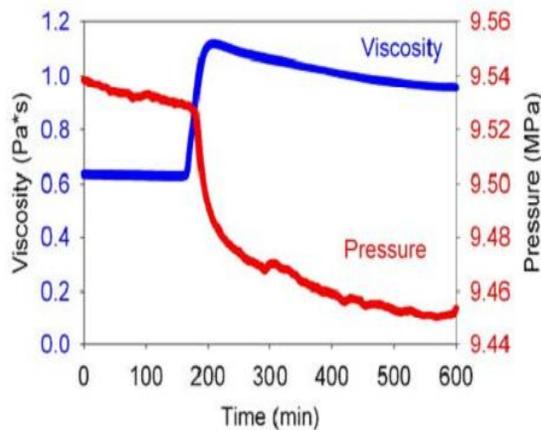


Figura 1.14 Incremento de la viscosidad y disminución de la presión debido a la formación de hidrato de metano a rapidez de corte constante de 100s^{-1} y temperatura constante de 0°C .⁽⁴⁸⁾

caracterizada por el incremento en la viscosidad de aproximadamente 0.6 a 1.1 Pa.s mientras que la presión disminuyó de 9.52 a 9.45 MPa (Figura 1.14).

A diferencia de la investigación hecha por Rensing *et al.*,⁽⁴⁸⁾ las pruebas desarrolladas en esta investigación se realizan a la presión atmosférica de la Ciudad de México que es de 0.0756 MPa en la Delegación Gustavo A. Madero.⁽⁵⁾ Por lo tanto, en este trabajo se observa la variación de la viscosidad como función de la temperatura siguiendo el protocolo experimental que se describe en el capítulo 2.

Un ejemplo de investigación de hidratos mediante reometría está reportado por Rensing *et al.*⁽⁴⁸⁾ En dicho trabajo se realizó una prueba con un reómetro comercial TA Instruments AR-G2 equipado con una celda de presión. La muestra estuvo sujeta a una rapidez de corte constante de 100s^{-1} y fue enfriada de 20 a 0°C . (la tasa de enfriamiento fue de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Después de la rampa de temperatura, la muestra se mantuvo a 0°C , observándose que la viscosidad alcanzó un valor estable durante 160 minutos donde se lleva a cabo la nucleación. Posteriormente, ocurrió la cristalización de hidrato,

1.5.2 Definición de reología

La reología⁽⁴⁹⁾ es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los materiales. En la práctica la reología se dedica fundamentalmente al estudio de materiales formados por moléculas grandes o macromoléculas y de fluidos que tienen una estructura, también conocidos como fluidos complejos. Estos materiales tienen propiedades intermedias entre las de los líquidos y los sólidos ideales. La mayoría de los fluidos que existen en la naturaleza tienen estas características intermedias y entre ellos destacan las soluciones poliméricas y de surfactantes, los polímeros fundidos, las suspensiones de partículas, los productos farmacéuticos, los cosméticos, las espumas, el concreto, los fluidos y tejidos biológicos, los alimentos, los cristales líquidos y muchos más.

Los fluidos mencionados anteriormente se denominan como no newtonianos y son aquellos cuyo comportamiento en flujo no puede ser descrito por la ley de Newton de la viscosidad expresada en la ecuación (1.3)

$$\tau_{xy} = \mu \dot{\gamma}_{xy} \quad (1.3)$$

Siendo la viscosidad la razón entre el esfuerzo de corte y la rapidez de deformación es decir:

$$\mu = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}_{xy}} \quad (1.4)$$

Mientras que para fluidos no newtonianos la viscosidad es función de la rapidez de deformación:

$$\tau_{xy} = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}_{xy} \quad (1.5)$$

La ecuación (1.5) expresa el modelo generalizado de Newton para la viscosidad de los fluidos. De las expresiones anteriores, μ es la viscosidad del fluido newtoniano y η del no newtoniano, τ_{xy} es el esfuerzo de corte y $\dot{\gamma}_{xy}$ es la rapidez de deformación o de corte. La viscosidad⁽⁵⁰⁾ es la propiedad física de los fluidos que caracteriza la resistencia al flujo y tiene unidades de Pa·s. El esfuerzo (Pa) se define como la fuerza (N) aplicada en una determinada área (m²). Un esfuerzo normal ocurre cuando la fuerza se aplica perpendicularmente sobre un área, y uno de corte se produce cuando la fuerza se aplica tangencialmente sobre el área de interés. El esfuerzo tiene unidades de N/m² o Pa. La rapidez de deformación⁽⁵¹⁾ es el cambio de deformación respecto al tiempo y tiene unidades de s⁻¹.

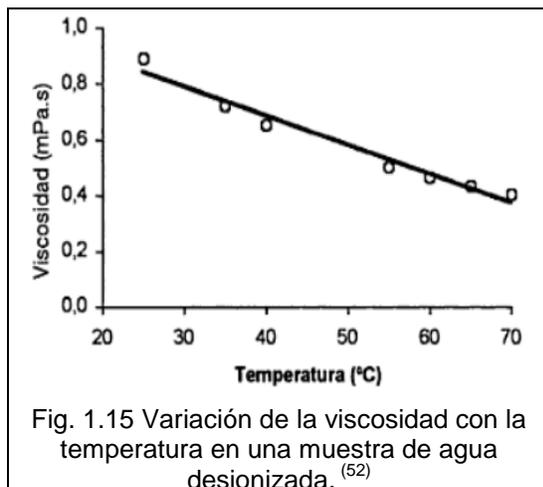
La ecuación (1.4) permite clasificar los fluidos viscosos en newtonianos y no newtonianos en situaciones de flujo estacionario. Si la viscosidad (μ) es constante con respecto a la rapidez de corte, entonces el fluido es newtoniano, sin embargo, si la viscosidad varía con respecto a la rapidez de corte es no newtoniano [$\eta(\dot{\gamma})$]. Con respecto a fluidos no newtonianos se observan dos comportamientos muy generales, fluidos adelgazantes y fluidos espesantes. Los fluidos adelgazantes exhiben una disminución de su viscosidad con el incremento de la rapidez de corte; mientras que los fluidos espesantes ⁽⁵²⁾ muestran un aumento en su viscosidad al incrementar la rapidez de corte.

Para la adecuada determinación de las propiedades reológicas de un material debe tenerse en cuenta que éstas dependen de diferentes variables físicas, como la naturaleza fisicoquímica del material, la temperatura, la presión, la rapidez de deformación o tipo de flujo, el tiempo de reposo, la historia de deformación y los campos externos de origen electromagnético.

1.5.3 Efecto de la temperatura en la viscosidad de los líquidos

En general la viscosidad depende de la temperatura y se observa que la viscosidad de los líquidos disminuye al aumentar la temperatura porque incrementa el movimiento de las moléculas que lo constituyen. La expresión más usada para describir la dependencia de la viscosidad con la temperatura es la ecuación de Andrade ⁽⁵³⁾

$$\mu = A e^{-\frac{B}{T}} \quad (1.6)$$



Donde T es la temperatura absoluta y A y B son constantes del líquido. Esta ecuación es también conocida con otros nombres, por ejemplo la ley de Arrhenius donde B es remplazada por E/R donde E es la energía de activación y R es la constante de gases universal. La energía de activación E es la energía necesaria para rebasar la barrera de energía potencial. Usando esta energía las moléculas son capaces de moverse contra la resistencia de flujo interno que es causada por la

fricción entre las moléculas vecinas. La Figura 1.15 muestra los valores experimentales

obtenidos al medir la viscosidad de agua desionizada en función de la temperatura, ⁽⁵²⁾ donde se aprecia una clara disminución de la viscosidad al aumentar la temperatura.

De acuerdo a la teoría de la viscosidad de los fluidos ⁽⁵⁰⁾ las moléculas en reposo están en constante movimiento, pero debido al compacto empaquetamiento, el movimiento queda reducido prácticamente a la vibración de cada molécula dentro de una “jaula” formada por las moléculas más próximas. Esta jaula está representada por la barrera de energía potencial. Eyring sugirió que un líquido en reposo sufre reordenaciones continuas, durante las cuales una molécula escapa desde una “jaula” a un “hueco” adyacente, y que de esta forma, las moléculas se mueven en cada una de las direcciones de las coordenadas cartesianas. En un proceso a presión constante al incrementar la temperatura del fluido se incrementa la energía cinética de las moléculas, permitiendo que éstas pasen la barrera de energía potencial y se muevan con mayor facilidad disminuyendo así la resistencia del líquido a fluir cuando está sujeto a un estado de esfuerzos. Por esta razón, la viscosidad de los líquidos disminuye al incrementarse la temperatura.

1.5.4 Efecto de la presión en la viscosidad de los líquidos.

La presión es otra variable que afecta a la viscosidad. En la mayoría de los casos, la viscosidad de un fluido aumenta con el incremento en la viscosidad. Sin embargo, los líquidos son influenciados muy poco por la presión. Esto es porque los líquidos, en contraste con los gases, son considerados como fluidos no compresibles a bajas o medianas presiones.

En un proceso isotérmico el incremento de la viscosidad con la presión se debe a que la cantidad de volumen libre en la estructura interna disminuye debido a la compresión, y las moléculas están más limitadas en su movilidad, la energía necesaria para vencer la barrera de energía potencial no es suficiente. Esto incrementa las fuerzas de fricción internas y, como consecuencia, la resistencia del flujo. ⁽⁵⁴⁾

1.5.5 Reometría de cilindros concéntricos (flujo de Couette)

La parte de la reología que se encarga de la determinación de las propiedades reológicas de los materiales es la reometría, haciendo uso de distintos aparatos mecánicos llamados reómetros,

los cuales pueden clasificarse en reómetros de tipo Couette y de Poiseuille. Ambos tipos de reómetros pueden operarse en condiciones de esfuerzo o deformación controlada. En los primeros, una de las superficies que contienen al fluido se desplaza de manera relativa a la otra para producir el flujo cortante y deformar al fluido. En el segundo tipo de reómetro, el flujo cortante es generado mediante un gradiente de presión entre los extremos de un capilar, cuya sección transversal típicamente es circular o rectangular.

Ejemplos de reómetros de tipo Couette son el de platos paralelos, cono y plato y el de cilindros concéntricos. La ventaja de usar reómetros de cilindros concéntricos radica en el gran área de contacto con el fluido, lo cual permite trabajar con fluidos de baja viscosidad. Además, se pueden realizar mediciones en flujo oscilatorio. La medición de las propiedades reológicas, en particular de la viscosidad, requiere que el flujo en el reómetro sea laminar, estacionario, isotérmico, libre de deslizamiento y que las muestras sean homogéneas y que no existan cambios fisicoquímicos durante la prueba. Si estas condiciones se cumplen para un problema de flujo determinado, entonces se dice que se tiene un flujo reométrico.

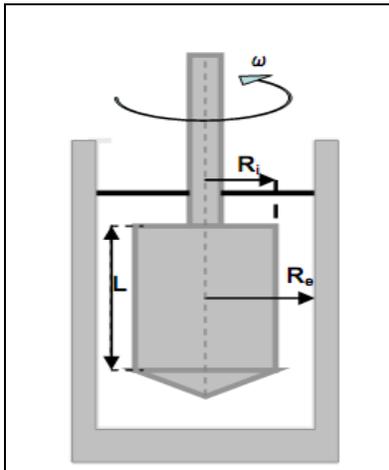


Figura 1.16 Representación esquemática del reómetro de cilindros concéntricos.⁽⁴⁹⁾

El reómetro utilizado en este trabajo, es de cilindros concéntricos. Tiene la ventaja de mantener en movimiento al sistema lo que permite que incremente la conductividad térmica. En el reómetro de Couette (Figura 1.16) el flujo se genera por la rotación de un cilindro localizado en el interior de otro de diámetro mayor. El fluido se coloca en el espacio existente entre los dos cilindros y se aplica la torca necesaria para producir el flujo. Si el cilindro que rota es el externo y el interno queda fijo las ecuaciones resultantes son similares.

Fórmulas básicas para el reómetro de Couette

Las ecuaciones para la rapidez de deformación $\dot{\gamma}$, y el esfuerzo de corte τ evaluadas en la pared del cilindro interno para un fluido newtoniano son:

$$\dot{\gamma}_{R_i} = \frac{2R_e^2 \omega}{(R_e^2 - R_i^2)} \quad (1.7)$$

$$\tau_{R_i} = \frac{T}{2\pi LR_i^2} \quad (1.8)$$

R_i y R_e son los radios de los cilindros interno y externo y L la longitud del cilindro interno. ω es la velocidad angular y T es la torca generada o aplicada. La razón $\tau/\dot{\gamma}$ proporciona la viscosidad del fluido.

1.6 Antecedentes

Históricamente, las investigaciones acerca de hidratos pueden clasificarse en tres periodos.⁽¹³⁾ En el primero de ellos, se estudió al hidrato como una curiosidad, su descubrimiento fue en 1810, cuando Sir Humphry Davy⁽⁹⁾ descubrió que al enfriar una solución acuosa de cloro por debajo de los 9°C se formaba un sólido. Por su parte, en 1823, Faraday⁽¹³⁾ confirmó la existencia de este compuesto sólido y sugirió que su composición era cercana a una parte de cloro por 10 partes de agua. Se sabe que hay más de 100 especies que pueden combinarse con agua y forman compuestos sólidos no estequiométricos. Desde 1810 y los años subsecuentes, el objetivo al estudiar los hidratos era saber qué componentes eran capaces de formarlos y cuál era su composición, es decir, cuantas moléculas de agua por molécula de huésped lo conformaban. Posteriormente, el petróleo y el gas comenzaron a ser una fuente de energía importante.⁽⁵⁵⁾ Cuando se construyeron tuberías grandes de gas y se pusieron en operación en Estados Unidos, a partir de 1920, surgió un problema ya que se tapaban las tuberías durante temporadas de frío. Estos tapones fueron malinterpretados como hielo sólido formado por agua proveniente de otras tuberías.

El segundo periodo se considera a partir de 1934 cuando Hammerschmidt⁽⁵⁶⁾ publicó que los hidratos de gas natural estaban bloqueando las líneas de transmisión de gas a temperaturas superiores a la formación del hielo. Este descubrimiento marcó el comienzo de una nueva era en la investigación de hidratos y fue de gran interés en la industria de gas natural, ya que llevó, en poco tiempo, a la regulación del agua contenida en las tuberías de gas natural. Las investigaciones desde entonces se han enfocado en predecir y prevenir la formación de hidratos en tuberías y equipo durante procesos o transporte.

La última etapa en la historia de los hidratos fue la investigación hecha por Makogon⁽⁵⁵⁾ en 1967. Él descubrió hidratos de gas natural en permagel siberiano. El depósito de hidrato en el

campo Messoyakha se estima que ocupa por lo menos una tercera parte de la reserva de gas total, los hidratos tienen una profundidad de alrededor de 900 m. En los comienzos de 1969, más de 5×10^9 m³ de gas se produjeron provenientes de hidratos en el campo Messoyakha.

Debido a que cada unidad en volumen de hidrato puede contener 184 unidades en volumen de gas (STP), los hidratos son actualmente considerados una fuente de energía poco convencional. Es por ello, que aún cuando en un inicio, el estudio de inhibidores de hidratos fue el principal interés para eliminar el problema que causan en la industria, estudiar aditivos que actúen como aceleradores para su formación, también es de gran interés para contribuir al uso de hidratos como sistemas de almacenadores de gas.

Por otro lado, hasta el momento se han realizado muchos estudios concernientes a la termodinámica y a la cinética de la cristalización de hidratos de gases y los posibles remedios para prevenirlos. Al respecto, se han utilizado distintos aditivos como inhibidores llamados termodinámicos (como el metanol o el glicol), los cuales son dosificados en una solución acuosa a muy altas concentraciones entre el 20 y 50% en peso.⁽³⁾ Sin embargo el incremento drástico en las condiciones de campo (debidas a las profundidades de perforación), combinadas con más políticas ambientales, han impulsado un cambio en la investigación en busca de nuevas clases de inhibidores de baja dosificación.⁽⁵⁷⁾ El desarrollo de los inhibidores de baja dosificación (sus siglas en inglés LDHIs) comenzó a principios de 1970, con un ingeniero ruso llamado Kuliev.⁽³⁾ Él experimentó los problemas de hidratos y decidió intentar eliminarlos agregando tensoactivos comerciales y descubrió que el problema de hidrato se terminó. Desde el comienzo de la búsqueda por inhibidores de baja dosificación (LDHI) en los últimos años, se han publicado más de 240 documentos. Cerca de 100 de ellos tienen aplicaciones patentadas, esto da una idea del gran interés de este tema.

En la Tabla 1.4 se presentan las investigaciones más representativas en este trabajo ya que fundamentan que los tensoactivos incrementan la transferencia de masa y por lo tanto facilitan la formación de hidrato. Los artículos a continuación descritos también confirman que la DSC y la reometría son técnicas confiables para observar la formación de hidratos. Cabe señalar que la mayoría de los trabajos utilizan presiones altas, la contribución de este trabajo es formar hidrato a presión atmosférica.

El estudio experimental de la formación de hidratos puede llevarse a cabo en condiciones de equilibrio, o bien, el sistema en el cual se formará el hidrato puede estar sometido a gradientes de temperatura, presión y concentración (condiciones alejadas del equilibrio). En lo que respecta a la segunda opción, el trabajo experimental requiere de técnicas que relacionen a la tasa de cambio de la temperatura y una propiedad del sistema. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la reometría son técnicas que permiten dicha relación, la DSC permite registrar cambios de temperatura en función del tiempo y simultáneamente informa sobre cambios de fase en el sistema. Por otro lado, la reometría permite registrar el cambio de la viscosidad de la mezcla líquida en función de un enfriamiento (o calentamiento) programado.

Tabla 1.4 Investigaciones más representativas en este trabajo.

Autor	Técnica empleada	Contribución
Bao-yong, Qiang y Deng-lin ⁽⁵⁸⁾	-Sistema de alta presión -Sistema: emulsiones de metano, etano, propano y CO ₂ -Presión de trabajo: 19.4 – 24MPa	La solubilización de tensoactivos acelera la supersaturación de moléculas en una solución, incrementando la transferencia de masa entre el agua y el gas.
Zhang, Debenedetti, Prud'homme, y Pethica ⁽⁵⁹⁾	-Calorímetro Diferencial de Barrido Pyris 1 Perkin-Elmer -Sistema: emulsiones de ciclopentano y tetrahidrofurano - Presión de trabajo: Presión atmosférica.	El hielo es un agente que acelera la nucleación para la formación heterogénea de hidratos, pero los hidratos no son promotores para la formación de hielo.
Dalmazzone y Herzhaft (Francia, 2002) ⁽⁶⁰⁾	-Calorímetro DSC111 (Setaram) -Sistema: hidrato de metano en soluciones de cloruro de calcio. - Presión de trabajo: 0 – 100 bar	Los experimentos en DSC muestran la facilidad de la técnica y es útil para determinar las zonas peligrosas de formación de hidrato.
Patrick J. Rensing, Matthew W. Liberatore, Carolyn A. Koh, E. Dendy Sloan (USA, 2008) ⁽⁴⁸⁾	-Reómetro TA Instruments AR-G2 con celda de presión. -Sistema en emulsión: petróleo / agua / metano. -Presión de trabajo 10 MPa.	La reometría es una herramienta efectiva para estudiar la formación de hidratos.
R. Camargo, T. Palermo, a. Sinquin, y P. Glenat. ⁽⁴²⁾	-Celda reológica de presión. -Sistema en emulsión: hidrocarburo líquido / agua / gas. - Presión de trabajo: 8 MPa	La viscosidad aumenta en una emulsión mientras se convierte en hidrato. El tensoactivo natural de petróleo es un buen dispersor.

En este trabajo estudia la formación de hidratos en emulsión mediante DSC y se desarrolla un protocolo que permite observar su formación a presión atmosférica. Con respecto a reometría, se determina el tiempo de inducción en la formación de hidrato de THF y se determina que los tensoactivos SDS y Synperonic F127 forman parcialmente el hidrato.

En el siguiente capítulo se detallan los materiales y las técnicas empleadas en esta investigación, también se mencionan las características de los equipos utilizados y representaciones gráficas que interpretan los resultados que se obtienen.

CAPÍTULO 2

Materiales y Técnicas Experimentales

En este capítulo se abordan las características de los materiales y las técnicas experimentales utilizadas en la realización de este proyecto de investigación. La primera parte describe los materiales utilizados en el desarrollo experimental. La segunda parte describe los parámetros físicos que se miden y las técnicas experimentales utilizadas, así como el principio de funcionamiento y las condiciones de operación.

Las técnicas experimentales utilizadas en este proyecto fueron: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y reometría rotacional de cilindros concéntricos.

2. 1 Materiales y equipos.

Las soluciones en las cuales se dispersó el aceite para formar las emulsiones se realizaron utilizando agua desionizada, debido a que no contiene sales y otras impurezas que podrían interferir en las mediciones.

Los tensoactivos utilizados son:

1. El copolimero tribloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)- poli(óxido de etileno), PEO₉₇-PPO₆₈-PEO₉₇, conocido como Synperonic F127 (UNIQUEMA).
2. El Tween 20, ester sorbitán y ácido graso polioxietileno 20 (Sigma-Aldrich).
3. El Tween 85, ester sorbitán y ácido graso polioxietileno 85 (Sigma-Aldrich).
4. El SDS, dodecil sulfato de sodio (Sigma-Aldrich).

Las características de los tensoactivos se encuentran en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Características de tensoactivos utilizados

Característica	Tween 20	Synperonic PE/F127	Tween 85	SDS
Clasificación química	No iónico	No iónico / polimérico	No iónico	Aniónico
Forma física a 25° C	Líquido viscoso claro	Escamas	Líquido viscoso claro	Sólido
Color	Amarillo	Blanco	Café oscuro	Blanco
Peso molecular aproximado (g/mol)	1227.54	14,000	957.52	288.38
Solubilidad en agua	Soluble	Soluble	Insoluble	Soluble

La fase dispersa de las emulsiones se compone de Tetrahydrofurano (Fluka; 99% de pureza), Ciclopentano (Sigma-Aldrich; 98% de pureza) y Diclorometano (Tecsiquim). Estos hidrocarburos sirvieron como molécula huésped en la estructura cristalina del hidrato. Los hidrocarburos se eligieron porque forman hidrato a presión atmosférica y forman estructura tipo II, que es la más común en situaciones industriales tales como el transporte de gas natural y petróleo. ⁽⁵⁹⁾ Las propiedades de los hidrocarburos antes mencionados se obtuvieron de las hojas de seguridad de los fabricantes y se muestran en la Tabla 2.2

Tabla 2.2 Características de los hidrocarburos utilizados

Características	Ciclopentano (CP)	Tetrahydrofurano (THF)	Diclorometano (DCIM)
Clasificación química	Cicloalcano	Éter	Alcano Halogenado
Forma física a 25° C	líquido	líquido	líquido
Color	incoloro	incoloro	incoloro
Peso molecular aproximado (g/mol)	70.1	72,11	84.9
Punto de fusión (° C)	- 94°C	-108.5 °C	- 95.1 °C
Punto de ebullición	49°C	66 °C	40 °C
Solubilidad en agua	Insoluble	Soluble	1.3 g/100 ml a 20°C

Los equipos utilizados para el desarrollo experimental de este proyecto de investigación se enlistan a continuación:

- Agitador Ultra-Turrax 2000 de marca IKA-WERKE.
- Sonda de ultrasonido Ultrasonic Processor de marca COLE PARMER.
- Calorímetro DSC 7 de PERKIN ELMER.
- Reómetro rotacional AR-G2 de marca TA INSTRUMENT

2.2 Preparación de las emulsiones

Para encontrar la concentración de cada una de las fases que componen la emulsión (hidrocarburos que fungen como molécula huésped, tensoactivos y agua) se realizaron varias pruebas a diferentes concentraciones de tensoactivo. Fueron analizadas por DSC para determinar la formulación que fuera estable durante un periodo de trabajo (aproximadamente ocho horas). En Calorimetría solamente se estudió el hidrato de Diclorometano y Ciclopentano. Las proporciones óptimas de cada fase con la cual se realizaron las pruebas en DSC para observar la formación de hidrato se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Formulación de las emulsiones utilizadas en DSC.

No.	Emulsión	Fase Dispersa	Fase Dispersante
1	W / O	21 ml de Agua + 6.5 ml de Diclorometano	25 ml de petróleo
2	O / W	8 ml de Ciclopentano	25ml solución acuosa (4% en peso de Tween 20)
3	W / O	8 ml de Agua	25 ml de solución de Ciclopentano (4% en peso de Tween 85)
4	O / W	7.5 ml de solución de Ciclopentano (4% en peso de Tween 85)	20 ml de solución acuosa (1.5g de Synperonic F127 / litro de agua)
5	W / O	10 ml de solución acuosa (1.5g de Synperonic F127 / litro de agua)	20 ml de solución de Ciclopentano (4% en peso de Tween 85)

La fase dispersa se agregó gota a gota a la fase dispersante, mientras se agitaba en el homogeneizador de alta velocidad Ultra-Turrax, a 20,000 rpm. Posteriormente, se aplicó ultrasonido a la emulsión durante un tiempo de 15-20 minutos, con el fin de homogeneizar la emulsión.

En reometría, se utilizó solamente THF como molécula huésped en la formación de hidrato. Las soluciones preparadas se muestran en la Tabla 2.4

Tabla 2.4 Formulación de soluciones utilizadas en reometría.

No.	Solución
6	THF disuelto en agua desionizada
7	THF disuelto en solución acuosa de Synperonic F127 (0.04 g de Synperonic F127 / litro de agua)
8	THF disuelto en solución acuosa de SDS (0.2% peso de SDS)

La relación necesaria para formar el hidrato de THF es de [1:17] mol. La concentración de los tensoactivos SDS y Synperonic F127 que se muestra en la Tabla 2.4 y que se utilizó para este trabajo es la cmc.

2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La técnica se empleó para lo siguiente:

- Analizar la estabilidad de las emulsiones y encontrar la formulación correcta. ⁽⁶¹⁾
- Determinar la temperatura de disociación de los hidratos. ⁽⁵⁹⁾
- Encontrar un protocolo que permita observar la cristalización y disociación del hidrato. ⁽⁵⁹⁾

La Calorimetría Diferencial de Barrido, monitorea los efectos de calor asociados con las transiciones de fase y los cambios de estructuras como una función de la temperatura. En la DSC, la diferencia en la potencia suministrada de la muestra y una referencia a la misma temperatura se registran como una función del tiempo. La referencia es un material inerte como la alúmina. La temperatura de la muestra y la referencia incrementa o disminuye a una velocidad constante. Si la DSC es a presión contante, el flujo de calor es equivalente a los cambios de entalpía:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Aquí dH/dt es el flujo de calor en mW/s . La diferencia entre el flujo de calor de la muestra y la referencia es:

$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt} \right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{dH}{dt} \right)_{\text{referencia}} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

La diferencia puede ser positiva o negativa. En un proceso endotérmico el calor es absorbido y el flujo de calor a la muestra es más grande que a la referencia por lo que $\Delta dH/dt$ es positivo. En el proceso exotérmico, como la cristalización, sucede lo contrario y $\Delta dH/dt$ es negativo.

La diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia permite que un calorímetro DSC sea capaz de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante una transición de fase. La masa que cristaliza o funde, según sea el caso, es proporcional al calor involucrado y se determina mediante la siguiente relación:

$$m = \frac{\Delta H_c}{\Delta h_c(T)} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Donde: $\Delta h_c(T)$ es la entalpía de cristalización específica y ΔH_c es la entalpía de cristalización que se obtiene del termograma como se muestra en la Figura 2.1

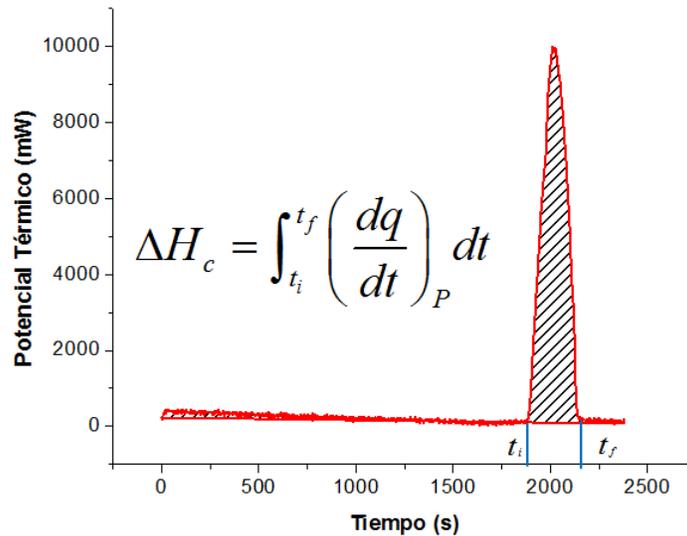


Figura 2.1 Representación esquemática de un termograma. El área bajo la curva es la entalpía de cristalización ΔH_c .

Donde: dq/dt es el flujo térmico en mW, t_i es el tiempo en el que inicia la cristalización y t_f en el que termina.

Por lo tanto, lo que se obtiene de esta técnica es:

- ❖ La temperatura de cristalización de la fase dispersa.
- ❖ La temperatura de fusión de la muestra.
- ❖ La cantidad de masa que se funde.

El equipo utilizado en esta investigación tiene las siguientes características y se observa en las Figuras 2.2 y 2.3



Figura 2.2 Vista frontal del Calorímetro DSC 7. En la parte superior, se colocan las celdas



Figura 2.3 Vista superior del Calorímetro DSC 7. Se observan las celdas de referencia y de la muestra

Características del Calorímetro Diferencial de Barrido.

Modelo: DSC 7
Marca: PERKIN ELMER
Atmósfera de nitrógeno o aire.

Precisión de la Temperatura: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
Exactitud de la Temperatura: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
Sensibilidad de $0.1\mu\text{W}$

El intervalo de temperaturas empleado en DSC es de 30 a -80°C . El calorímetro permite enfriar a -80°C porque se utilizó nitrógeno líquido como refrigerante.

Los Termogramas de cristalización que se obtendrán, se esquematizan en las Figuras 2.4 – 2.6 y se muestran a continuación.

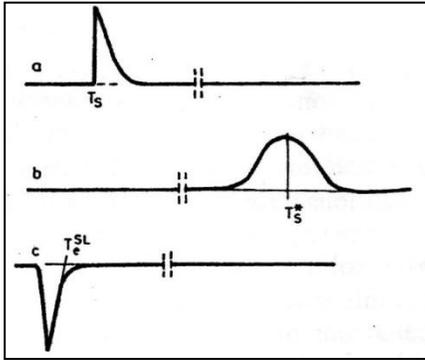


Figura 2.4 (a) Enfriamiento de material puro (b) Enfriamiento de material disperso (c) Fusión de material puro o disperso ⁽⁶¹⁾

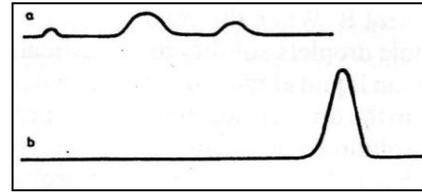


Figura 2.5 Enfriamiento de emulsión W/O. Emulsión (a) más inestable que la emulsión (b). ⁽⁶¹⁾

En la Figura 2.4, se observa la variación de los picos de cristalización cuando el material es puro y cuando está disperso en una emulsión, nótese que el pico de cristalización del material puro es súbito, mientras que el disperso es más parecido a una campana de Gauss por la variación en el tamaño de las gotas dispersas en el sistema. Por otro lado, en la Figura 2.5 se observa que una emulsión inestable presenta una variación en la línea de base y la cristalización puede ocurrir a diferentes tiempos o temperaturas.

El esquema mostrado en la Figura 2.6 representa:

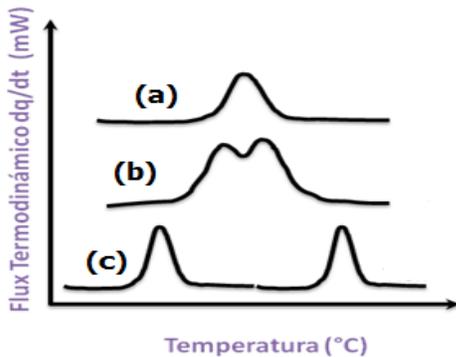


Figura 2.6 Representación de posibles termogramas de cristalización

- a) Un pico de cristalización, donde pueden estar sobrepuestos la cristalización del agua y la formación del hidrato.
- b) Dos picos sobrepuestos, la cristalización del agua y muy cerca la disociación del hidrato.
- c) Dos picos que se forman a temperaturas diferentes, primero la disociación del hidrato y posterior a esta, la cristalización del agua que no formó hidrato.

2.4 Reometría rotacional de cilindros concéntricos.

Mediante reometría, se pueden determinar las características mencionadas, ya que el equipo monitorea la viscosidad de una muestra a diferentes temperaturas, durante un periodo

establecido, en esta investigación, la viscosidad indicada por el equipo se obtuvo cada segundo. El equipo permite la variación de la temperatura a una tasa de calentamiento/enfriamiento programada por el usuario.

La Figura 2.7 muestra el reómetro AR-G2, que tiene un sistema de calentamiento tipo Peltier (A), que es enfriado con un sistema de recirculación de agua a 8 °C (Recirculador PolyScience). El reómetro es de cilindros concéntricos de doble pared, permite determinar la viscosidad de fluidos newtonianos como el agua (ver Figura 2.7). El volumen de muestra necesario para llevar a cabo la caracterización reométrica es de 6.5 ml. La muestra se coloca en el interior de la copa o cilindro externo (B) a una temperatura constante de 5 °C. Una vez colocada la muestra, el cilindro externo hueco, (C), baja hasta una distancia de 500 micras antes de tocar la base del cilindro externo (B). Posteriormente, se realizan los experimentos de flujo a un esfuerzo de corte constante, ya sea a temperatura constante o en una rampa de manera ascendente o descendente.

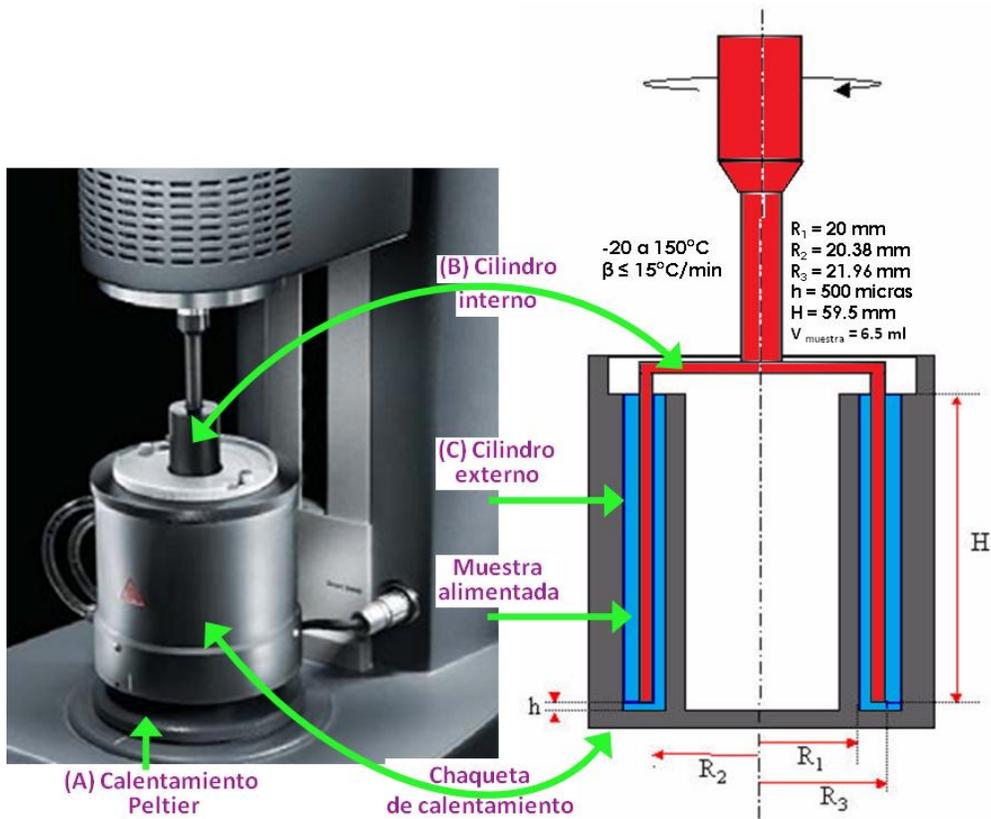


Figura 2.7 Reómetro rotacional AR-G2 con la celda de cilindros concéntricos de doble pared.

Características del Reómetro rotacional.

Modelo: AR-G2	Intervalo de Fuerza Normal/Axial: 0.005 a 50 N
Marca: TA Instruments	Plato Peltier: -40 a 200 °C
Resolución de la torca: 0.1 nN.m	Cilindro Concéntrico: -20 a 150 °C (Control Peltier)
Resolución del desplazamiento: 25 nrad	Inercia del motor: 18 μ N.m.s

Las pruebas realizadas mediante reometría siguieron tres objetivos. Los procedimientos para conseguir dichos objetivos se detallan a continuación:

- *Determinar el tiempo de inducción en la formación de hidratos*

Se alimenta la muestra a 5°C y se enfría a -3°C a 1.7°C/min. La muestra se mantuvo a temperatura y esfuerzo de corte constantes. Se monitorearon la rapidez de deformación y la fuerza normal. La formación de hidrato se registra a través de un aumento de la fuerza normal y una disminución de la rapidez de corte que da lugar a un aumento pronunciado de la viscosidad. Se mide el tiempo que le tomó a la muestra cristalizar formando hidrato (Fig. 2.8).

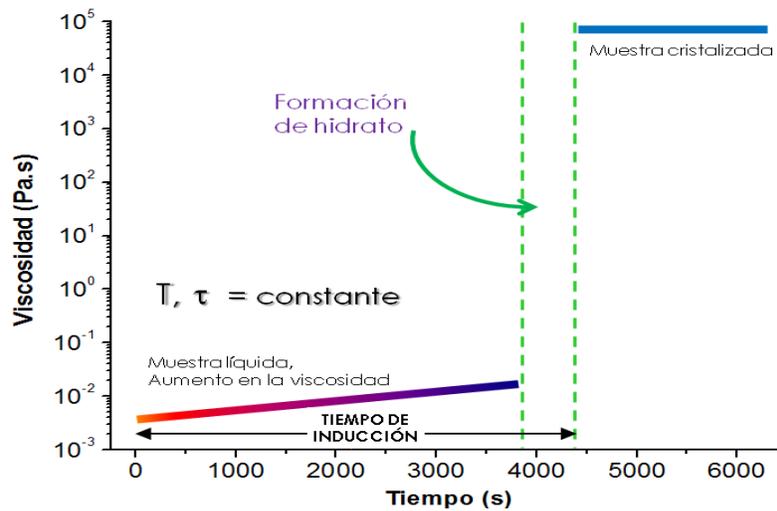


Figura 2.8 Esquema de una gráfica Tiempo-Viscosidad donde se observa el tiempo de inducción. La temperatura permanece constante y es de -3°C.

- *Determinar la temperatura de disociación de la muestra.*

Una vez cristalizada la muestra siguiendo el procedimiento del inciso anterior, se calienta la muestra de -3 a 25°C a 0.5°C/min. Se monitorea la viscosidad y se determina la temperatura de disociación del hidrato que es la temperatura a la cual comienza a disminuir la viscosidad radicalmente. Este procedimiento se realiza con esfuerzo de corte constante de 0.05 Pa (Fig. 2.9).

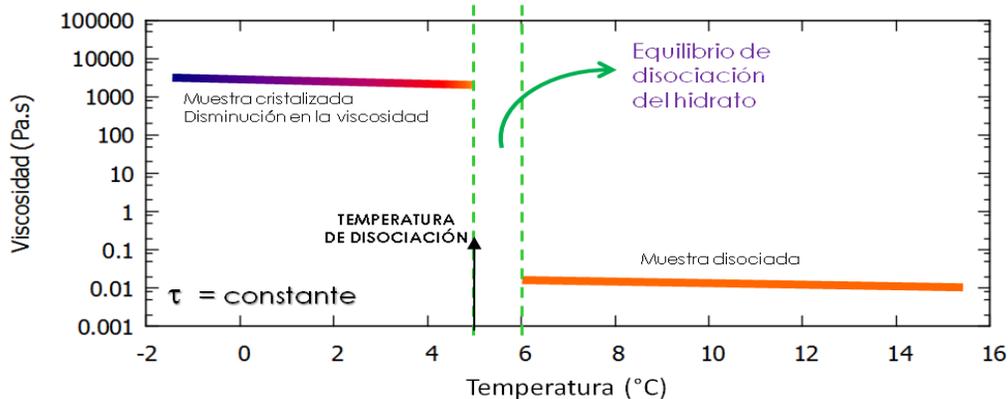


Figura 2.9 Esquema de una gráfica Temperatura-Viscosidad donde se observa la disociación del hidrato en el calentamiento.

- *Corroborar la reproducibilidad de la formación y disociación de hidrato de THF.*

Estas pruebas son independientes a las anteriores y se realizaron para verificar que los datos obtenidos en cristalización y disociación fueran reproducibles. Al comprobar que si se repite la temperatura de disociación y la ruta de la cristalización del hidrato, se confirma que el protocolo realizado en las pruebas donde se determina el tiempo de inducción y la temperatura de disociación son confiables. Las pruebas de reproducibilidad comenzaron con el hidrato ya formado. Para formar el hidrato, fue necesario inducir la cristalización de la muestra mediante oscilaciones verticales micrométricas ($\pm 200\mu\text{m}$) del cilindro interno de doble pared (C), controladas mediante el software del reómetro *Rheology Advantage*. Se utilizaron rampas de temperatura de calentamiento y enfriamiento con una tasa de 0.5°C/min.

Las pruebas de DSC y reometría se realizaron a la presión atmosférica de la Ciudad de México que es de 0.0756 MPa en la Delegación Gustavo A. Madero.⁽⁵⁾ Una vez establecidas las técnicas y los materiales utilizados en este trabajo, se analizarán los resultados obtenidos de esta investigación en el capítulo siguiente.

CAPÍTULO 3

Resultados. Análisis y discusión.

El análisis de los resultados se divide en dos partes, en la primera, se analizan los resultados obtenidos con la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido, en donde se presenta el protocolo encontrado, que permite observar la formación y disociación del hidrato, así como las variaciones que existen en la formación de hidrato en emulsión O/W y W/O. En la segunda parte, se analizan los resultados obtenidos mediante reometría rotacional, donde se determina el tiempo de inducción de la formación de hidrato, la temperatura de disociación y el efecto que tienen dos tensoactivos en la formación de hidratos.

3.1 Análisis de hidratos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Para analizar del efecto de diferentes tensoactivos en emulsión, inicialmente, se realizaron pruebas en DSC de los materiales puros utilizados. Posteriormente, se describe parte de los procedimientos que se desarrollaron para observar la formación y disociación del hidrato, hasta que se encontró el protocolo que permitió observar dicha formación de hidrato. Finalmente, se analizan las emulsiones que permitieron obtener hidrato, el parámetro de referencia es el pico de cristalización de agua que participó en la formación de hidrato.

3.1.1 Termogramas de compuestos puros

Los termogramas que se observan a continuación, representan el enfriamiento y calentamiento de los compuestos puros utilizados en la elaboración de las emulsiones. Las pruebas se realizaron con el fin de descartar la posibilidad de alguna señal diferente a la cristalización y fusión del agua o del hidrato en las temperaturas de -80°C a 30°C .

La Figura 3.1 muestra el termograma de cristalización agua desionizada. La cristalización no ocurre a 0°C , debido a que la tasa de enfriamiento (β) reduce la temperatura del sistema por debajo de la temperatura del equilibrio liquido-sólido. El agua permanece en fase líquida en equilibrio metaestable (por debajo de 0°C) durante un intervalo de tiempo y de temperaturas hasta que el sistema sale de la zona metaestable. En las pruebas realizadas se observa que la cristalización ocurre entre -17 y -19°C con tasas de enfriamiento entre 0.5 y $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El pico de cristalización es súbito.

- Termogramas de agua desionizada

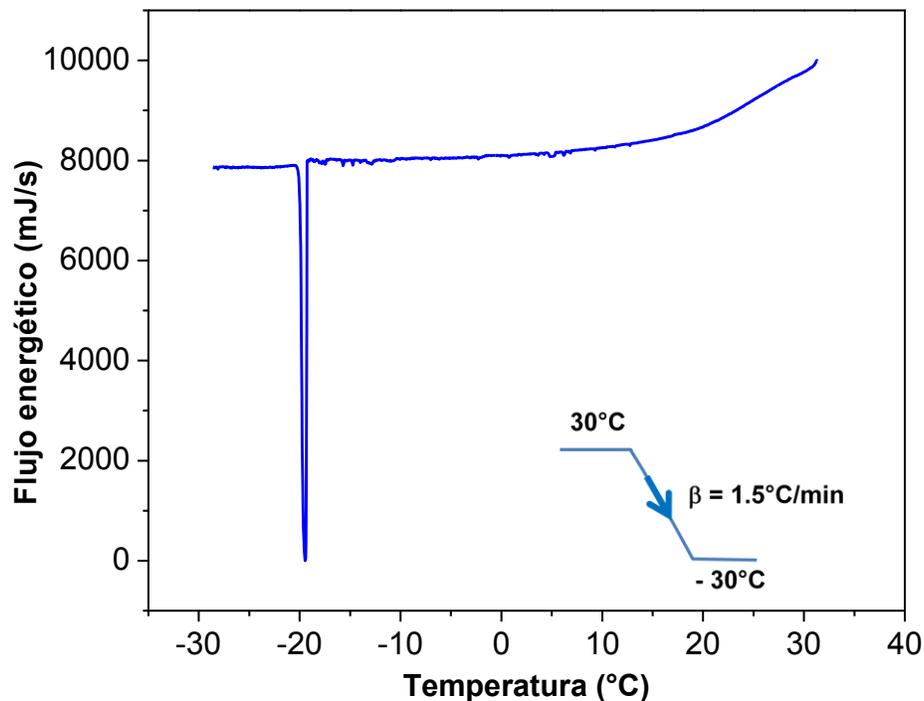


Figura 3.1 Termograma de enfriamiento de agua desionizada. La cristalización ocurre a -19°C .

La Figura 3.2 muestra el termograma de fusión de agua desionizada. El pico de fusión tiene el perfil de una campana de Gauss diferente del pico de cristalización que es súbito. Al contrario de la cristalización, la fusión del agua ocurre a la temperatura del equilibrio líquido-sólido de 0°C , no existe retardo puesto que la fusión es un proceso de equilibrio a diferencia de la cristalización. La temperatura de fusión del agua desionizada permite corroborar que el equipo funciona adecuadamente. Se confirma que el agua utilizada no tiene impurezas que modifiquen la temperatura de fusión.

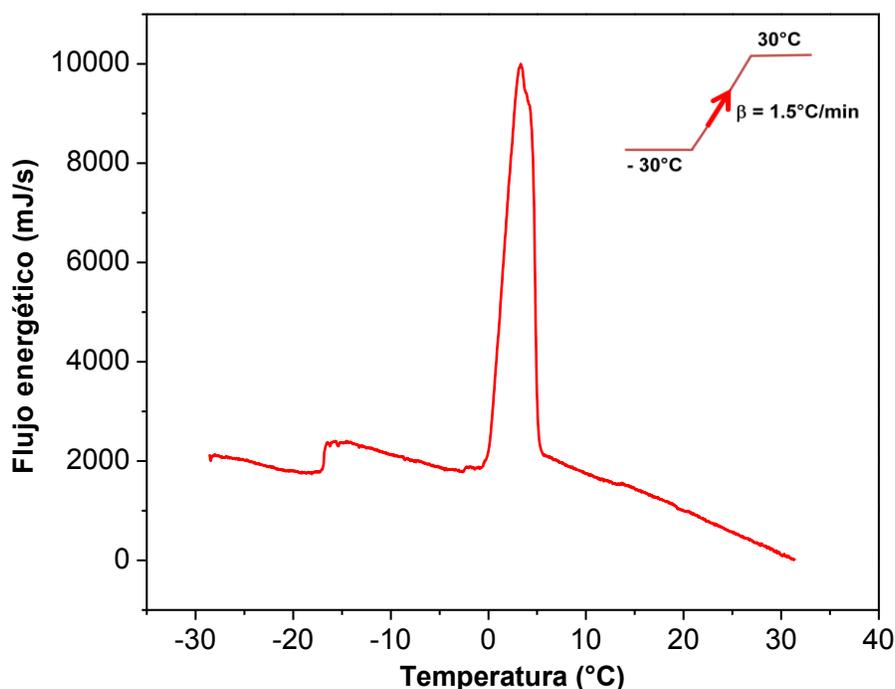


Figura 3.2 Termograma de calentamiento de agua desionizada. Comienza fusión en 0°C .

- Termogramas de ciclopentano.

Las Figuras 3.3 y 3.4 muestran los termogramas de enfriamiento y calentamiento de ciclopentano puro respectivamente en un rango de 20°C a -80°C . Como se observa, no hay pico de fusión o cristalización, ya que su temperatura de fusión es de -94°C y la temperatura mínima de la prueba en el enfriamiento es de -80°C . Con esta prueba se descarta que algún material que contenga el ciclopentano arroje una señal de fusión o cristalización. El ciclopentano permanece en estado líquido en el rango de temperatura en que fue analizado. Entre las temperaturas de 20°C a -80°C la difusión molecular del ciclopentano en fase líquida

cambia debido al descenso de la temperatura. La movilidad de las moléculas disminuye y simultáneamente cambia la propiedad de transporte de calor llamada conductividad térmica (k).⁽⁶²⁾

La conductividad térmica (k) entre moléculas de ciclopentano líquido a 20°C y ciclopentano líquido a -38°C es diferente. Así entonces, durante el enfriamiento la señal en el termograma cambia de pendiente debido a que la estructura molecular del líquido tiende gradualmente de un estado con alta difusión molecular a un líquido de baja difusión molecular. El punto de inflexión durante el enfriamiento ocurre a -38°C, temperatura en la que posiblemente existe el cambio de propiedades que se han mencionado.

En enfriamiento se realizó a 10°C/min porque las pruebas en emulsión también se realizaron a esta tasa de enfriamiento para alejar con mayor facilidad al sistema de su equilibrio.

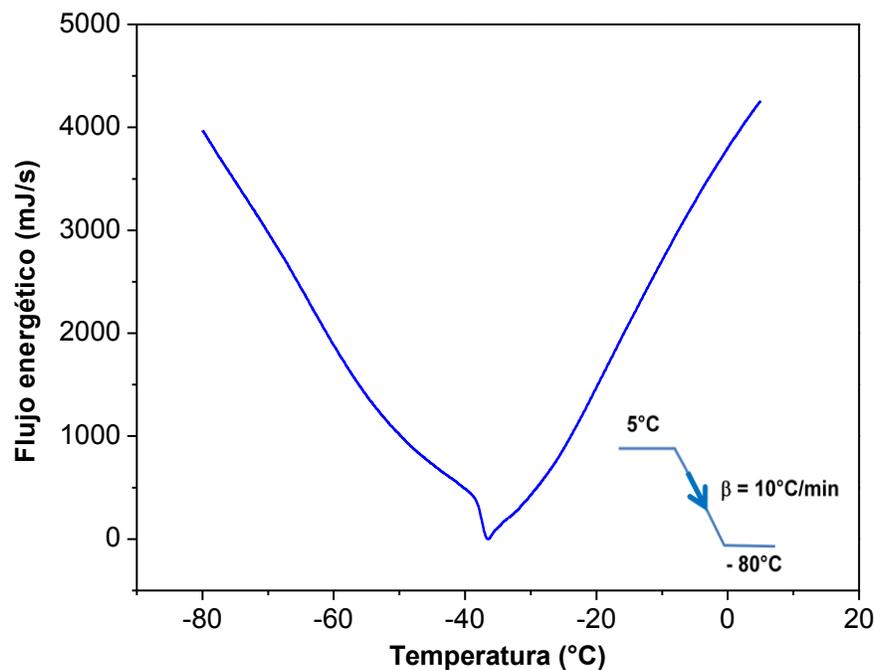


Figura 3.3 Termograma de enfriamiento de ciclopentano puro. No hay cristalización.

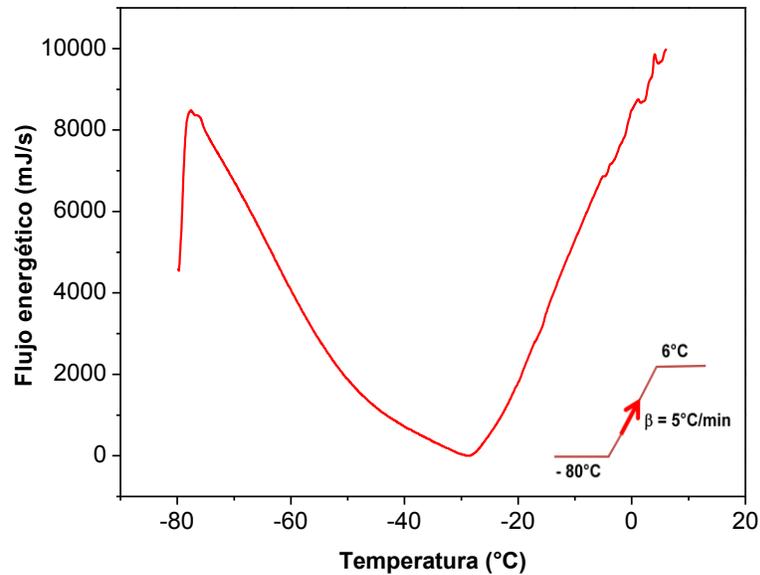


Figura 3.4 Termograma de calentamiento de ciclopentano puro. No hay fusión

- Termogramas de Diclorometano.

En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestra el enfriamiento y calentamiento del diclorometano puro. Como se observa, no hay cristalización ni fusión debido a que su temperatura de fusión es de -95.1°C . El cambio de pendiente en la línea de base al igual que en el caso del ciclopentano, se debe a los cambios en la conductividad térmica del líquido.

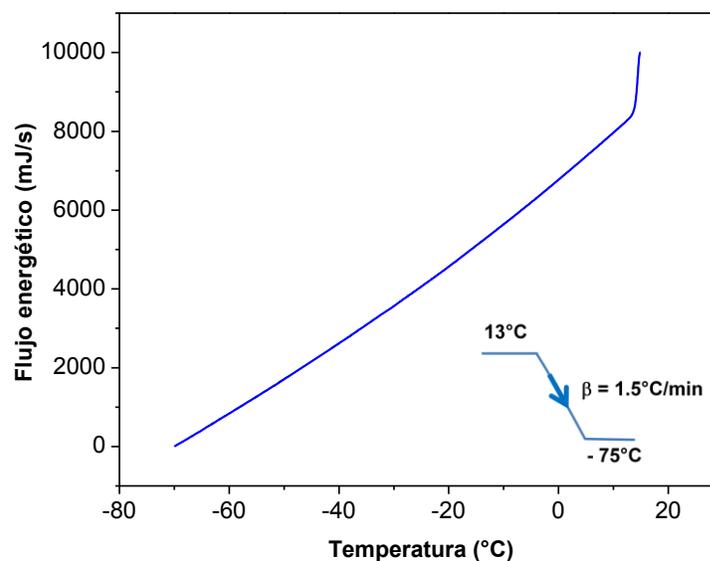


Figura 3.5 Termograma de enfriamiento de diclorometano puro. No hay cristalización.

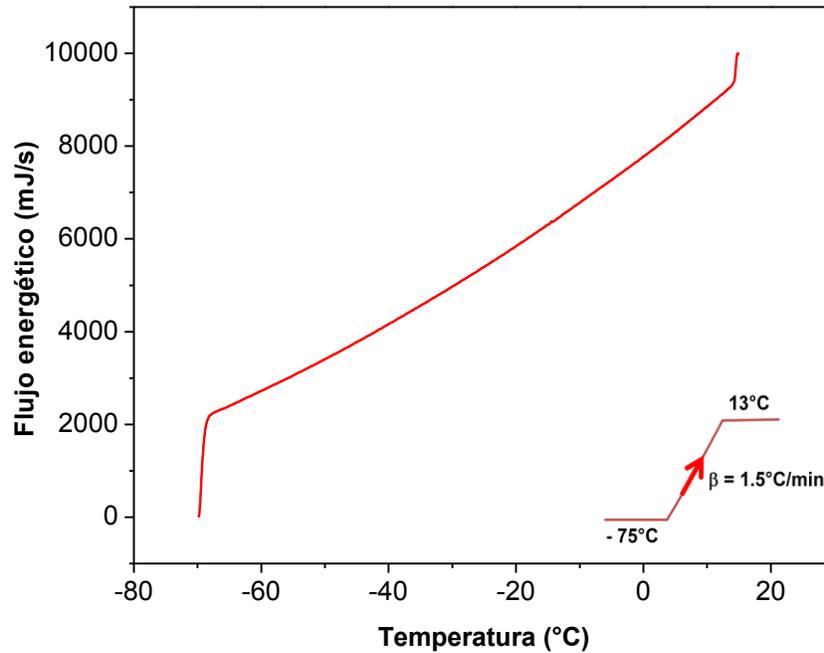


Figura 3.6 Termograma de calentamiento de Diclorometano puro. No hay fusión

- Termogramas de Petróleo

Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran los termogramas de enfriamiento y calentamiento de una muestra de petróleo, después de ser calentado con aire caliente para eliminar el agua y algunos componentes ligeros. Los termogramas del petróleo que se emplea para elaborar las emulsiones no presentan cristalización ni fusión de ningún material en la muestra. Esto indica que las pruebas realizadas con el petróleo en emulsión, solo arrojan señales de cristalización y fusión de agua y de formación y disociación de hidrato en el intervalo de temperaturas empleadas experimentalmente.

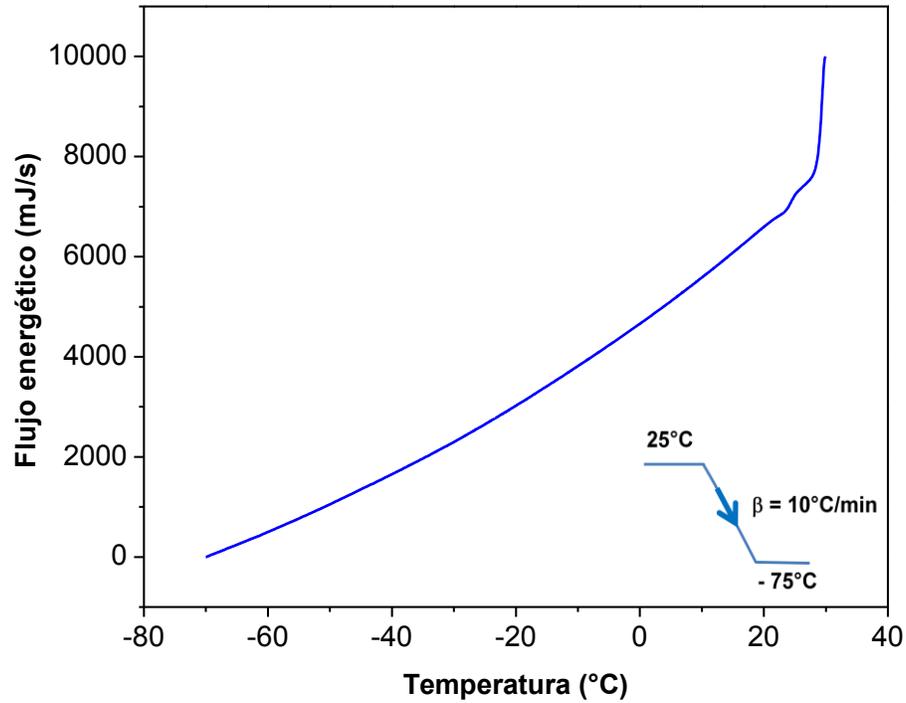


Figura 3.7 Termograma de enfriamiento de petróleo. No hay cristalización.

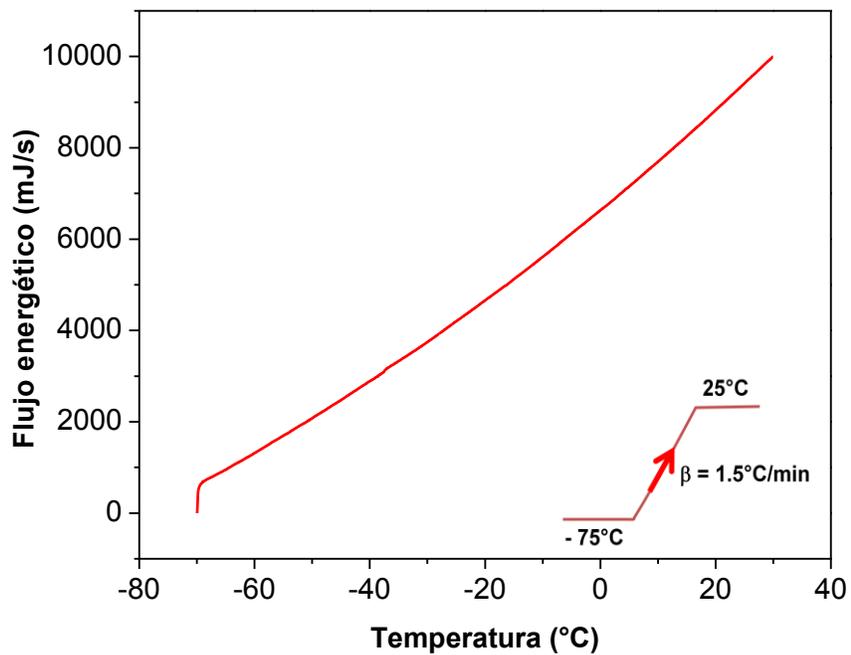


Figura 3.8 Termograma de calentamiento de petróleo. No hay fusión.

- Termogramas de Tetrahidrofurano.

Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran el enfriamiento y calentamiento de una muestra de tetrahidrofurano. No hay cristalización ni fusión porque la temperatura de fusión del THF es de -109°C .⁽⁶³⁾ El cambio en la línea de base se debe a los cambios en la conductividad térmica del líquido.

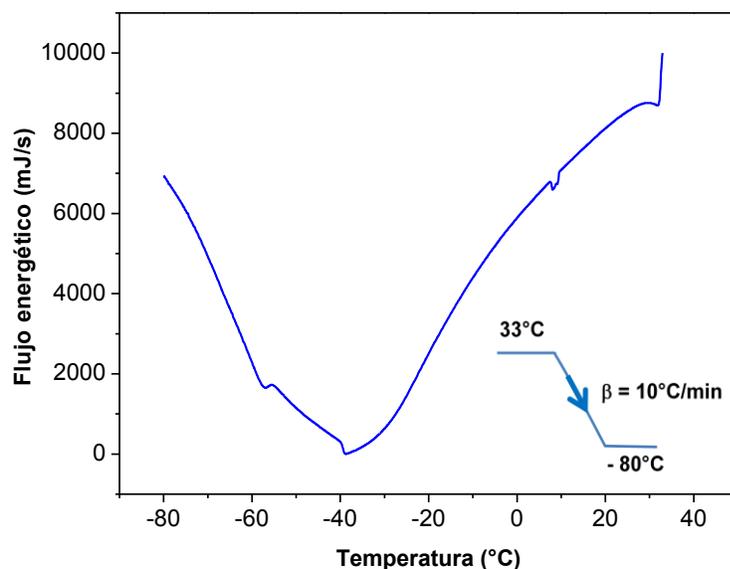


Figura 3.9 Termograma de enfriamiento de tetrahidrofurano. No hay cristalización.

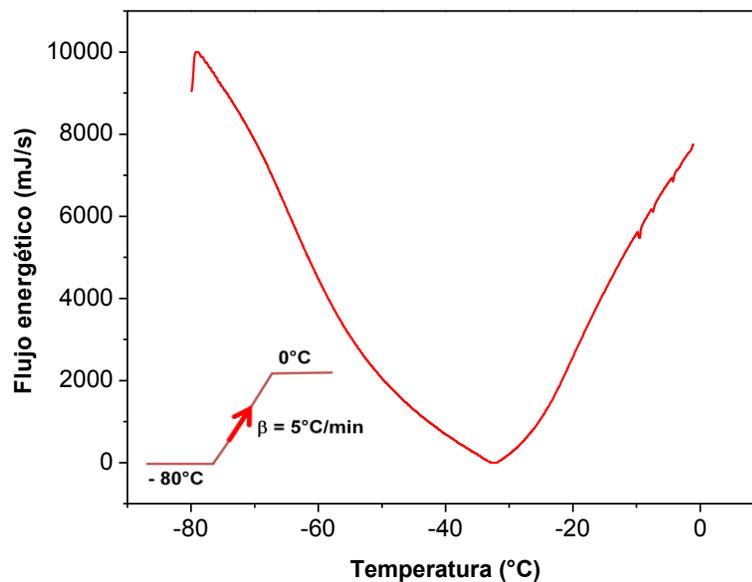


Figura 3.10 Termograma de calentamiento de tetrahidrofurano. No se observa cristalización.

3.1.2 Termogramas de emulsiones inestables

Se prepararon emulsiones W/O de agua y diclorometano dispersos en petróleo para observar la formación de hidrato por DSC. Se buscó en un inicio, una formulación capaz de proporcionar una estabilidad de al menos siete horas, tiempo en el cual se realizaron las pruebas mediante DSC. Las primeras emulsiones elaboradas no fueron estables, ello se debió a que i) la relación aceite/agua era superior a 0.5, y ii) la concentración del tensoactivo era insuficiente para homogeneizar el volumen de aceite en la formulación. Las Figuras 3.11A y 3.11B muestran los termogramas de enfriamiento y calentamiento de una emulsión inestable.

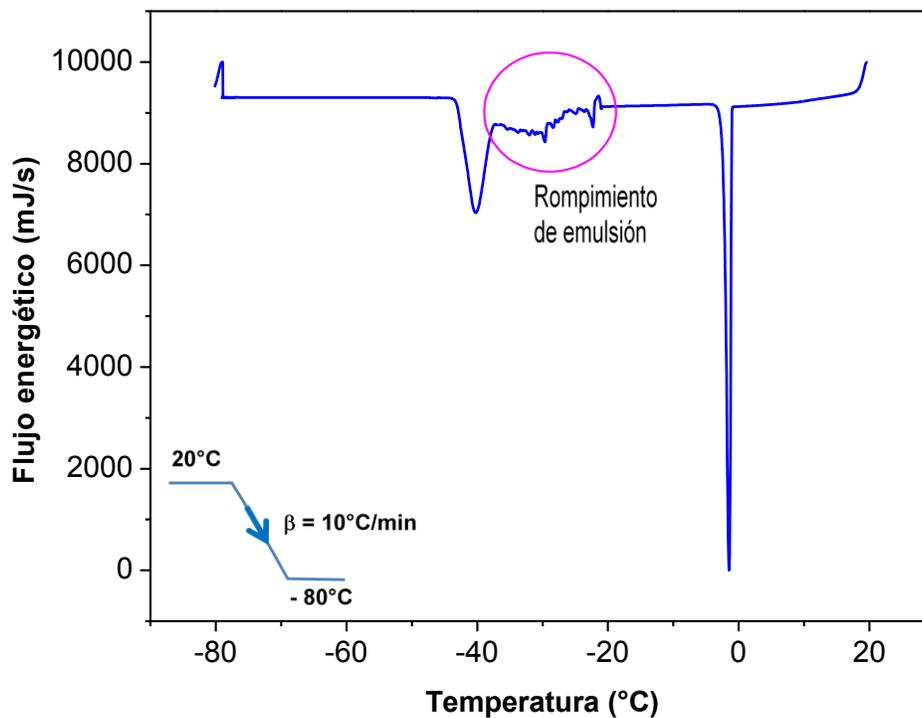


Figura 3.11A Termograma de enfriamiento. Emulsión de DCIM:Agua / Petróleo.

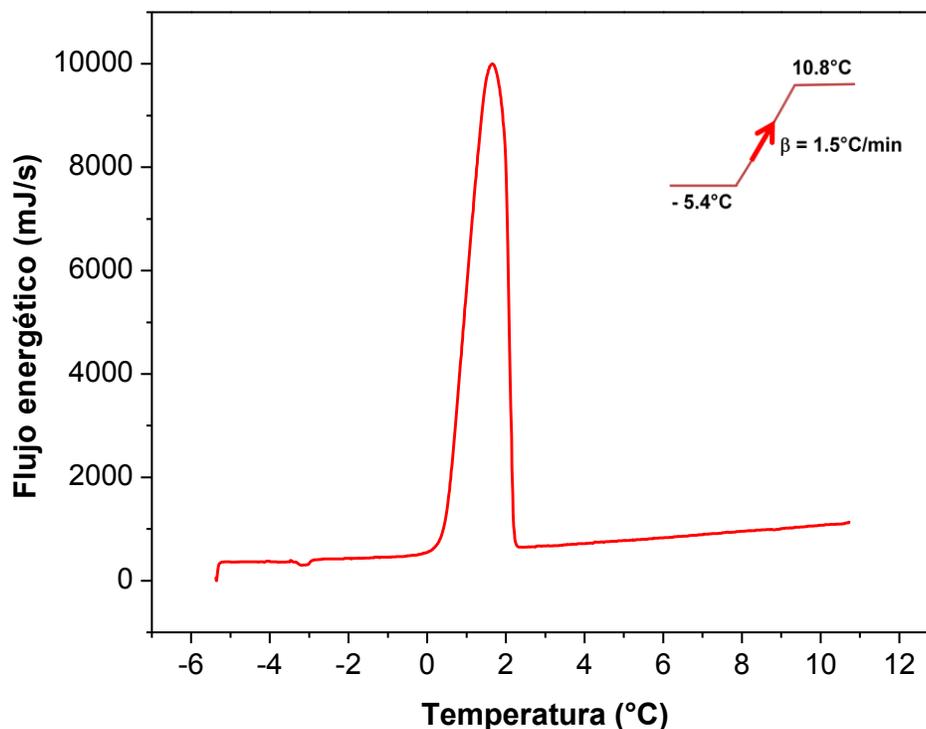


Figura 3.11B Termograma de calentamiento. Emulsión de DCIM:Agua / Petróleo.

En los termogramas de compuestos puros solamente el agua arroja una señal de cristalización y fusión, por tal motivo, al realizar las pruebas con emulsión, solamente se deben observar las señales del agua. Como se observa en la Figura 3.11A, hay un pico de cristalización pasados los 0°C, sin embargo, desde -20 hasta -40°C hay una variación en la línea de base y posteriormente otro pico de cristalización, esto indica que el agua está dispersa en diferente proporción en la muestra y cristaliza en momentos distintos, demostrando que la emulsión no es estable ni homogénea. Se sabe que la variación en la línea de base aunada a diversos picos de cristalización en el termograma indican que la emulsión es inestable.⁽⁶¹⁾ El calentamiento se realiza en dos partes, primero se calienta de -80 a -5.4 a 10°C/min, la tasa de calentamiento es alta para que llegue rápido a -5.4°C, además no se observan variaciones en la línea de base y por tanto no se graban los datos. Después, de -5.4 se calienta lentamente para observar la disociación del hidrato hasta 10.8°C a 1.5°C/min (Fig. 3.11B), se observa un pico de fusión que comienza en 0°C. Para obtener una emulsión estable, se aumentó la concentración del tensoactivo y de la fase dispersa.

3.1.3 Termogramas de emulsiones estables.

Al cambiar las cantidades de los componentes en la emulsión, se realizaron pruebas de enfriamiento y calentamiento para verificar, primero, que la emulsión fuera estable y posteriormente, observar la formación y disociación del hidrato en emulsión. Se observa que las emulsiones eran estables porque solo hay un pico de cristalización de agua y no diversos picos como en el caso de las emulsiones inestables.⁽⁶¹⁾ Por otro lado, la formación del hidrato no se observa. Esto se detallará en las Figuras 3.12 y 3.13 donde se muestran los termogramas de dos pruebas de emulsiones de agua y DCIM dispersos en petróleo.

El pico en la cristalización tiene un perfil gaussiano, porque la población de gotas de la emulsión cristaliza en diferentes frecuencias de tamaños, a diferencia del pico súbito cuando el agua es pura según se observa en la Figura 3.1. Se aprecia también, que la cristalización comienza en -35°C , mientras que el agua pura cristaliza a -17°C , este retardo, se debe a que en la emulsión hay una menor cantidad de agua en la muestra, ya que la emulsión es W/O, el agua está en la fase dispersa, mientras que en la muestra pura no existen barreras de conductividad térmica. Como se observa en la Figura 3.12, en el enfriamiento, ya no hay variación en la línea de base y hay un solo pico de cristalización, esto indica que la mezcla es homogénea y por lo tanto, la emulsión es estable. Sin embargo, de acuerdo a lo que se puede observar en la Figura 3.13, en el calentamiento solo se observa un pico de fusión, que comienza a 0°C , no hay un pico adicional a una temperatura posterior indicando la disociación del hidrato de DCIM. En esta etapa, la metodología que se siguió fue sencilla. Se enfría a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para romper la metaestabilidad del sistema y generar una cristalización homogénea.

Al llegar a la temperatura final, se programa el calentamiento en dos etapas, primero es rápido, a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se detiene a -4 ó -5°C , después se calienta a $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a una tasa de calentamiento pequeña. En este segundo calentamiento se esperaba observar la fusión del agua que no formó hidrato y, posteriormente, la disociación del hidrato pero no fue así. El procedimiento utilizado solo permite observar la fusión del agua, lo cual indica que no se formó hidrato. Para observar la formación y disociación del hidrato, se modifica el procedimiento incluyendo diferentes rampas de temperatura. En la siguiente sección de detallan algunos de los protocolos diseñados.

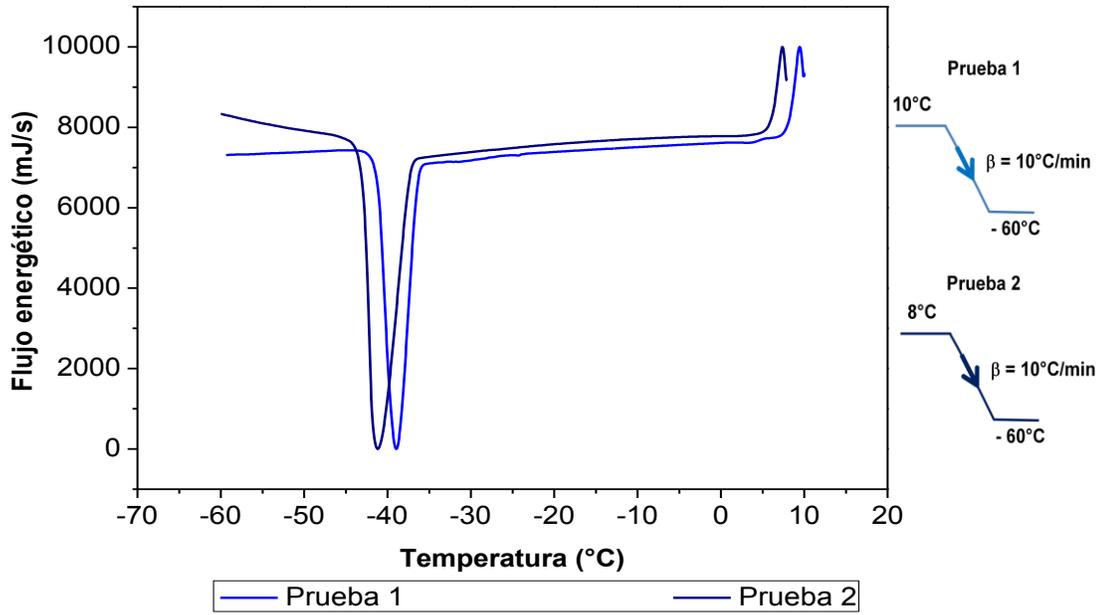


Figura 3.12. Termogramas de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua / Petróleo. Emulsión estable. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

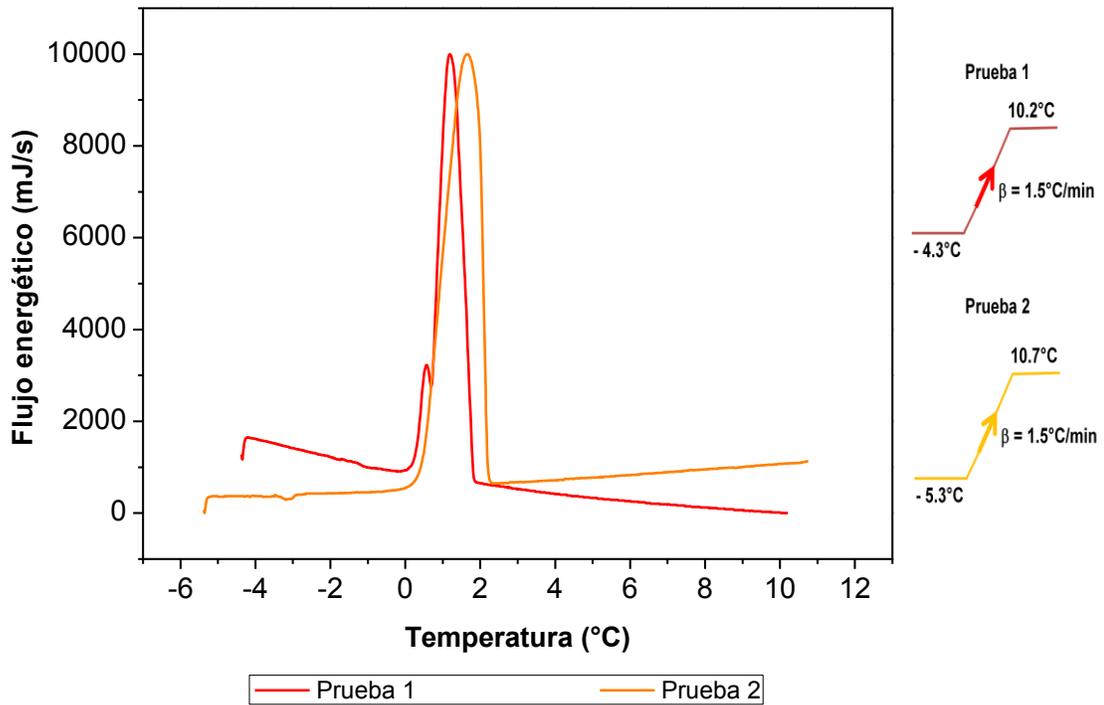


Figura 3.13 Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua / Petróleo. Emulsión estable. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

3.1.4 Diseño del protocolo experimental para la formación de hidratos.

Se ha reportado que el hielo es un agente que promueve la formación de hidratos. ⁽⁵⁹⁾ En un trabajo donde se hicieron pruebas con DSC, se realizaron rampas de temperatura y se logró ver la disociación del hidrato.

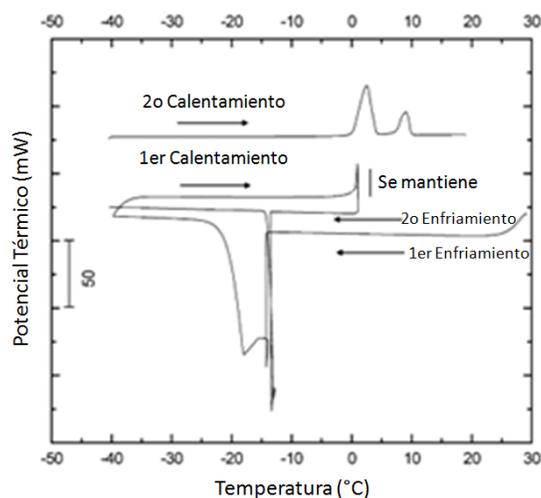
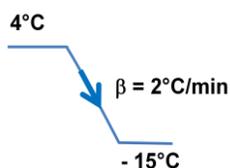
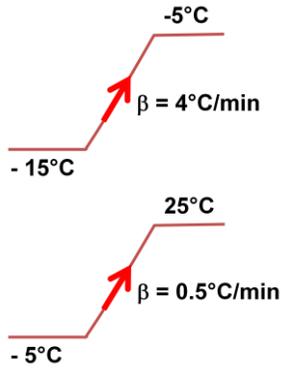


Figura 3.14 Termograma del trabajo experimental de Debenedetti. ⁽⁵⁹⁾ Se observa disociación de hidrato de ciclopentano al realizar rampas de temperatura. La muestra primero se enfrió a -40°C (*1er enfriamiento*) y después es calentada a 2°C (*1er calentamiento*) donde permanece por una hora (*se mantiene*); después se enfría nuevamente a -40°C (*2o enfriamiento*) y finalmente se calienta hasta 20°C (*2o calentamiento*). La velocidad de barrido en todos los pasos es $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La curva de calentamiento en el último paso se puso arriba para mayor claridad.

Al hacer la revisión bibliográfica y tomando en cuenta el efecto memoria explicado anteriormente (ver sección 1.2.1), se propone entonces trabajar con diferentes rampas de temperatura para obtener la formación del hidrato. En un inicio, se cree que la tasa de enfriamiento y calentamiento debía ser menor a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, por esta razón se realiza el siguiente procedimiento:



1. Se enfrió de 4°C a -15°C , para permitir la existencia de núcleos de agua sin llegar a -35°C , que es la temperatura a la cual cristaliza el agua en esta solución, según se observa en la Figura 12. Este enfriamiento fue más lento, a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para acercarse más al equilibrio y formar así más hidrato.



2. De -15°C se calentó a -5°C , a una tasa de calentamiento más rápida, de $4^\circ\text{C}/\text{min}$, antes de llegar a la temperatura de disociación del hidrato que posiblemente estaba formado

3. De -5°C , se calentó a 25°C , a una tasa de calentamiento muy pequeña para observar la disociación del hidrato. El resultado de esta tercera etapa se representa en la siguiente figura.

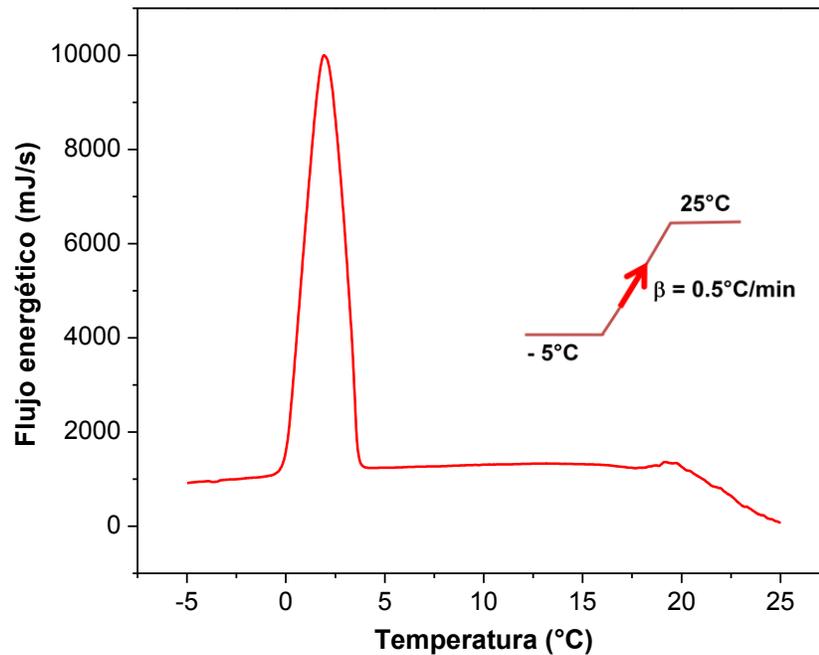


Figura 3.15 Termograma de calentamiento de emulsión de DCIM:Agua / Petróleo. Se observa fusión del agua sin disociación del hidrato con el primer protocolo. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

De acuerdo a la Figura 3.15, solo hay un pico de fusión de agua, lo cual indica que no hubo formación de hidrato de DCIM, el protocolo utilizado no funcionó.

En una segunda prueba, se optó por utilizar rampas de temperatura para permitir al sistema tener un tiempo de nucleación, este protocolo se explica a continuación:

-
1. Se disminuye la temperatura de la muestra con una tasa de enfriamiento pequeña de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
 2. Se deja al sistema a temperatura constante de 2°C durante dos horas para dar el tiempo de inducción necesario para formar hidrato.
 3. Se disminuye la temperatura a 0°C con una tasa de enfriamiento muy pequeña de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para dar al sistema un tiempo de nucleación.
 4. Se deja a temperatura constante de 0°C por 4 horas al sistema, permitiendo que el sistema forme más núcleos a esta temperatura y finalmente forme el hidrato.
 5. Se calienta el sistema lentamente a $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 7°C , una temperatura mayor a la temperatura de disociación para que los núcleos de hidrato disociado puedan formar hidrato y el equipo detecte su cristalización.
 6. Con el hidrato disociado, nuevamente se enfría a -33°C , a una tasa de enfriamiento mayor para romper la metaestabilidad del sistema y provocar una cristalización homogénea. Se considera que por el “efecto memoria”, se formará más hidrato en esta etapa.
 7. Se calienta el sistema en dos etapas, en la primera, se calienta de -33 a -7°C , a $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En este intervalo de temperaturas no hay fusión.
 8. El segundo calentamiento se hace lentamente de -7°C a 10°C , para observar la disociación del hidrato.

En el último calentamiento (etapa No. 8) solo se observó la fusión del agua, no hubo disociación del hidrato, por lo tanto no se formó hidrato utilizando este protocolo. Probablemente se debió a que al formar los núcleos precursores de hidrato en la etapa 4 y después calentar la muestra, los núcleos se perdieron y nunca se formó el hidrato. Los resultados de la etapa 8 se observan en la Figura 3.16

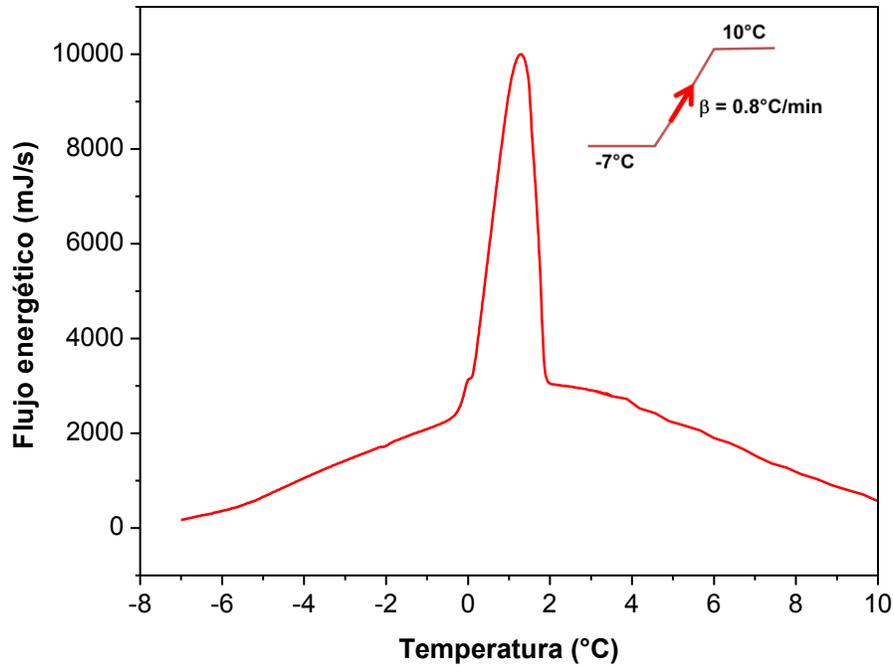
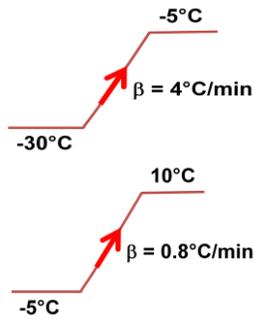


Figura 3.16 Termograma de calentamiento de emulsión de DCIM:Agua / Petróleo. Se observa fusión del agua sin disociación del hidrato con el segundo protocolo. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

Otro protocolo fue desarrollado y se detalla a continuación

-
1. Se enfría el sistema acercándolo a la temperatura de fusión del agua muy lentamente, a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
 2. Se mantiene a 1°C por 2 horas para formar núcleos precursores.
 3. Se enfría de 1 a 0°C a una tasa de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, acercando el sistema al equilibrio.
 4. Nuevamente se deja a temperatura constante de 0°C por 2 horas, para formar núcleos y permitir que el sistema tenga un tiempo de inducción.
 5. Se enfría la muestra a una tasa de enfriamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para romper la metaestabilidad del sistema y generar una cristalización homogénea. Al haber formado los núcleos precursores, se pretende que en esta etapa se forme el hidrato.



6. Se aumenta la temperatura en dos etapas, en la primera, de -30°C a -5°C a $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

7. En la segunda etapa, se calienta de -5°C a 10°C , con una tasa de calentamiento de $0.8^\circ\text{C}/\text{min}$, menor a la anterior para observar la disociación del hidrato. Los resultados de esta etapa se muestran en la Figura 3.17

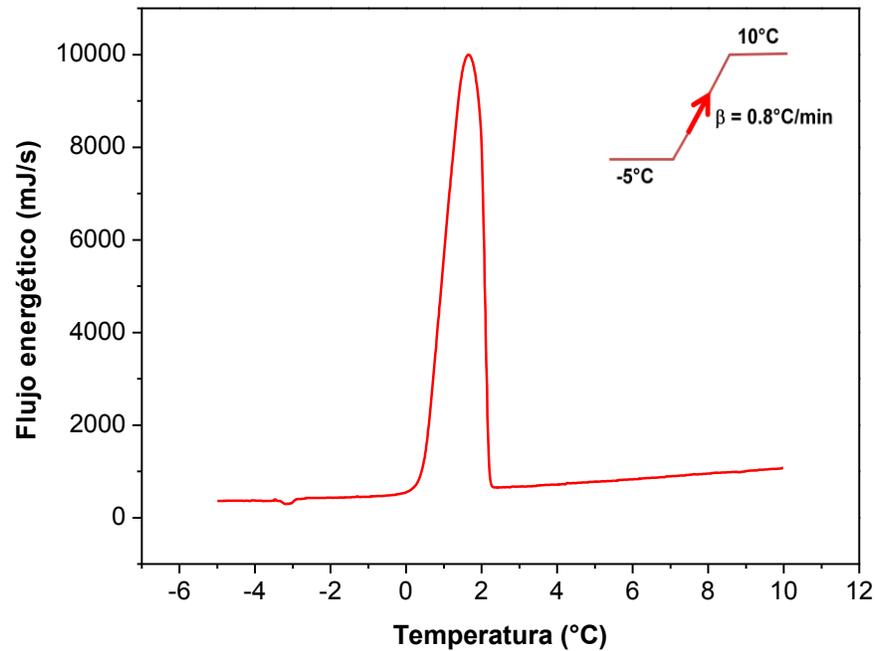


Figura 3.17 Termograma de calentamiento de emulsión de DCIM:Agua / Petróleo. Se observa fusión del agua sin disociación del hidrato con el segundo protocolo. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

Como se observa en la Figura 3.17, en el último calentamiento de este protocolo solo se observa la fusión del agua, no hay disociación del hidrato, esto indica que no se formó el hidrato con este protocolo. Aún cuando en este procedimiento no se disociaron los núcleos ya formados como en el procedimiento anterior, se considera que los tiempos a temperatura constante no fueron suficientes para que se formen núcleos y comiencen a crecer.

3.1.5 Protocolo experimental donde se observa la formación y disociación de hidrato de diclorometano.

Después de realizar diferentes pruebas con rampas de temperatura variadas, se realizó un protocolo que resultó exitoso para detectar la formación y disociación del hidrato. El éxito se debió al uso del *efecto memoria* ya que el agua que formó hidrato había formado hielo previamente. Dos ejemplos de pruebas realizadas con el protocolo exitoso se muestran en las Figuras 3.18 – 3.24. Cada uno de ellos se detalla por separado.

3.1.5.1 Prueba 1. Análisis de la emulsión W/O. Agua y diclorometano dispersos en petróleo. (Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3)

Los resultados de la primera prueba donde se observa la formación del hidrato se presenta en las Figuras 3.18 – 3.21. El protocolo consiste en el enfriamiento de la muestra a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con la finalidad de cristalizar el agua contenida en ella como se observa en la Figura 3.18, la cristalización ocurre a -30°C .

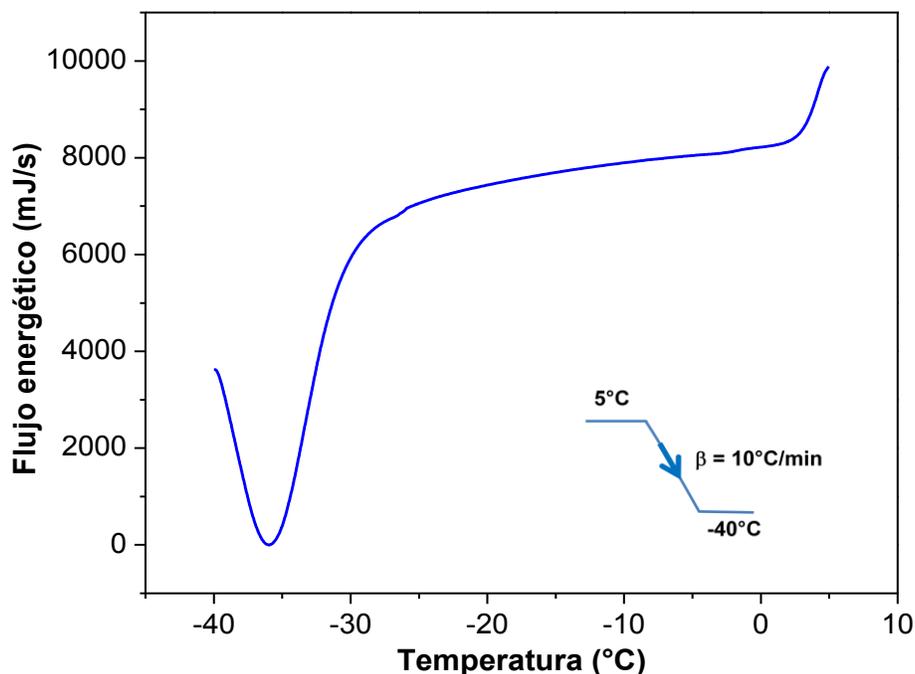


Figura 3.18 Termograma de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. La cristalización de agua ocurre en -30°C . Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

Posteriormente, se calienta de -40°C a -4.2°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en este intervalo de temperaturas, no hay fusión de ningún material en la emulsión.

Después, se programa al equipo para que caliente la muestra de -4.2°C hasta 0.8°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se detiene el calentamiento automáticamente como se observa en la Figura 3.19. El objetivo al detener el calentamiento en 0.8°C es porque en esta temperatura, parte del agua ya fundió. A 0.8°C coexisten diferentes fases, hay agua líquida y agua en forma de hielo. Parte del agua que ya fundió, contiene núcleos que se están dissociando, y pueden servir como precursores para la formación del hidrato.

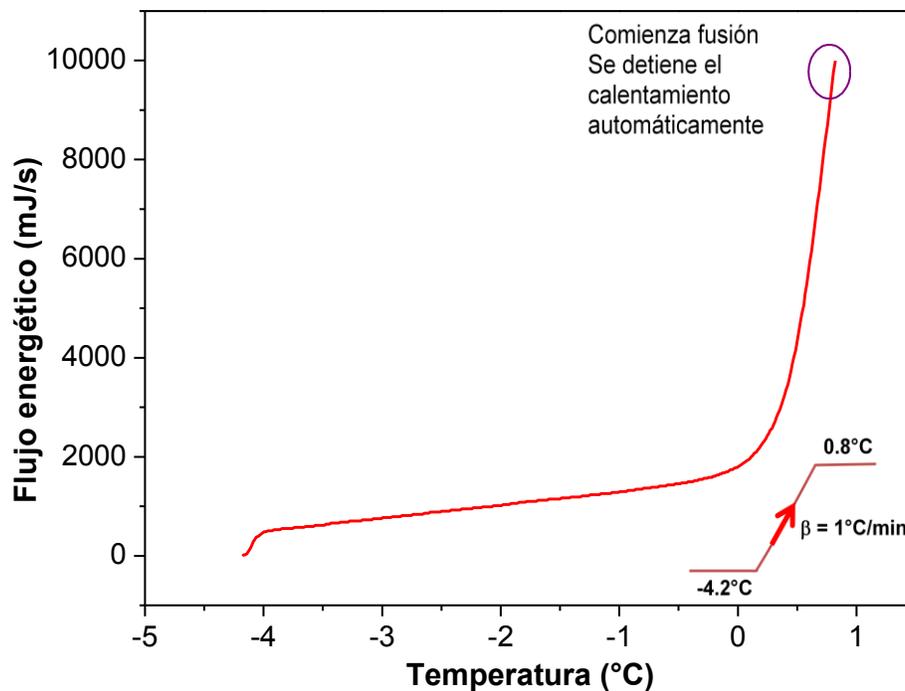


Figura 3.19 Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. Comienza la fusión en 0°C y se detiene el calentamiento en 0.8°C . Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

De 0.8°C enfría a -3.7°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ los resultados se presentan en la Figura 3.20. Se observa un pico que comienza en 0.8°C . De acuerdo a las pruebas mostradas anteriormente, el agua en esta mezcla cristaliza a partir de -30°C , por lo tanto, este pico no es de cristalización de agua, sino de formación de hidrato. Se enfría a -3.7°C , que es una temperatura mayor a la temperatura de cristalización del agua en esta emulsión con la finalidad de que no cristalice el agua en la muestra como hielo, sino que forma solamente hidrato.

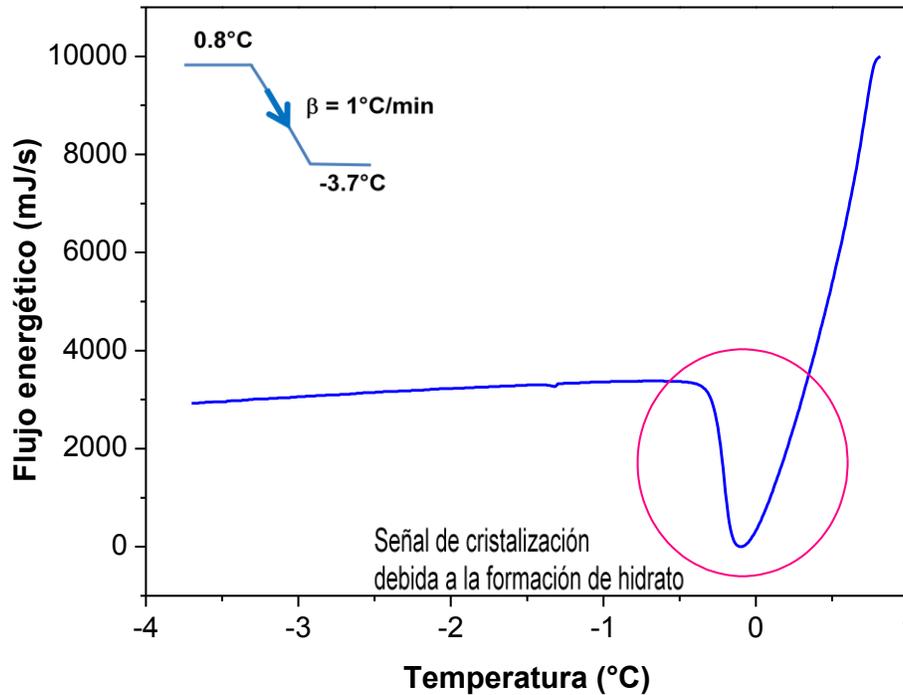


Figura 3.20 Termograma de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua / Petróleo. Hay una señal de cristalización que indica la formación de hidrato. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

Finalmente, se calienta de -3.7°C a 12°C , como se observa en la Figura 3.21. Aunque se observó el pico de formación de hidrato en la Figura 3.20, en la fusión (Fig. 3.21) solo se observa un pico que comienza en 0°C . Posiblemente la señal de disociación de hidrato esta sobrepuesta a la señal de fusión de agua. El área bajo la curva representa la entalpía de fusión. Se calcula el área bajo la curva en la Figura 3.21, los resultados indican que la mayor parte del corresponde a la entalpía de fusión del agua y solo una mínima parte representa la entalpía de fusión del hidrato de DCIM. Como los picos están sobrepuestos, no se puede determinar qué cantidad de agua formó hidrato y qué cantidad formó hielo. (Ver Anexo 2)

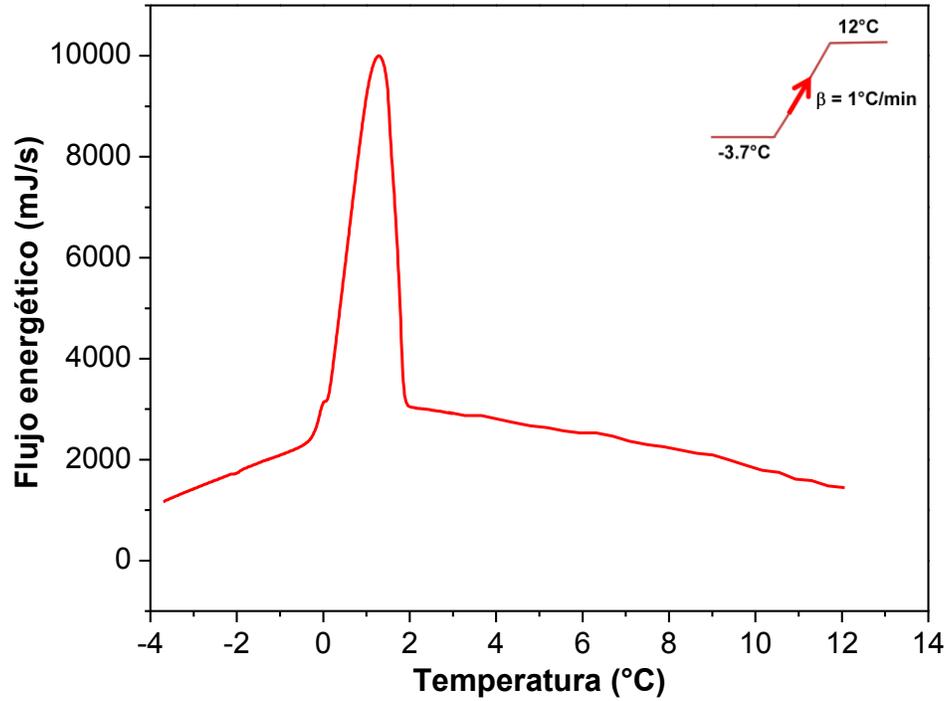


Figura 3.21 Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en Petróleo. La fusión de agua ocurre a 0°C. Posible señal de disociación de hidrato sobrepuesta. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

3.1.5.2 Prueba 2. Análisis de la emulsión W/O. Agua y diclorometano dispersos en petróleo. (Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3)

Un segundo ejemplo del protocolo exitoso donde se logra ver la formación de hidrato se muestra en las Figuras 3.22 – 3.24. Primero se enfría la muestra de 9 a -50°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se observa en la Figura 3.22, un pico de cristalización que ocurre a -37.9°C .

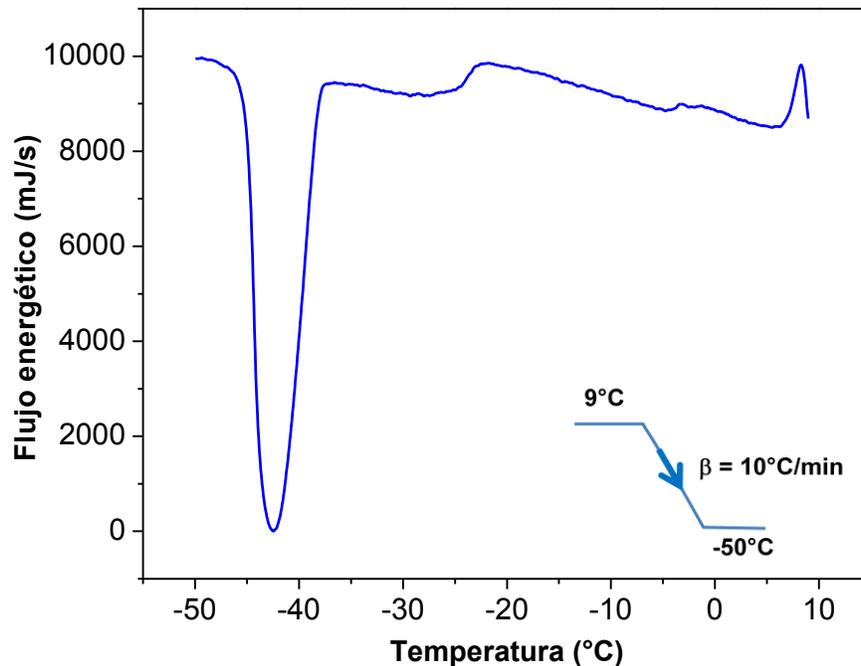


Figura 3.22 Termograma de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. La cristalización ocurre en -37.9°C . Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

Una vez cristalizada la muestra, se calienta de -50°C hasta -13°C , a $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, este calentamiento es rápido porque en este intervalo de temperatura no hay fusión, después, de -13°C se calienta a 0.8°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En 0.8°C , parte del agua cristalizada ya se fundió y está en fase líquida, y parte aún está en forma de hielo.

La presencia de hielo en la muestra y la presencia de núcleos de agua ya disociados, permite la formación del hidrato. Por esta razón, una vez que llega a 0.8°C , se enfría hasta -50°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, como se observa en la Figura 3.23. A 0.8°C comienza un pico de cristalización que indica la formación del hidrato, el otro pico, que comienza a -37°C , es la cristalización del agua.

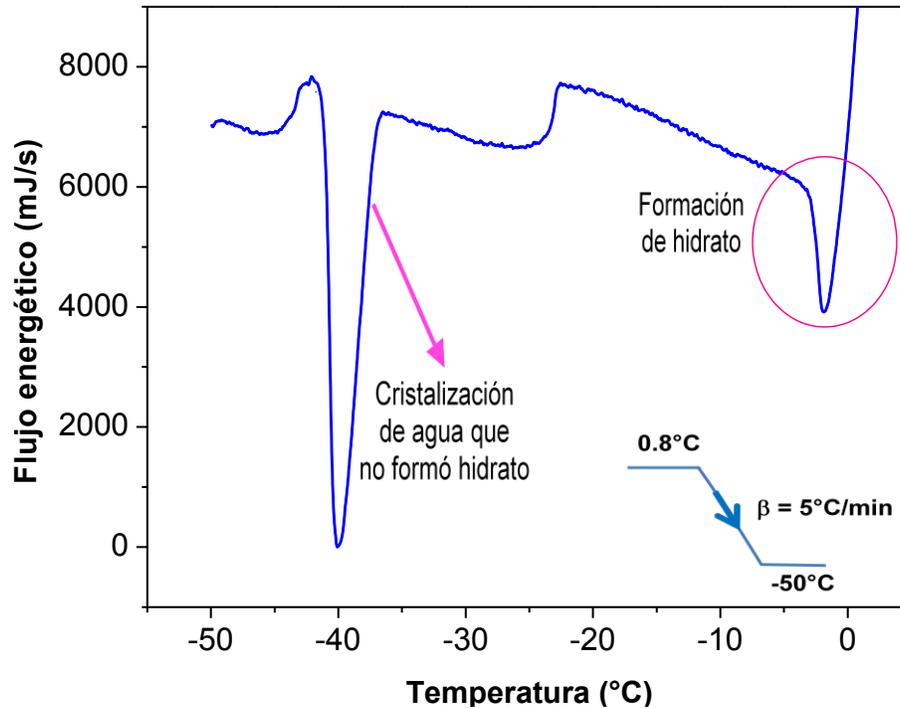


Figura 3.23 Termograma de enfriamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en Petróleo. Se observan dos picos de cristalización, la formación de hidrato a 0.8°C y el cristalización de agua a -37°C. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

Finalmente, de -50°C, se calienta la muestra a -10.8°C a 10°C/min, un calentamiento rápido porque en este intervalo no hay fusión, y posteriormente de -10.8°C, se calienta hasta 12°C a 10°C/min (Fig. 3.24), donde se observa sólo un pico que comienza en 0°C. Si hay hidrato, porque se observa su formación en la Figura 3.23, pero en el calentamiento, el pico de fusión de agua se sobrepone al pico de disociación de hidrato.

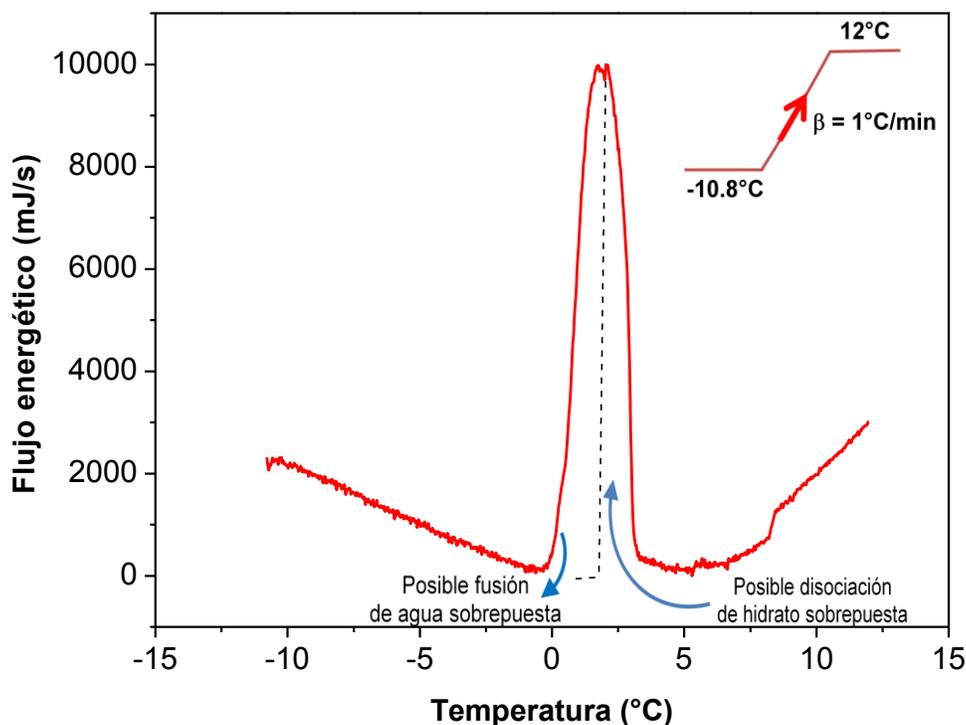


Figura 3.24 Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. La fusión de agua ocurre en 0°C. Posible señal de disociación de hidrato sobrepuesta. Emulsión No. 1 de la Tabla 2.3

En la Prueba 2 tampoco se observa disociación del hidrato (Fig. 3.24) aunque si se observa su formación (Fig. 3.25). No hay información de la temperatura de disociación del hidrato de diclorometano a la presión de trabajo de 0.0756 MPa. Sin embargo, los datos de bibliografía indican que a 0.0155 MPa el hidrato de DCIM disocia en 0°C y a 0.0214 MPa la temperatura de disociación del hidrato es de DCIM es de 1.7°C⁽¹³⁾ (Ver Tabla 1.3). Considerando que el hidrato de DCIM se disocia a una temperatura baja, se puede decir que el pico de disociación se sobrepone al pico de fusión del agua. Además, el área bajo la curva es mayor a la entalpía de fusión del agua, lo cual implica que el pico mostrado en la Figura 3.24 muestra la fusión del agua y la disociación del hidrato de diclorometano que se sobreponen. (Ver Anexo 2) Por esta razón, la línea de base en la parte superior del pico no es continua.

En las pruebas realizadas con emulsiones de DCIM:agua dispersos en petróleo se observa la formación de hidrato al enfriar la muestra, sin embargo, no se observa la señal de disociación de hidrato separada de la fusión de agua. Para detectar la disociación de hidrato independiente de la fusión de agua, se realizan pruebas con emulsiones de ciclopentano y se aplica el

protocolo que permite ver la formación y disociación del hidrato. En las pruebas con ciclopentano se detecta el tipo de emulsión que forma más hidrato.

3.1.6 Análisis de la formación de hidratos de ciclopentano en emulsión.

La formación de hidratos en emulsión se aborda mediante cuatro emulsiones con ciclopentano y tres tensoactivos con los que puede formar emulsión, estos son: Synperonic F-127, Tween 20 y Tween 85. Se estudiaron las emulsiones W/O y O/W, los resultados de estas pruebas, utilizando el protocolo antes mencionado, se explican a continuación. Las concentraciones de las emulsiones se encuentran en la Tabla 2.3

3.1.6.1 Análisis de la emulsión O/W. Ciclopentano disperso en una solución de agua con Tween 20. (Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3)

Las Figuras 3.25 – 3.28 muestran una prueba realizada con una emulsión de ciclopentano. En un inicio, se enfrió la muestra de 30 a -25°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (Fig. 3.25), como se observa en la figura, hay un pico de cristalización que comienza en -16°C , indicando la formación de hielo en la muestra. A diferencia de las emulsiones de diclorometano, donde la cristalización del agua era después de -35°C , esta emulsión es O/W, dado que hay más agua en la muestra, el agua cristaliza antes, a -16°C .

Posteriormente se calienta de -25 a -3°C a una tasa de calentamiento de $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 3.26). Se observa un pico al inicio por la inercia del equipo, no puede ser fusión porque el pico de fusión es hacia arriba y el pico de la Figura 3.26 es hacia abajo. Después, de -3°C se calienta a 1°C a $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, estos datos no se graban para que sin perder tiempo en la programación, en cuanto llegue a 1°C enfríe en automático. Se detiene el calentamiento en 1°C porque parte del agua en la muestra sigue en forma de hielo y otra ya está en fase líquida. La finalidad de este protocolo es utilizar núcleos que formaron hielo para formar hidrato. Al enfriar en automático de 1°C a -20°C a $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 3.27), se observa un pico de cristalización que comienza en 1°C .

En la Figura 3.25, se observa que el agua sola cristaliza en -16°C , por lo tanto, el pico de la Figura 3.27, no es de agua, sino del hidrato, además, a -16°C , en este segundo enfriamiento, no hay señal de cristalización de agua lo que implica que toda el agua de la muestra formó hidrato.

Finalmente, la muestra se calienta de -20 a -3°C a $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se realiza un calentamiento rápido, porque en este intervalo de temperaturas no hay fusión, y después, de -3°C se calienta hasta 15.6°C , observándose dos picos (Fig. 3.28), el primero, indica la fusión del agua, ya que comienza en 0° , y el segundo, representa la fusión del hidrato, ya que comienza en 6.8°C .

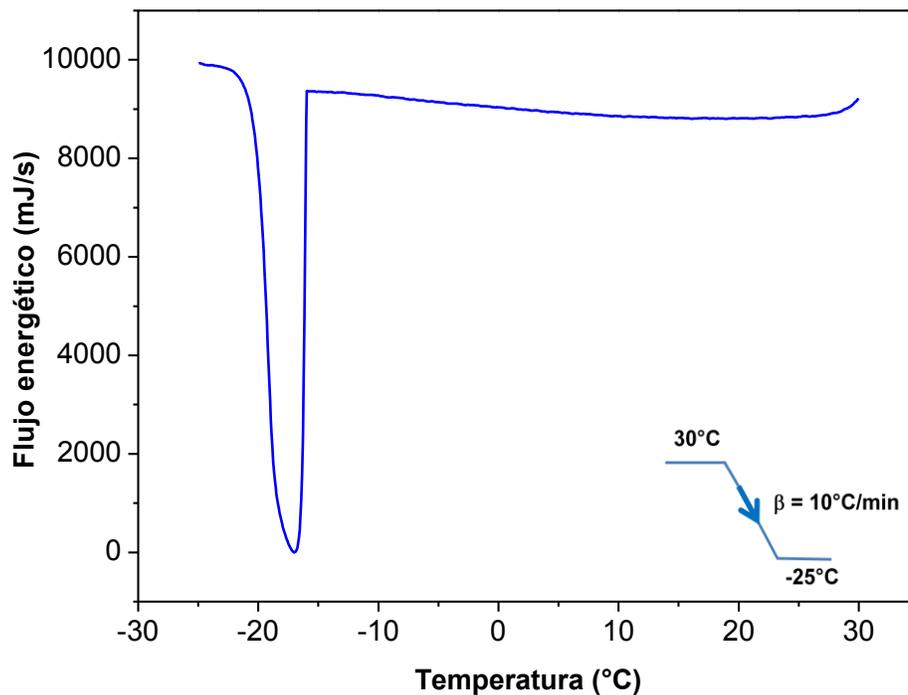


Figura 3.25 Termograma de enfriamiento de emulsión CP/Agua con Tween 20. Un pico de cristalización de agua comienza en -16°C . Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3

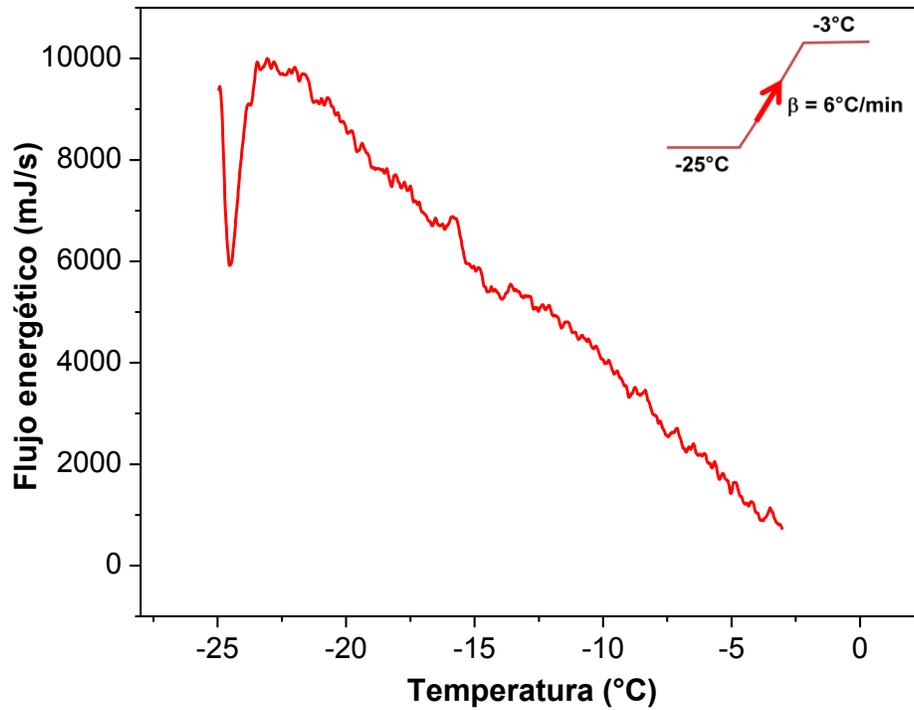


Figura 3.26 Termograma de calentamiento de emulsión CP/Agua con Tween 20. En este intervalo de temperaturas no hay señal de fusión de ningún material. Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3

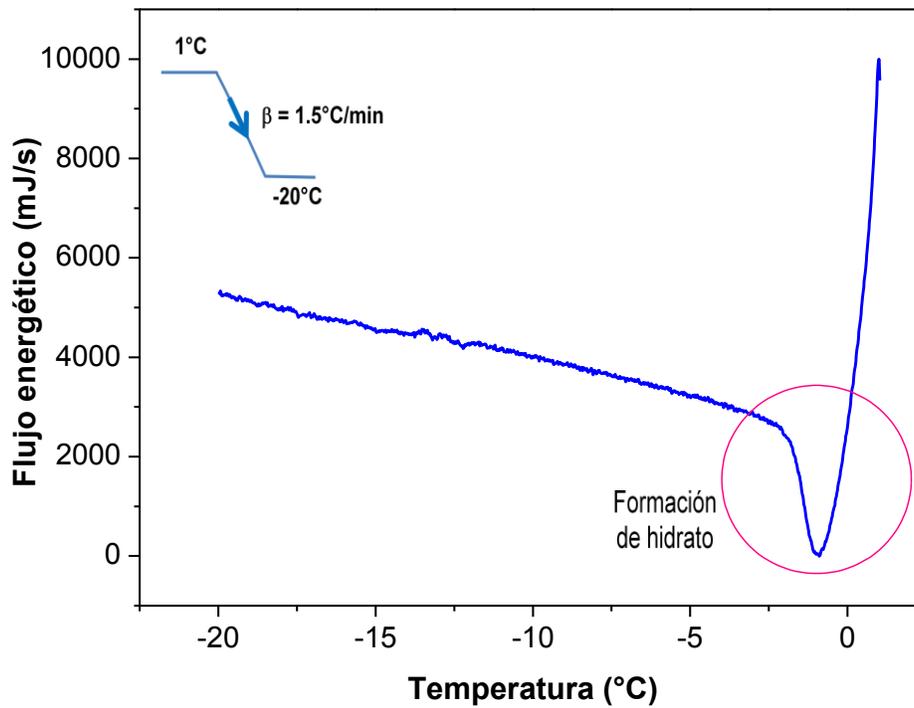


Figura 3.27 Termograma de enfriamiento de emulsión CP/Agua con Tween 20. La señal de cristalización que indica la formación de hidrato comienza en 1°C. Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3

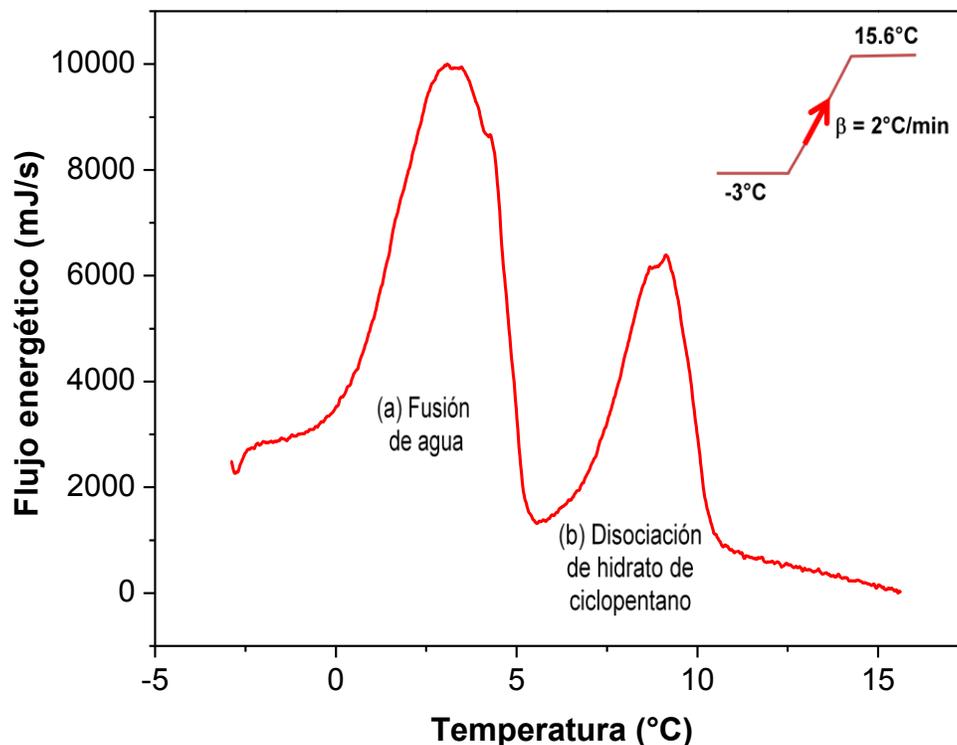


Figura 3.28 Termograma de calentamiento de emulsión CP/Agua con Tween 20. Dos señales que indican (a) la fusión de agua que no forma hidrato, ocurre en 0°C y (b) la disociación de hidrato de ciclopentano ocurre en 6.8°C . Emulsión No. 2 de la Tabla 2.3

En la Figura 3.28 se observa la señal de disociación de hidrato de ciclopentano independiente a la señal de fusión de agua. En comparación con las emulsiones de diclorometano, la emulsión con ciclopentano permite detectar la disociación de hidrato. Los cálculos del área bajo la curva de los dos picos (ver Anexo 3) indican que el 63.25% del agua en la muestra alimentada cristalizó como hielo y no participó en la formación de hidrato. Solamente el 36.75% de agua participó en la formación de hidrato.

El hecho de que la menor cantidad de agua forme hidrato se debe a que la emulsión es O/W. El hidrato se forma en la periferia de la micela, solo donde hay contacto entre agua-ciclopentano, sin embargo, en esta emulsión hay una cantidad mayor de agua, ya que es la fase dispersante. El contacto entre las moléculas de agua y las moléculas de ciclopentano es menor que el contacto que las moléculas de agua tienen entre sí. Por esta razón, es más fácil que el agua forme hielo que hidrato.

3.1.6.2 Análisis de la emulsión W/O. Agua dispersa en una solución de ciclopentano con Tween 85. (Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3)

Las Figuras 3.29 – 3.32 muestran el procedimiento de una emulsión de agua dispersa en ciclopentano. En este procedimiento primero se enfría la muestra de 10 a -60°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 3.29), observándose un pico de cristalización del agua, que comienza a -41.3°C . Posteriormente se calienta en automático desde -60 hasta 0.5°C a $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para que a esta temperatura, en presencia de agua en forma de hielo, y en fase líquida, se forme el hidrato. De 0.5°C se enfría a -49°C a $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Fig. 3.30), a una temperatura posterior a la cual cristalizó el agua en la Figura 3.29. En esta etapa, se observa un pico de cristalización que comienza en 0.5°C que indica la formación del hidrato y no se observa otro pico de cristalización de agua.

Nótese que el pico de esta cristalización es súbito, como si fuera la cristalización de un compuesto puro. Por último se calienta en dos etapas, en la primera, se calienta de -49 a -3.5°C , con una tasa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (Fig. 3.31), sin observar fusión en este intervalo de temperatura. La segunda etapa, se calienta de -3.5 a 25°C , con una tasa de calentamiento más pequeña, de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (Fig. 3.32).

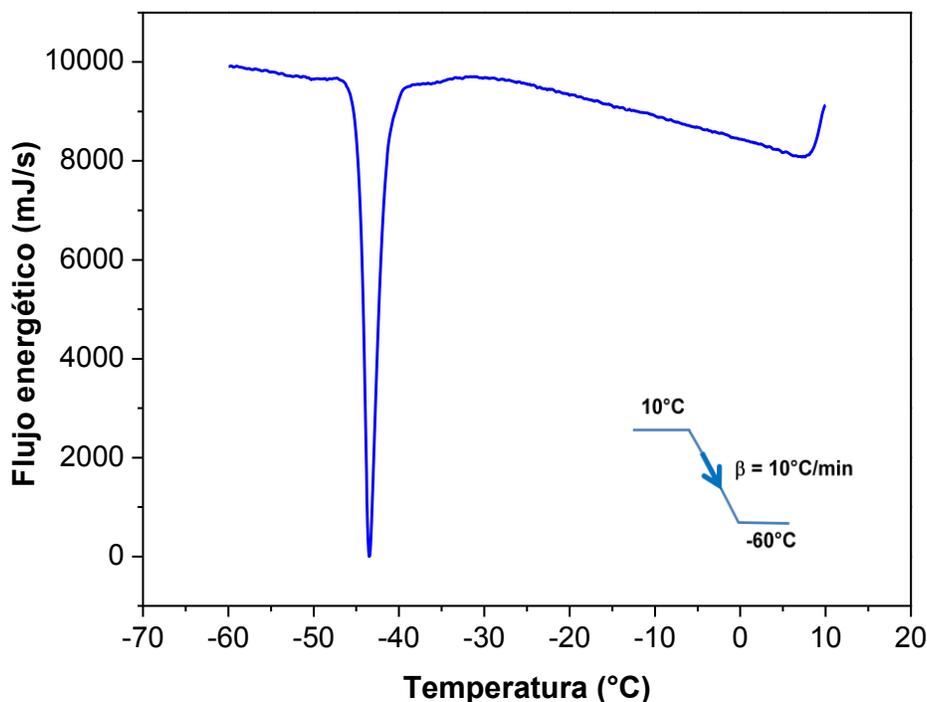


Figura 3.29 Termograma de enfriamiento de emulsión Agua/CP con Tween 85. La cristalización de agua comienza en -41.3°C . Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3

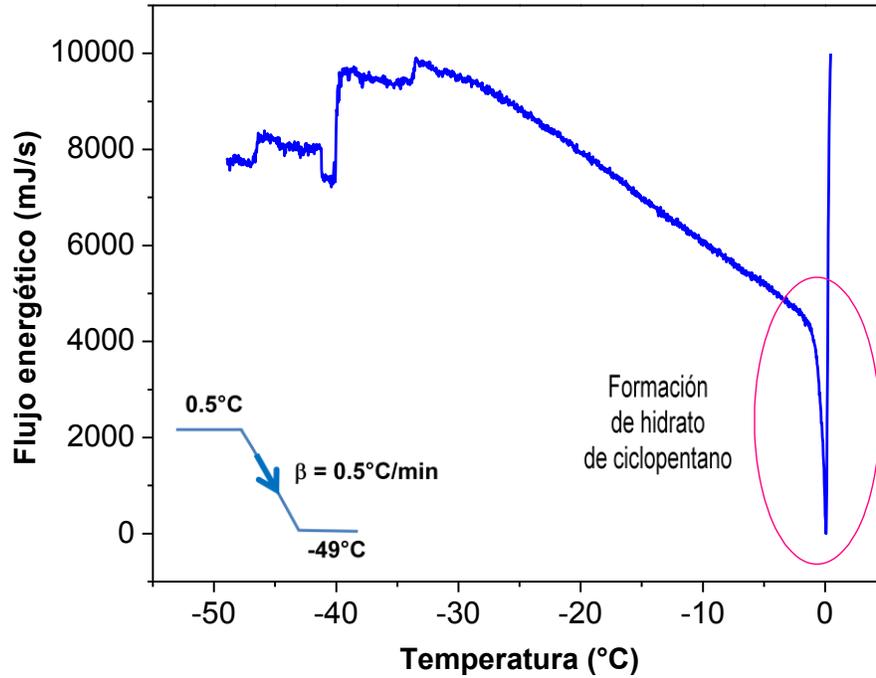


Figura 3.30 Termograma de enfriamiento de emulsión Agua/CP con Tween 85. Formación de hidrato de ciclopentano ocurre en 0.5°C . No hay cristalización de agua. Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3

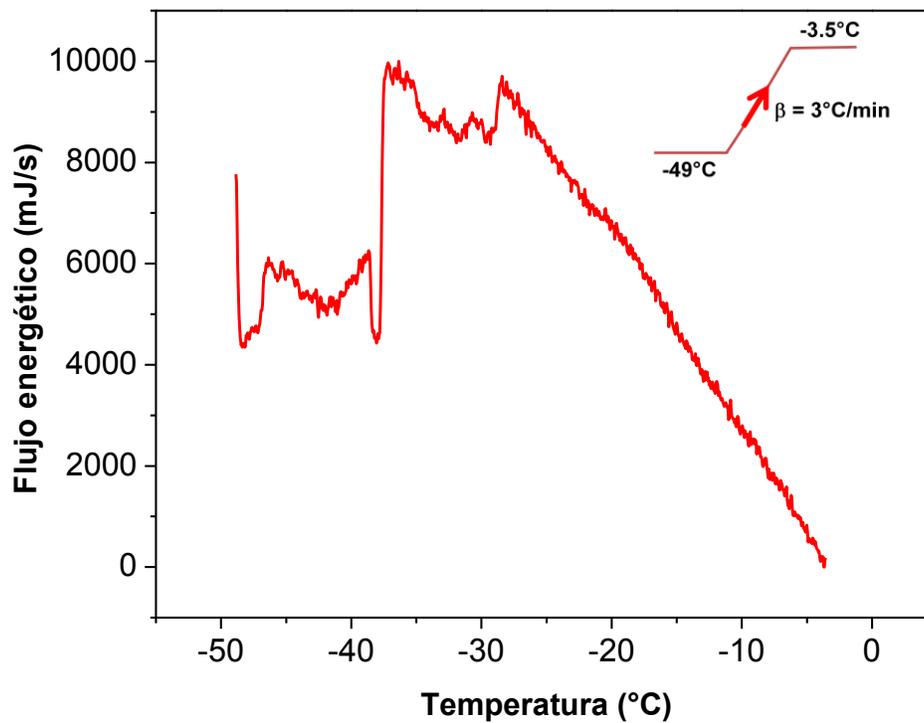


Figura 3.31 Termograma de calentamiento de emulsión Agua/CP con Tween 85. No hay fusión de ningún material en la muestra. Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3

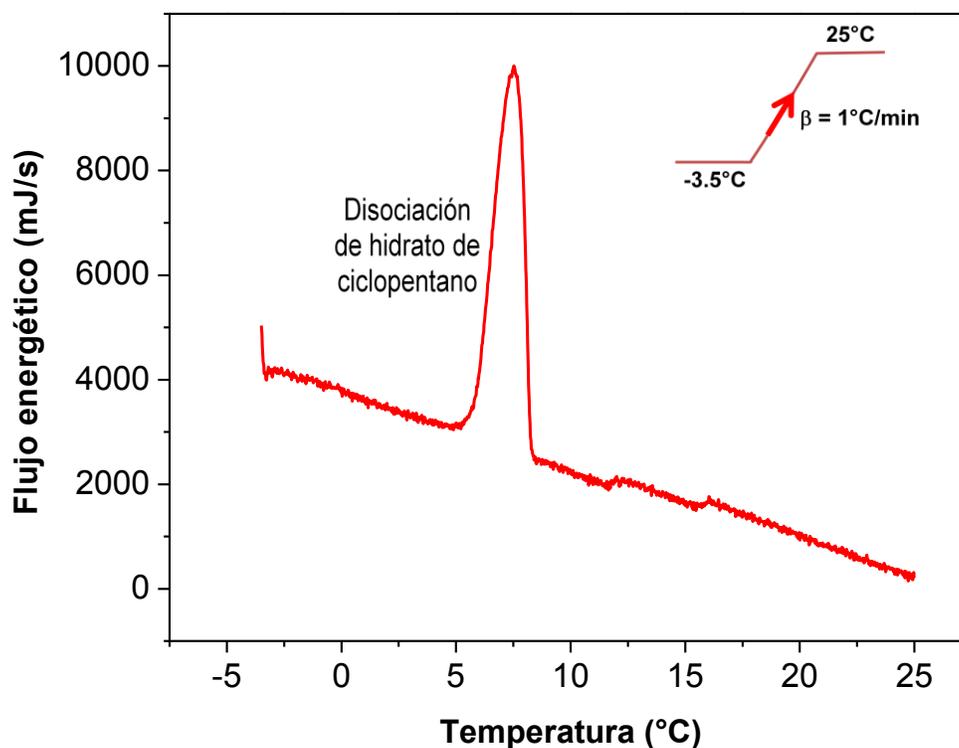


Figura 3.32 Termograma de enfriamiento de emulsión Agua/CP con Tween 85. La disociación de hidrato de CP, ocurre a 5.8°C . No hay fusión de agua. Emulsión No. 3 de la Tabla 2.3

En el último calentamiento (Fig. 3.32), se observa solo un pico de fusión que comienza en 5.8°C , no se observa pico de fusión de agua a 0°C . En el segundo enfriamiento (Fig. 3.30), no hubo un pico de cristalización de agua a -41°C como en la Figura 3.29. Por lo tanto, toda el agua de la muestra formó hidrato, de acuerdo a lo que se observa en la Figura 3.30. Como no se formó hielo, en el calentamiento de la emulsión solo hay una señal que indica la disociación de hidrato.

En la emulsión W/O toda el agua de la muestra forma hidrato mientras que en la emulsión O/W el sólo el 33%. Cuando las gotas de agua están dispersas en el ciclopentano, tienen mayor contacto con el ciclopentano que entre ellas mismas. Por esta razón, se favorece la formación de hidrato y no de hielo.

3.1.6.3 Análisis de la emulsión O/W. Solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en una solución de agua con Synperonic F127. (Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3)

Una prueba de emulsión con dos tensoactivos se muestra en las Figuras 3.33 – 3.36. Inicialmente se enfría la muestra de 16°C a -50°C a 10°C/min, (Fig. 3.33), observándose un pico de cristalización de agua, que comienza en -15.7°C.

Posteriormente se calienta en automático desde -50°C hasta 2°C, para que a esta temperatura, el agua que formó hielo, participe ahora en la formación de hidrato. De 2°C se enfría a -5.7°C, a 1°C/min (Fig. 3.34), en esta etapa, se observa un pico de cristalización que comienza en 2°C, este pico indica la formación del hidrato.

Después, se enfría de -5.7°C a -25°C a 1°C/min, (Fig. 3.35), donde se observa un pequeño pico de cristalización de agua que comienza en -21°C, indica la cristalización del agua que no formó hidrato. Es importante señalar que en el segundo enfriamiento (Fig. 3.35) el agua cristaliza a -21°C y en el primer enfriamiento cristalizó a -15.7°C (Fig. 3.33).

El retardo en el segundo enfriamiento se debe a que ya se formó hidrato (Fig. 3.34) y la pequeña cantidad de agua que queda libre, tarda más en cristalizar. Por último se calienta en dos etapas, en la primera, se calienta en automático de -25°C a -2.7°C a 4°C/min, este enfriamiento es rápido, ya que no hay fusión en este intervalo de temperatura.

En la segunda etapa, se calienta la muestra de -2.7°C a 12.8°C, con una tasa de calentamiento más pequeña, de 2.5°C/min, (Fig. 3.36). En este último calentamiento, se observa solo un pico de fusión de agua que comienza en 0°C. Sin embargo, por la forma del pico, se considera que el pico respectivo a la disociación del hidrato está sobrepuesto a este.

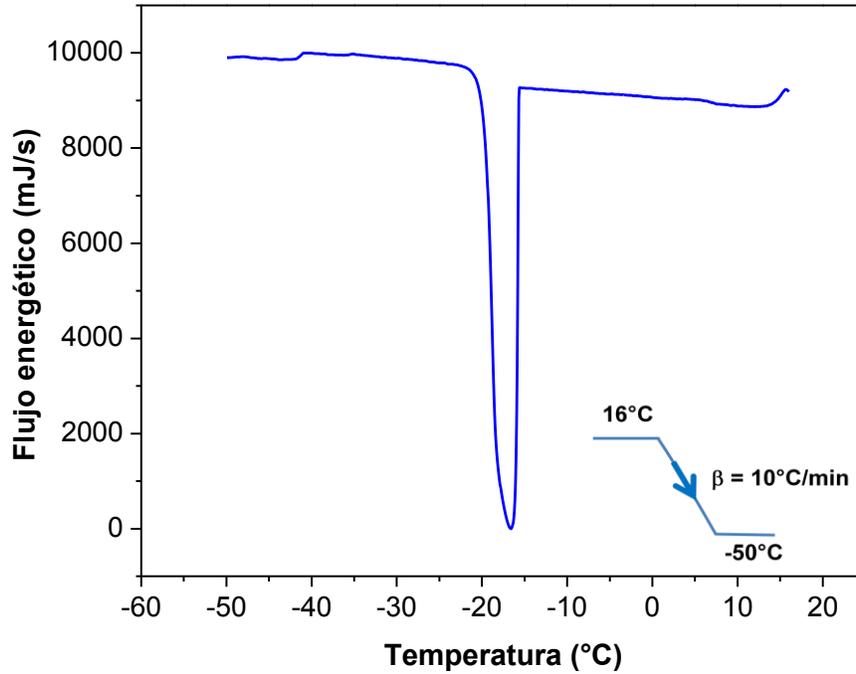


Figura 3.33 Termograma de enfriamiento de solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en solución acuosa de Synperonic F127. La cristalización de agua ocurre a -15.7°C . Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3

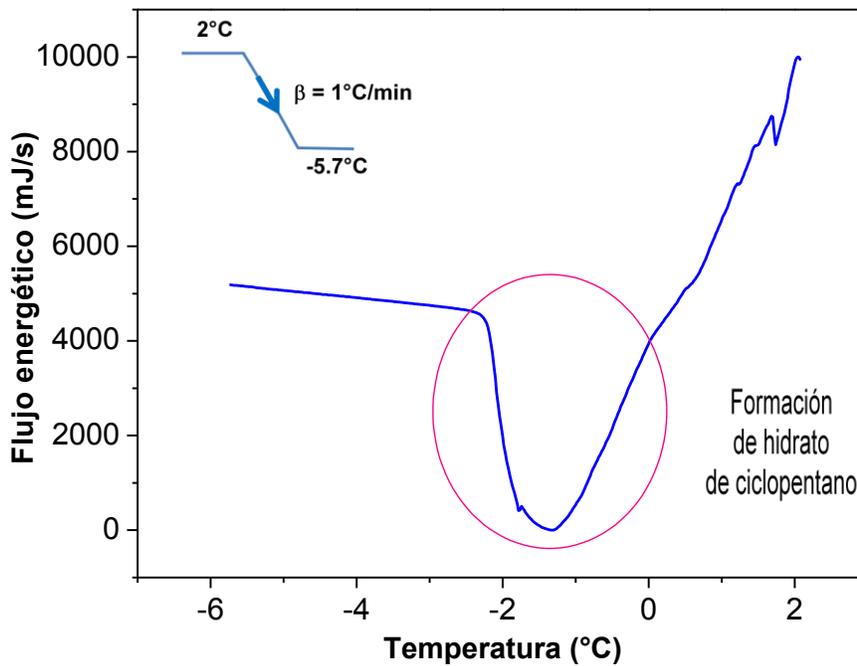


Figura 3.34 Termograma de enfriamiento de solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en solución acuosa de Synperonic F127. La formación de hidrato ocurre en 2°C . Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3

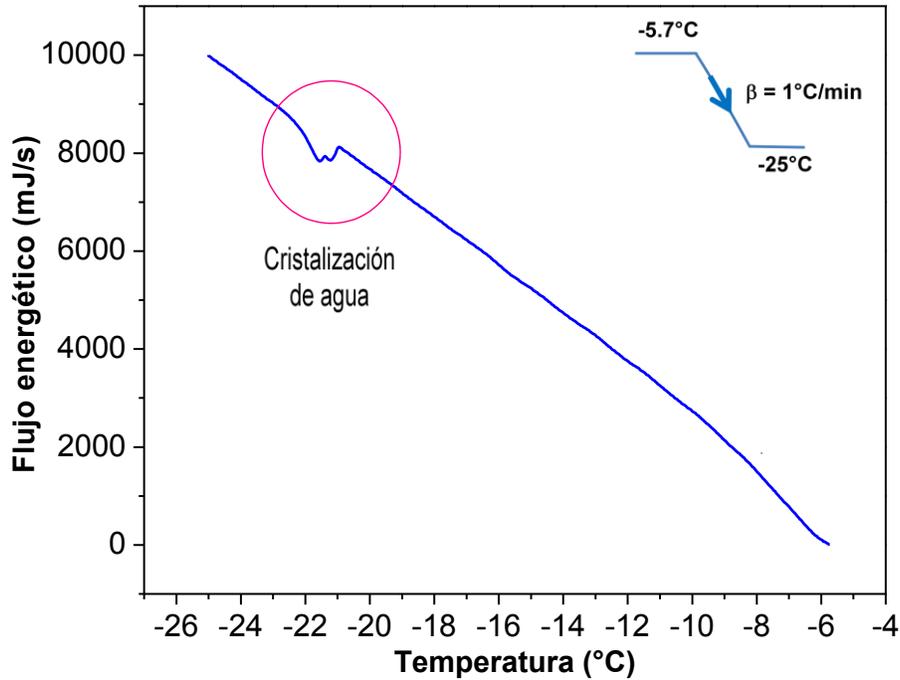


Figura 3.35 Termograma de enfriamiento de solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en solución acuosa de Synperonic F127. Cristalización de agua ocurre en -21°C . Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3

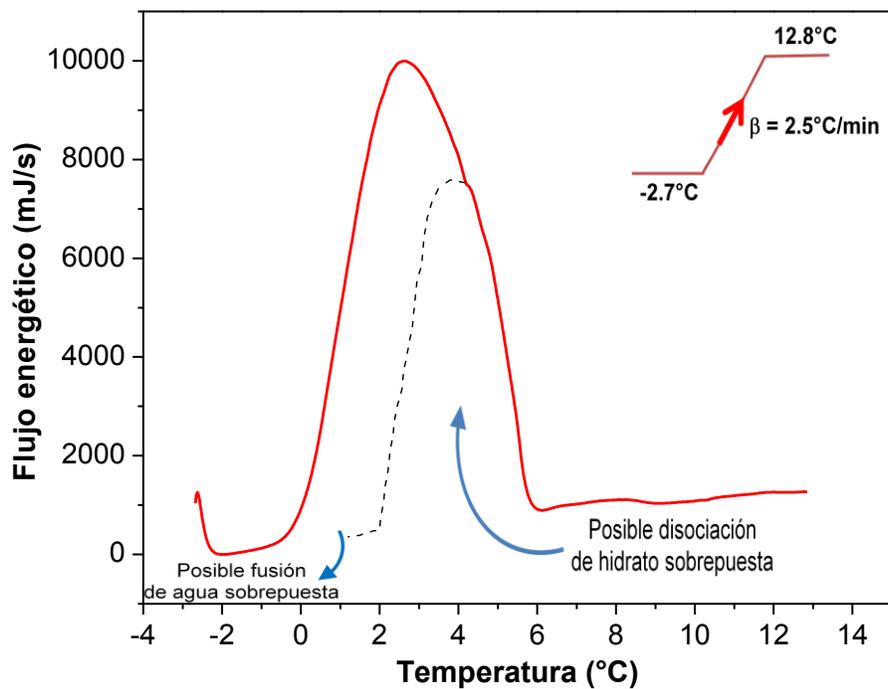


Figura 3.36 Termograma de calentamiento de solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en solución acuosa de Synperonic F127. Una señal de fusión comienza en 0°C . Posible señal de disociación de hidrato sobrepuesta. Emulsión No. 4 de la Tabla 2.3

En el calentamiento mostrado en la Figura 3.36 se observa una señal de fusión. Por la forma del pico y porque si se formó hidrato (Fig. 3.34), se sabe que el pico de disociación de hidrato esta sobrepuesto al pico de fusión de agua. Con la emulsión de ciclopentano con Tween 85 dispersos en solución acuosa de Synperonic F127 se obtiene hidrato, sin embargo, no es la emulsión más óptima para obtenerlo. Al calcular el área bajo la curva se determina que el área es mayor a la entalpía de fusión del agua, lo cual indica que además de haber fusión de agua, hay disociación de hidrato. Como los picos están sobrepuestos no se puede determinar la cantidad de agua que forma hidrato y la cantidad de agua que forma hielo. (Ver Anexo 2).

3.1.6.4 Análisis de la emulsión W/O. Solución de agua con Synperonic F127 dispersa en una solución de ciclopentano con Tween 85. (Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3)

La prueba de la última emulsión se presenta en las Figuras 3.37 – 3.41. En un inicio se enfría la muestra de 11 a -50°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (Fig. 3.37), observándose un pico de cristalización del agua, que comienza en -40.8°C . Posteriormente se calienta desde -50 hasta -3.2°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (Fig. 3.38), para luego calentarla de -3.2 a 6.6°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se detiene el calentamiento en 6.6°C ya que en las pruebas realizadas con las emulsiones anteriores el hidrato disocia en 6.8°C (Fig. 3.28) y 5.8°C (Fig. 3.32). Nakajima *et. al.*⁽¹⁵⁾ reporta temperaturas de disociación que varían entre 6.6°C y 7.1°C para el hidrato de ciclopentano a presión atmosférica.

A diferencia de las emulsiones anteriores, cuya muestra era calentada a 0°C , donde comienza a fundir el agua, en esta emulsión se calienta a 6.6°C considerando que ya se formó el hidrato. Se pretende que al disociar una parte del hidrato formado en la muestra, y volver a enfriarlo, la cantidad de hidrato formado en este segundo enfriamiento aumente. De 6.6°C se enfría a -3.2°C , (Fig. 3.39) muy lentamente, a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, donde se observa un pico de cristalización que comienza en 6.6°C . De -3.2°C se enfría rápidamente, a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta -50°C , (Fig. 3.40).

En el segundo enfriamiento (Fig. 3.40), no se observa el pico de cristalización de agua, como en el primer enfriamiento (Fig. 3.37). Finalmente, se calienta en dos etapas, en la primera en automático de -50°C a -3.2°C , de forma rápida, a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ya que en este intervalo no hay ninguna fusión. El último calentamiento (Fig. 3.41), es de -3.2°C a 14°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se observan dos picos. El primero es muy pequeño comienza a 0°C , indicando la fusión de una pequeña cantidad de agua que no formó hidrato. El segundo comienza en 6°C y representa la

disociación de hidrato. En la emulsión donde la solución acuosa de Synperonic F127 está dispersa en una solución de ciclopentano con Tween 85 la mayor cantidad de agua participa en la formación de hidrato.

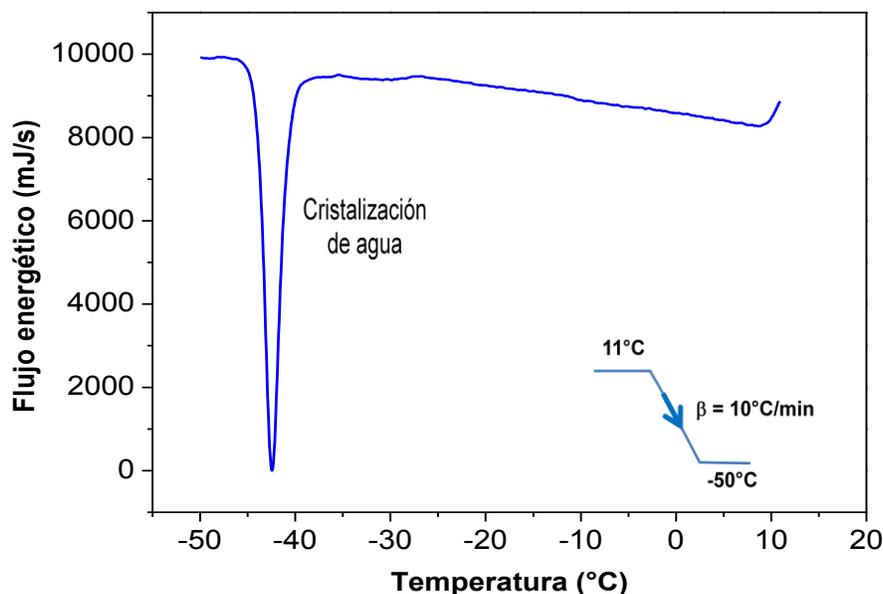


Figura 3.37 Termograma de enfriamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. Cristalización de agua ocurre en -40.8°C . Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3

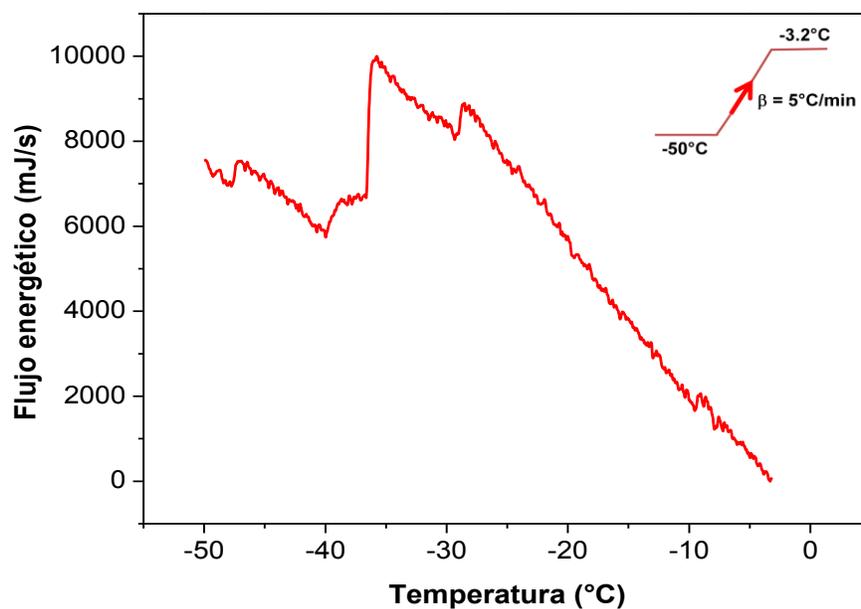


Figura 3.38 Termograma de calentamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. No hay señal de fusión de ningún material en la muestra. Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3

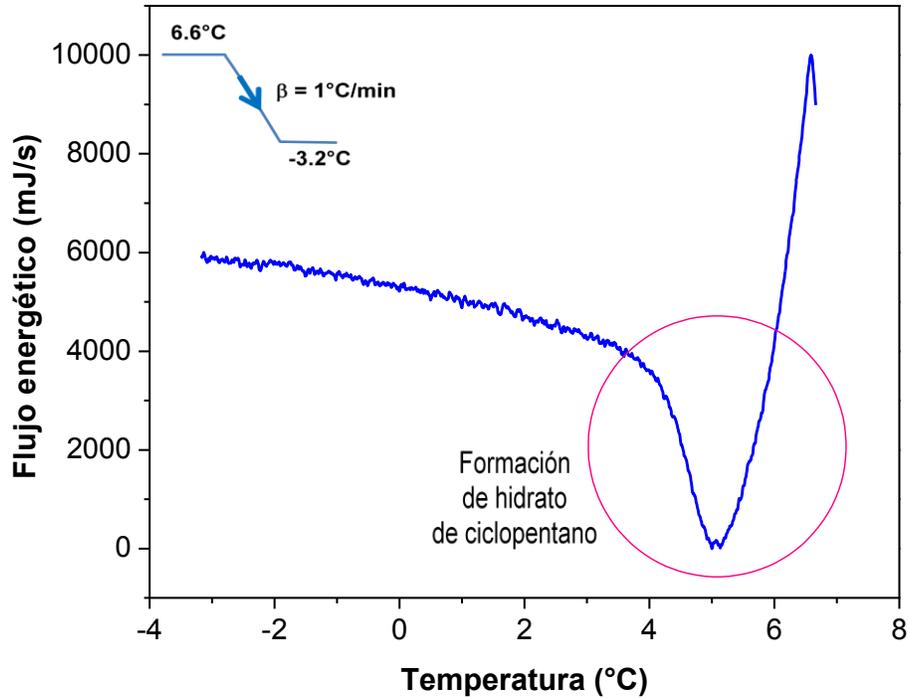


Figura 3.39 Termograma de enfriamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. Un pico de cristalización, comienza en 6.6°C. Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3

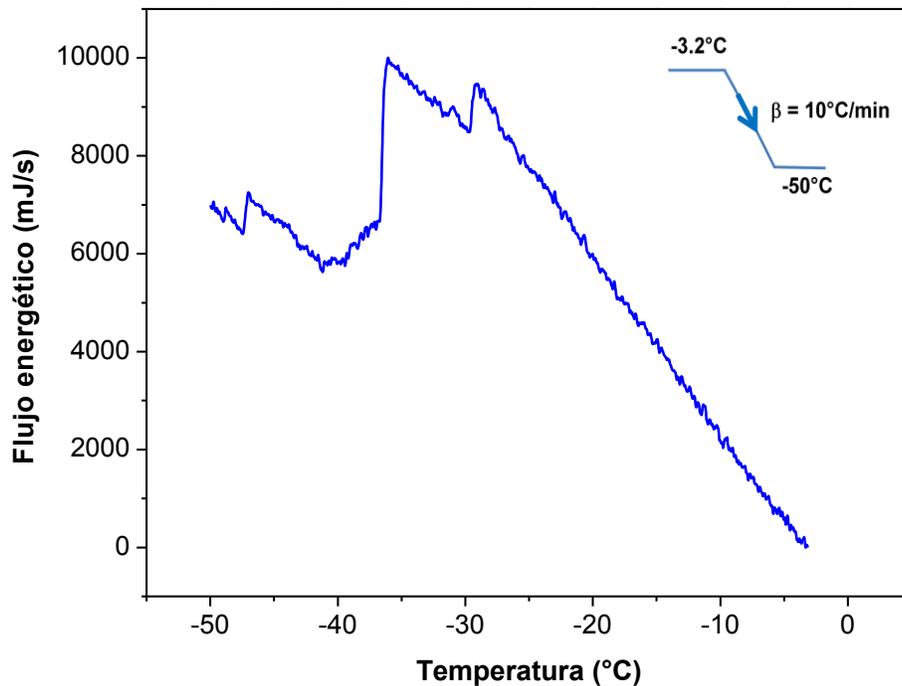


Figura 3.40 Termograma de enfriamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. No hay cristalización de agua. Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3

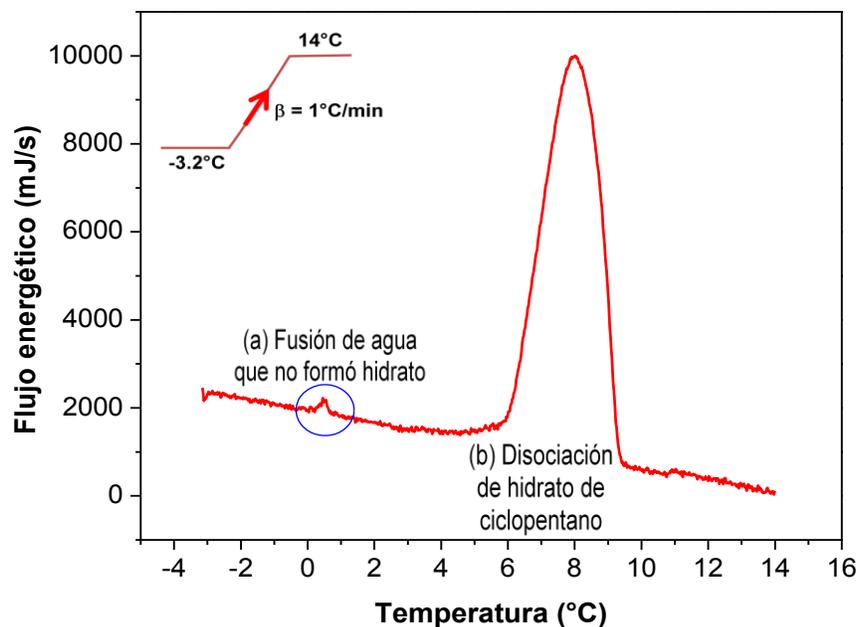


Figura 3.41 Termograma de calentamiento de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85. (a) La fusión de agua que no formó hidrato ocurre a 0°C y (b) la disociación de hidrato de ciclopentano ocurre a 6°C . Emulsión No. 5 de la Tabla 2.3

En la Figura 3.41 se observan dos picos, el primero a 0°C indica la fusión del agua que no participó en la formación de hidrato y a 6°C la disociación del hidrato de ciclopentano. El área bajo la curva indica que el 99.85% de agua en la muestra formó hidrato y solo el 0.15% de agua cristalizó como hielo (ver Anexo 3). El hecho de que una cantidad mayor de agua forme hidrato se debe a dos factores. Primero, la temperatura a la cual se calentó por primera vez (6.6°C), rebasó la temperatura de fusión del agua y llegó hasta la temperatura de disociación del hidrato. Segundo, la emulsión de la Figura 3.41 es W/O al igual que la emulsión de la Figura 3.32, en ambos casos se favorece la formación de hidrato cuando el agua está dispersa en el ciclopentano.

Para obtener hidrato de ciclopentano, la emulsión de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85 (emulsión No. 5 de la Tabla 2.3) resulta efectiva. Sin embargo, hubo una pequeña cantidad de agua que no formó hidrato. Por esta razón, se puede decir que la emulsión No. 3 de la Tabla 2.3, donde el agua está dispersa en una emulsión de ciclopentano con Tween 20 es más efectiva para obtener hidrato. De forma general se puede decir que las emulsiones W/O son más efectivas para formar hidrato de ciclopentano. Por el contrario, en las emulsiones O/W se favorece más la formación de hielo que de hidrato.

3.2 Análisis de hidratos de THF mediante reometría rotacional de cilindros concéntricos.

El hidrato de THF se puede obtener fácilmente. A presión atmosférica solo requiere estar a una temperatura entre 4.4 - 5°C ⁽⁵⁹⁾ para formarse y no es necesario recurrir al protocolo utilizado en las emulsiones de ciclopentano. Además, debido a que el THF es totalmente miscible en agua, el tensoactivo en el sistema THF:agua no formará emulsión y por tanto, podrá estudiarse el efecto que tiene el tensoactivo en la formación de hidrato y no en la formación de la emulsión como se hizo en las pruebas mediante DSC. Por lo cual, se decidió estudiar la formación de hidratos y el efecto de dos tensoactivos sobre la formación del hidrato de THF.

El análisis de hidratos mediante reometría se hizo en tres etapas. En la primera etapa se determina el tiempo de inducción en la formación de hidratos y la temperatura de disociación. En la segunda etapa se verifica que el proceso de formación de hidratos es reproducible y se confirma la temperatura de disociación mediante rampas de temperatura. En la tercera etapa se analiza la influencia de dos tensoactivos, Synperonic F127 y SDS en la formación y disociación de hidrato de THF.

3.2.1 Análisis de la formación y disociación de hidrato de THF.

3.2.1.1 Determinación del tiempo de inducción del hidrato de THF.

Para determinar el tiempo de inducción del hidrato de THF se alimentó al cilindro externo del reómetro (Fig. 2.7) una muestra de solución de THF:agua (solución 6 de la Tabla 2.4). Para saturar el sistema, se mantuvo a temperatura constante de -3°C hasta observar su cristalización con un aumento en la viscosidad y en la fuerza normal. La temperatura de disociación del hidrato de THF varía entre 4.4 y 5°C ^{(13) (16)} a presión atmosférica.

La solución de THF a -3°C está lejos del equilibrio de disociación de hidrato lo que acelera que el hidrato se forme. La medición del tiempo de inducción en una gráfica Viscosidad – Tiempo se observa en la Figura 3.42.

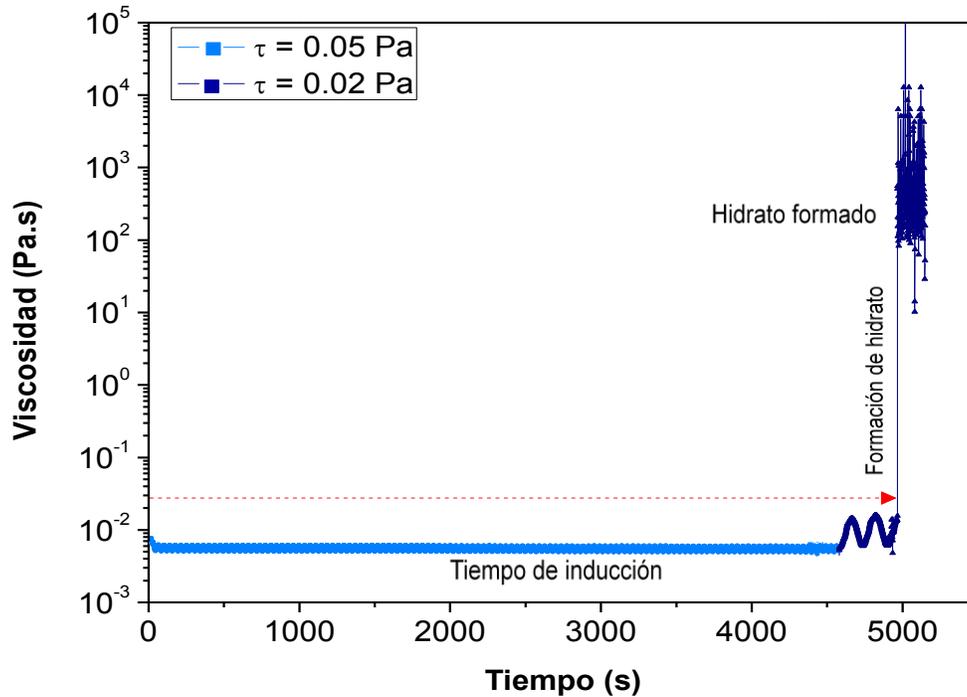


Figura 3.42 Representación gráfica de la formación de hidrato de THF a temperatura constante de -3°C . Tiempo de inducción 1 hora 26.7 minutos. Solución 6 de la Tabla 2.4

La Figura 3.42 muestra la formación de hidrato de THF. En un inicio, la prueba se realiza a un esfuerzo constante de 0.05 Pa sin observar un aumento en la viscosidad durante una hora dieciséis minutos. Se sugiere entonces que el esfuerzo de corte al que está sometida la muestra pudiera estar rompiendo los núcleos de hidrato ya formados, por esta razón hay oscilaciones en el valor de la viscosidad. Para permitir que dichos núcleos cristalicen, se disminuye el esfuerzo de 0.05 Pa a 0.02 Pa. Se observa que con la disminución del esfuerzo las oscilaciones en la viscosidad aumentan indicando que hay un crecimiento mayor de núcleos. Posteriormente se observa la cristalización después de transcurridos seis minutos a esfuerzo de 0.02 Pa. El incremento en la viscosidad y en la fuerza normal indica que la muestra está cristalizada.

El tiempo de inducción comienza cuando el sistema llega a su punto de equilibrio (5°C) hasta que cristaliza. Desde que se alimenta la muestra a 5°C hasta que el equipo llega a -3°C transcurren 4.7 min (t_1). El tiempo que la muestra tarda en -3°C hasta que se forma el hidrato es de 1 hora 22 minutos. El tiempo de inducción total es de 1 hora 26.7 minutos y se detalla en la Figura 3.42A

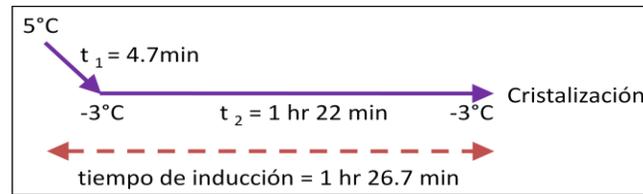


Figura 3.42A Diagrama del tiempo de inducción del experimento mostrado en la Figura 3.42

Los datos reportados en la Figura 3.42 indican que la muestra ha cristalizado. Para saber si la muestra cristalizada es hidrato de THF o hielo se calienta esperando observar que la temperatura a la cual disminuye la viscosidad refleje la temperatura de disociación del hidrato de THF.

3.2.1.2 Determinación de la temperatura de disociación del hidrato de THF.

Una vez cristalizada la muestra de THF:agua se calienta de -3 a 15°C a 0.5 °C/min. Los resultados obtenidos de la etapa de calentamiento se observan en la Figura 3.43

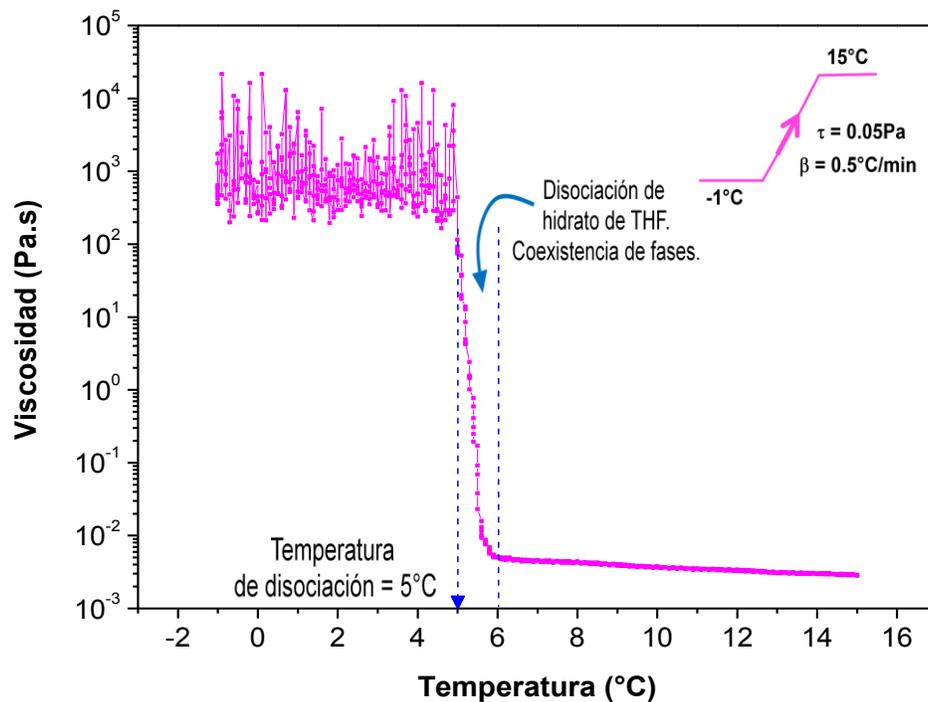


Figura 3.43 Representación gráfica de la disociación de hidrato de THF. La disociación ocurre a 5°C. Solución 6 de la Tabla 2.4

Al calentar la muestra cristalizada (Fig. 3.43) se observa una variación de la viscosidad cuyo valor promedio es de 10^3 Pa.s y en aproximadamente 5°C se observa una disminución abrupta de cinco órdenes de magnitud. Esta disminución de la viscosidad se sugiere es debida a la disociación del hidrato, la cual finaliza en 6°C aproximadamente. A partir de este valor se observa una disminución de la viscosidad del tipo Arrhenius.⁽⁵³⁾

En el intervalo de 5°C a 6°C hay una coexistencia de fases líquida y sólida. Hay una suspensión formada por una parte del hidrato que ya disoció (fase líquida) y otra parte de hidrato que sigue cristalizado (fase sólida).

Con los resultados de la Figura 3.43 se confirma que en la etapa de enfriamiento (Fig. 3.42) si se formó hidrato. De haberse formado hielo la disminución de la viscosidad hubiera sido antes de 5°C . Para comprobarlo se siguió el procedimiento de enfriamiento y calentamiento con agua desionizada.

3.2.1.3 Comparación entre la formación de hidrato de THF y la cristalización de agua desionizada.

La finalidad de hacer pruebas con agua desionizada es corroborar que los procedimientos de los apartados 3.2.1.1 y 3.2.1.2 en efecto muestran la formación y disociación de hidrato de THF. En este caso el agua desionizada formará hielo en el enfriamiento y lo fundirá en el calentamiento. Se sabe que la viscosidad del agua es de 10^{-3} Pa.s (1cp) y que el agua funde a 0°C .⁽⁶³⁾ Para comprobar estas propiedades, se realiza el mismo procedimiento de enfriamiento y calentamiento que se uso para observar la formación de hidrato.

La Figura 3.44 muestra la medición del tiempo de inducción en la formación de hielo con agua desionizada y en la formación de hidrato de THF. El agua tarda más tiempo en cristalizar porque a -3°C está más cerca del punto de fusión (0°C). En cambio, el hidrato está más lejos del punto de disociación (5°C). Entre más saturada este la muestra en temperatura, la nucleación tarda menos tiempo y por lo tanto cristaliza más rápido.

Una vez cristalizada el agua se calentó la muestra, el calentamiento del agua comparado con el calentamiento del hidrato se observa en la Figura 3.45

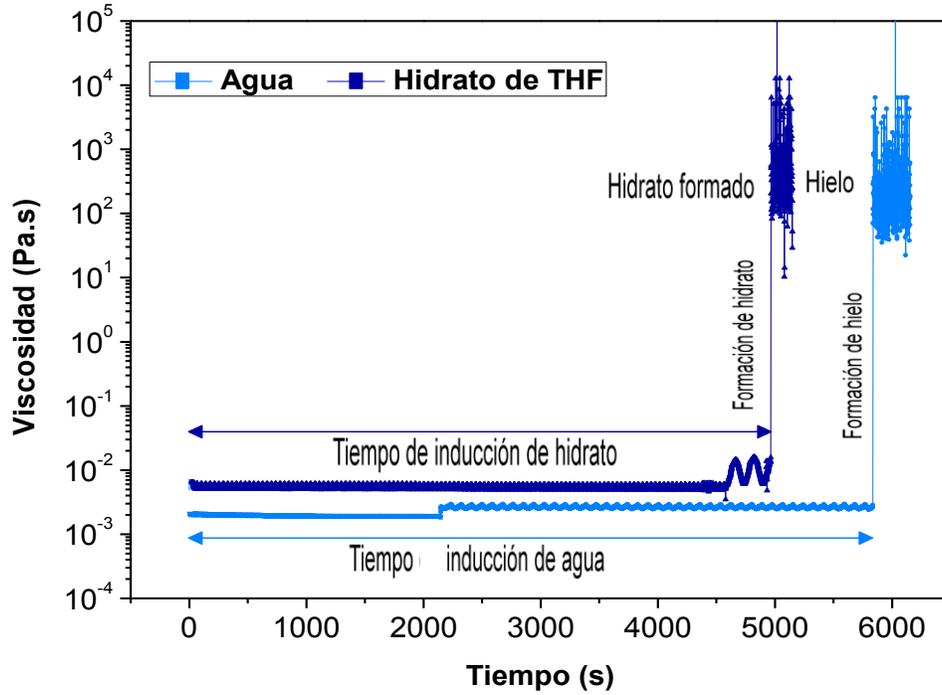


Figura 3.44 Representación gráfica de la formación de hidrato y la cristalización de agua desionizada a temperatura constante de -3°C . Tiempo de inducción del hidrato: 1 hr. 26.7 min. Tiempo de inducción del agua: 1 hr. 38 min.

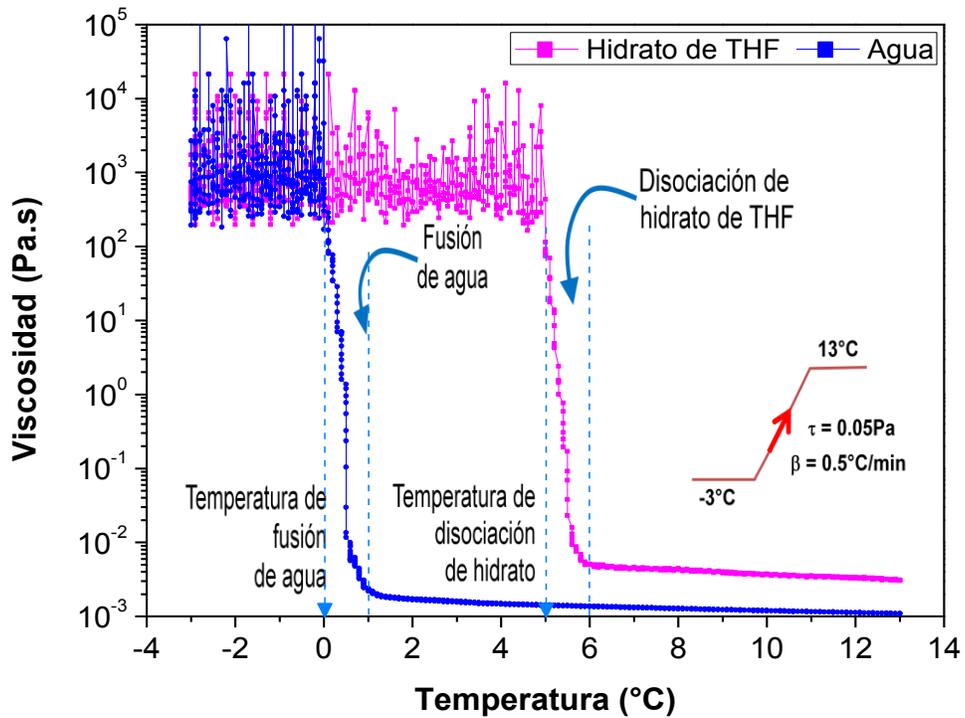


Figura 3.45 Representación gráfica de la fusión de agua a 0°C y la disociación de hidrato a 5°C .

La Figura 3.45 muestra la comparación entre la fusión de agua que ocurre a 0°C y la disociación de hidrato a 5°C a un esfuerzo de corte de 0.05 Pa. En la muestra de agua, la viscosidad comienza a disminuir en 0°C que es la temperatura de fusión del agua. Por lo tanto, la temperatura de disociación de hidrato es 5°C, temperatura a la cual disminuye la viscosidad del hidrato.

Con esta prueba se corrobora que si se formó hidrato en el enfriamiento (Fig. 3.42) ya que disocia a la temperatura que marca el equilibrio termodinámico (Fig. 3.43).

3.2.2 Reproducibilidad del proceso de formación y disociación de hidrato de THF.

Con la finalidad de verificar que la formación y disociación de hidrato son reproducibles, se realizó una prueba con rampas de temperatura a una muestra de solución THF:agua. La prueba inicia con la muestra ya cristalizada.

La cristalización se induce a -3°C mediante oscilaciones verticales micrométricas ($\pm 200\mu\text{m}$) del cilindro interno de doble pared (Fig. 2.7), controladas mediante el software del reómetro *Rheology Advantage*. Las etapas de calentamiento y enfriamiento se describen en las siguientes secciones.

3.2.2.1 Etapa 1.

Una vez cristalizada la muestra, se calienta de -3°C a 5.5°C (Fig. 3.46). El calentamiento se detiene en 5.5°C y en este punto se observa la coexistencia de fases, es decir, hidrato (fase sólida) y THF:Agua (fase líquida).

En la Figura 3.46 se observa que los valores de la viscosidad oscilan entre 10^3 y 10^4 Pa.s lo que indica que la solución de THF:agua en el reómetro está cristalizada. La viscosidad disminuye en 5°C lo que confirma la disociación de hidrato tal como se verificó en la sección 3.2.1.2.

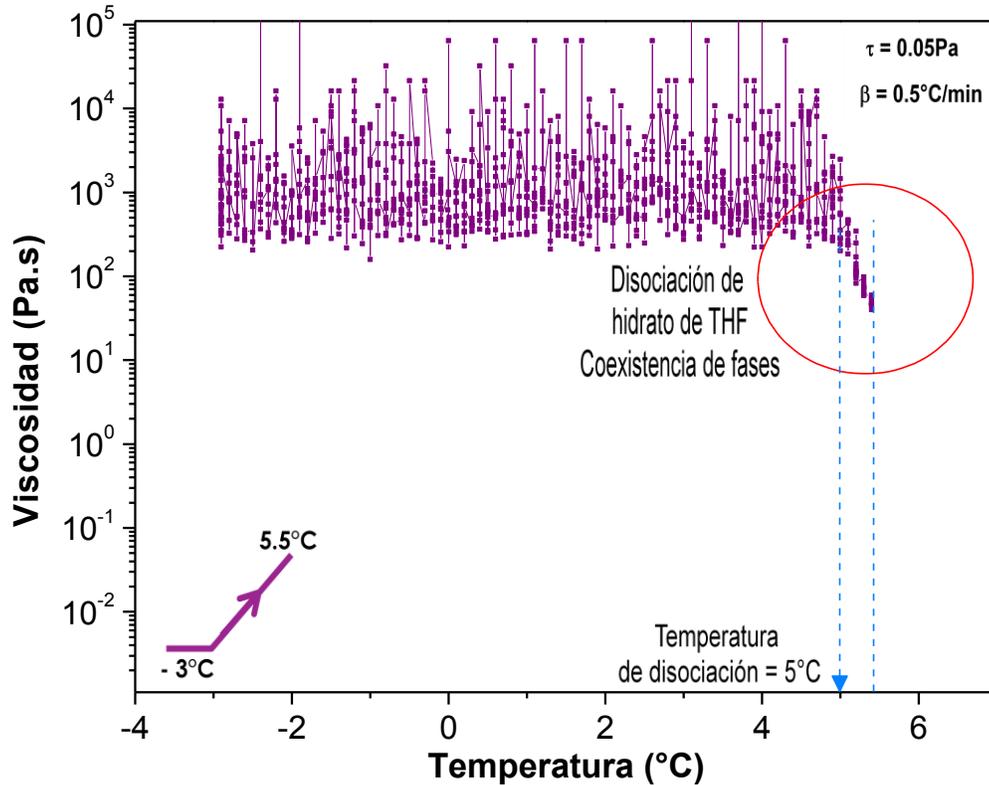


Figura 3.46 Representación gráfica del primer calentamiento de hidrato de THF para verificar la reproducibilidad de formación y disociación de hidrato. La disociación ocurre en 5°C . Solución 6 de la Tabla 2.4

3.2.2.2 Etapa 2.

Después de disociar parcialmente el hidrato se enfría la muestra de 5.5°C a 0.3°C (Figura 3.47). El objetivo de esta etapa es observar la formación de hidrato a partir de una suspensión de hidratos, donde los cristales de hidrato no disociado sirven como impurezas que promueven la cristalización heterogénea. Desde 5.5°C hasta 4.8°C el hidrato se resiste a cristalizar pese al enfriamiento debido a la *inercia térmica*. El sistema guarda el calor del primer calentamiento (Fig. 3.46) y sigue disociando. A partir de 4.8°C comienza a aumentar la viscosidad lo que indica que se está formando nuevamente el hidrato.

De 4.8°C a 3.5°C se observa la formación del hidrato. El tiempo que tarda en formarse desde que se ordena al sistema a enfriar en 5.5°C hasta que se forma el hidrato en 3.5°C transcurren 3.8 minutos, un tiempo mucho más corto que el tiempo de inducción medido en la Figura 3.42

que fue de 1 hora 26.7 minutos donde se mantuvo constante la temperatura a -3°C . El hidrato en esta etapa se forma más rápido debido al *efecto memoria*. Como ya se había formado hidrato y luego disoció (Fig. 3.46), al enfriarlo (Fig. 3.47) los núcleos de hidrato prevalecieron en el sistema y se facilitó la formación de hidrato.

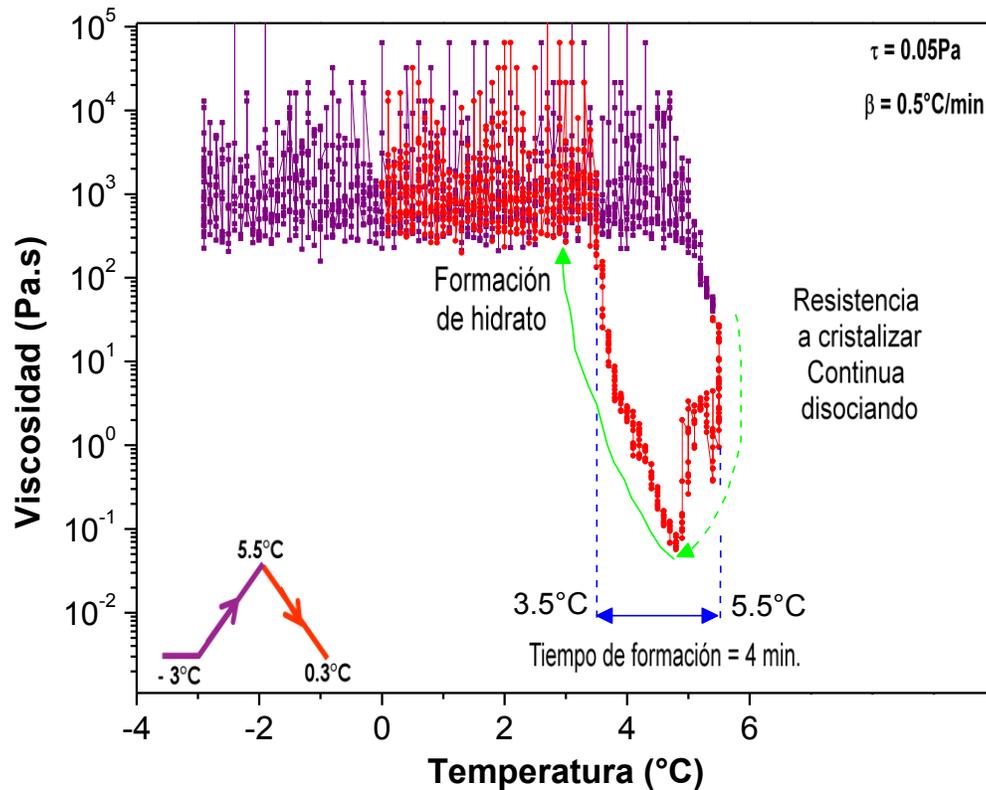


Figura 3.47 Representación gráfica del primer enfriamiento de hidrato de THF para verificar reproducibilidad de formación y disociación de hidrato. Se observa resistencia a cristalizar y posteriormente la formación de hidrato. Solución 6 de la Tabla 2.4

3.2.2.3 Etapa 3.

En una tercera etapa, se calienta nuevamente la muestra de 0.3°C a 5.4°C (Fig. 3.48). Si en el enfriamiento (Fig. 3.47) se formó hidrato, en esta etapa de calentamiento la viscosidad debe disminuir a la temperatura de disociación de hidrato de THF que es 5°C .

Se observa en la Figura 3.48 una disminución en la viscosidad que comienza en 5°C . El hecho de que la viscosidad disminuya en 5°C indica que si se formó hidrato (Fig. 3.47) y que la temperatura de disociación es reproducible.

Al igual que en la etapa 1 (Fig. 3.46) hay una coexistencia de fases entre 5°C y 5.4°C. El hidrato que ya disoció (fase líquida) coexiste con el hidrato que permanece cristalizado (fase sólida). El calentamiento se detiene en 5.4°C para enfriar en una etapa posterior con las mismas condiciones que en la etapa 1.

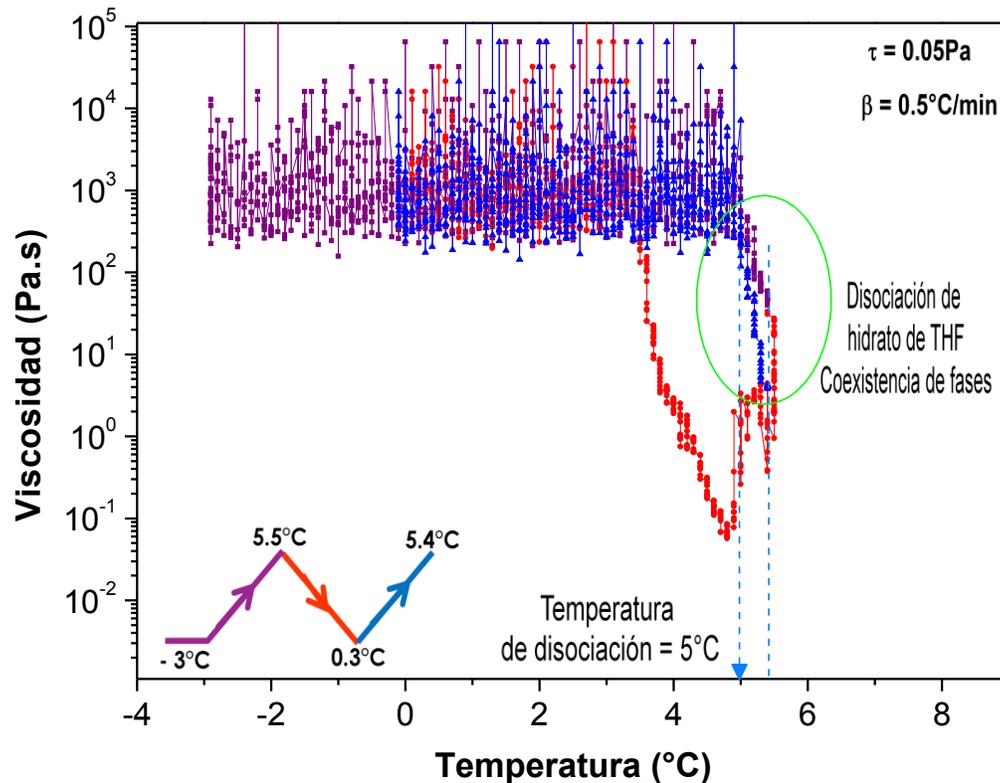


Figura 3.48 Representación gráfica del segundo calentamiento de hidrato de THF para verificar la reproducibilidad de formación y disociación de hidrato. La temperatura de disociación es constante respecto al primer calentamiento y es de 5°C. Solución 6 de la Tabla 2.4

3.2.2.4 Etapa 4.

Cuando comienza a disociar el hidrato (Fig. 3.48) se detiene el calentamiento en 5.4°C para enfriar a -3°C (Fig. 3.49). En el enfriamiento coexisten el hidrato disociado y el hidrato que permanece como cristal.

Como se observa en la Figura 3.49 de 5.4°C a 5°C el hidrato que está disociado se resiste a cristalizar debido a la *inercia térmica*. Por esta razón, aún cuando disminuye la temperatura se observa una disminución en la viscosidad cuando debiera aumentar.

De 5°C a 3.3°C se observa la formación del hidrato. El hidrato en esta etapa tarda en formarse 4.2 minutos. Sin embargo, en la prueba a temperatura constante el hidrato se forma en 1 hora 26.7 minutos (Fig. 3.42). La disminución en el tiempo de formación se debe al *efecto memoria*. El agua que está formando hidrato en el enfriamiento de la Figura 3.49, ya había formado hidrato anteriormente. La etapa 4 concluye cuando la muestra se enfría hasta -3°C para asegurar que todo el material de la muestra cristalice en forma de hidrato.

En esta cuarta etapa, el camino que recorre la cristalización es muy similar al camino que recorre en la primera etapa. Por lo tanto, se comprueba que la formación de hidrato es reproducible.

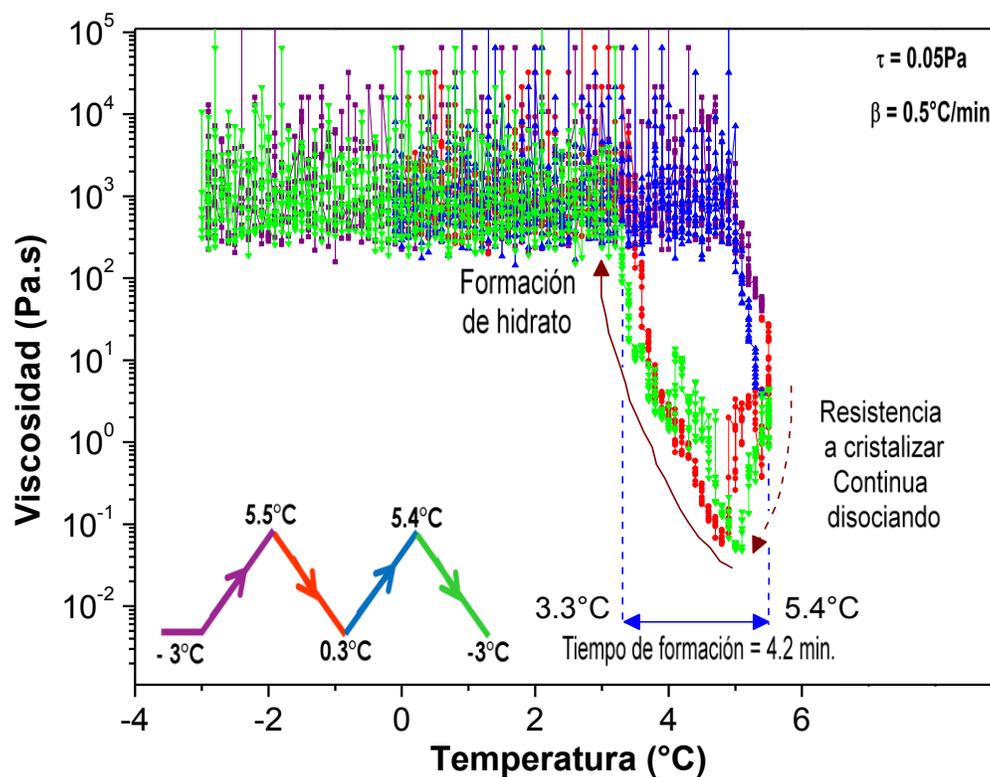


Figura 3.49 Representación gráfica del segundo enfriamiento de hidrato de THF. Se observa resistencia a cristalizar y posteriormente la formación de hidrato. La formación de hidrato es reproducible. Solución 6 de la Tabla 2.4

3.2.2.5 Etapa 5.

En la última etapa (Figura 3.50), se calienta la muestra de -3°C a 5.6°C . Se observa que la disociación comienza en 5°C , lo que indica que la disociación de hidrato de THF mediante reometría es reproducible.

Al igual que en los calentamientos anteriores, hay una coexistencia de fases antes de disociarse el hidrato completamente. Coexisten el hidrato disociado (fase líquida) y el hidrato que sigue en forma de cristal (fase sólida).

La prueba realizada de la etapa 1 a la etapa 4 indica que la reometría es una técnica confiable para el estudio de hidratos ya que la formación y disociación de hidratos es reproducible mediante ésta técnica.

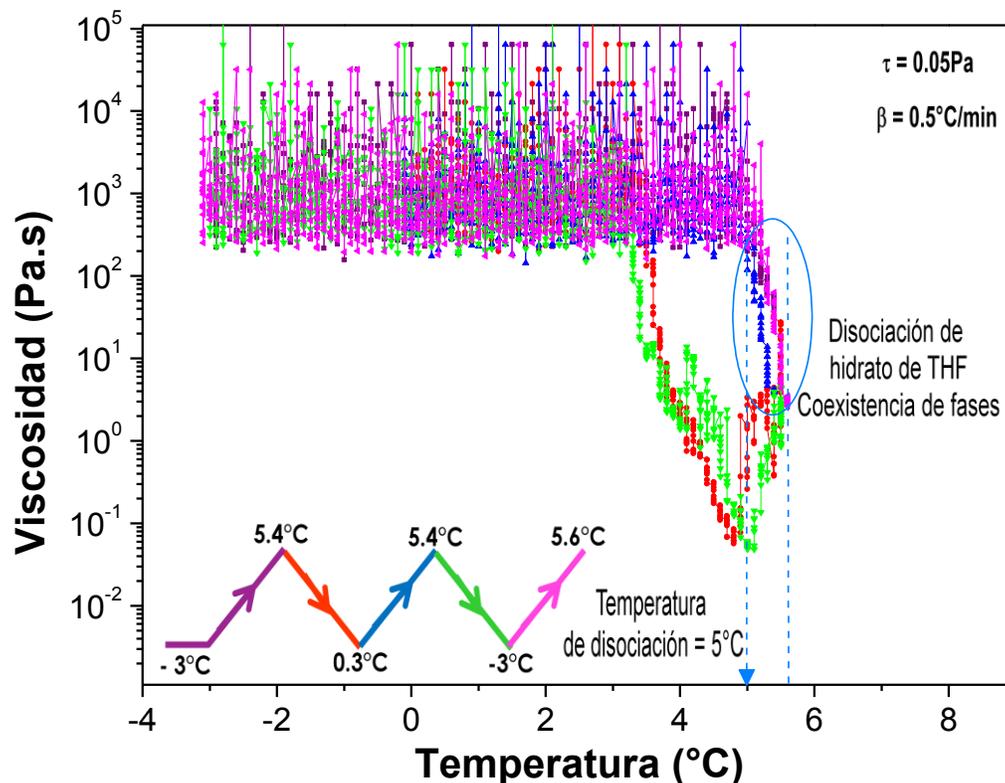


Figura 3.50 Representación gráfica del tercer calentamiento de hidrato de THF. Se observa una coexistencia de fases cuando comienza la disociación de hidrato. La disociación de hidrato es reproducible. Solución 6 de la Tabla 2.4

3.2.3 Estudio del efecto de tensoactivos en la formación de hidrato de THF.

El análisis del efecto que causan los tensoactivos en la formación de hidrato de THF se realiza con SDS y Synperonic F127. Se hacen pruebas de enfriamiento y calentamiento. El enfriamiento es a temperatura y esfuerzo constantes. El calentamiento usa una rampa de temperatura a esfuerzo constante.

3.2.3.1 Estudio del efecto de Synperonic F127 en la formación de hidrato de THF.

Para estudiar la influencia del Synperonic F127 en la formación de hidrato de THF se alimenta la muestra cuando el reómetro está a 5°C. Se disminuye la temperatura a -3°C a 1.7°C/min y comienza la prueba. La temperatura permanece constante durante toda la prueba. En la Figura 3.51 se observa que aumenta la viscosidad de la muestra de THF:Agua con Synperonic F127 desde que llega a -3°C.

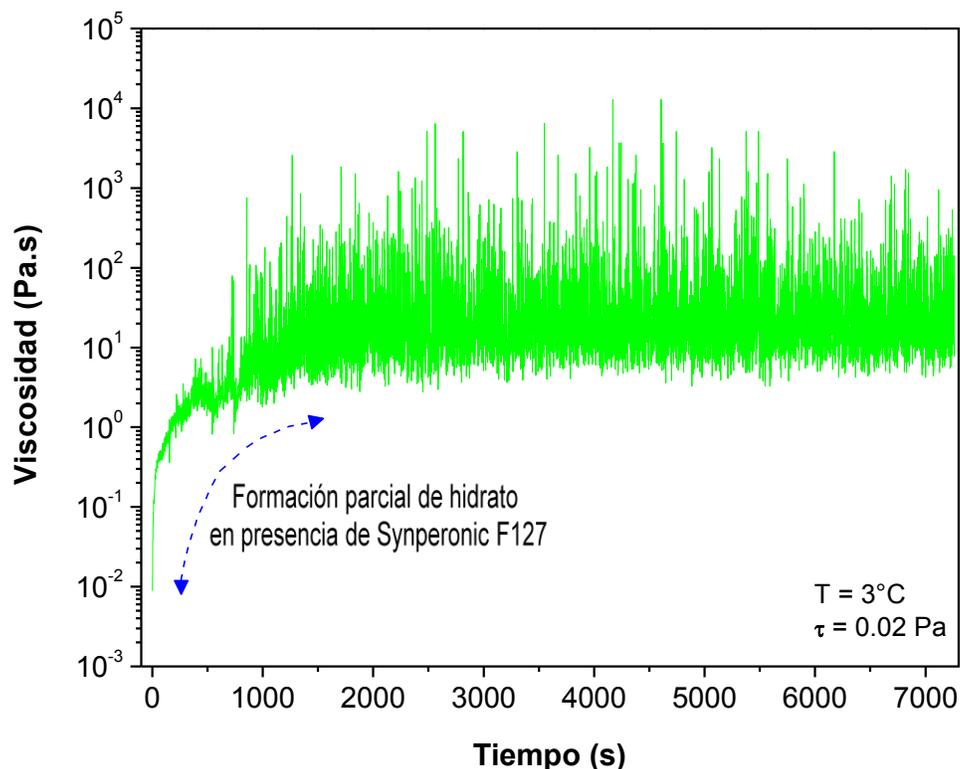


Figura 3.51 Representación gráfica del enfriamiento a temperatura constante de la muestra de THF disuelto en solución acuosa de Synperonic F127. Aumenta la viscosidad debido a la influencia del tensoactivo en la solución. Hay formación parcial de hidrato. Duración de la prueba: 2 horas. Solución 7 de la Tabla 2.4

En la figura anterior se observa que el efecto que causa el Synperonic F127 sobre el sistema THF:agua es formar hidrato rápidamente, lo cual se observa con el incremento inmediato en la viscosidad de un valor de 10^{-2} Pa.s hasta valores de 10^2 Pa.s. Este incremento solo puede ser originado por la formación de hidrato, sin embargo, los valores de viscosidad oscilan entre 10^2 y 10^3 Pa.s sin observarse un incremento mayor. En la prueba donde no había Synperonic, el hidrato completamente formado alcanza valores de 10^3 y 10^4 Pa.s (Fig. 3.42). La diferencia de en los valores de viscosidad al usar Synperonic F127 indica que en la prueba con dicho tensoactivo se forma hidrato rápidamente pero no toda la muestra participa en su formación. Desde que el sistema llega a -3°C hay una coexistencia de fases, una parte de la solución de THF:agua ya cristalizó (fase sólida) y la otra parte de la solución que permanece en forma líquida. El incremento en la viscosidad se debe a que el sistema intenta lograr el equilibrio termodinámico a través de la nucleación y el crecimiento de los núcleos en forma de cristales.⁽⁶⁴⁾ Sin embargo, la presencia del tensoactivo hace que este proceso de cristalización no se logre en la totalidad de la muestra.

Posiblemente el aumento en la viscosidad también se debe a que parte de la solución formó hidrato pero los cristales no se aglomeraron.

La prueba con Synperonic F127 fue de 2 horas, un tiempo mayor a la prueba realizada sin el tensoactivo que fue de 1 hora 26.7 minutos (Fig. 3.42). No se puede determinar el tiempo de inducción en la formación de hidrato de THF con Synperonic F127 ya que no se sabe en realidad en qué momento aparecen cristales de hidrato. El aumento inmediato en la viscosidad indica que pudo haber cristales tal vez desde que la temperatura del sistema comienza a disminuir desde 5 a -3°C . Se concluye que el Synperonic F127 forma parcialmente hidrato de THF.

En una etapa posterior, se detuvo el enfriamiento y la formación de hidrato fue forzada mediante oscilaciones verticales micrométricas. Después de haber cristalizado la muestra, se calentó. Los resultados del calentamiento de la muestra se presentan en la Figura 3.52.

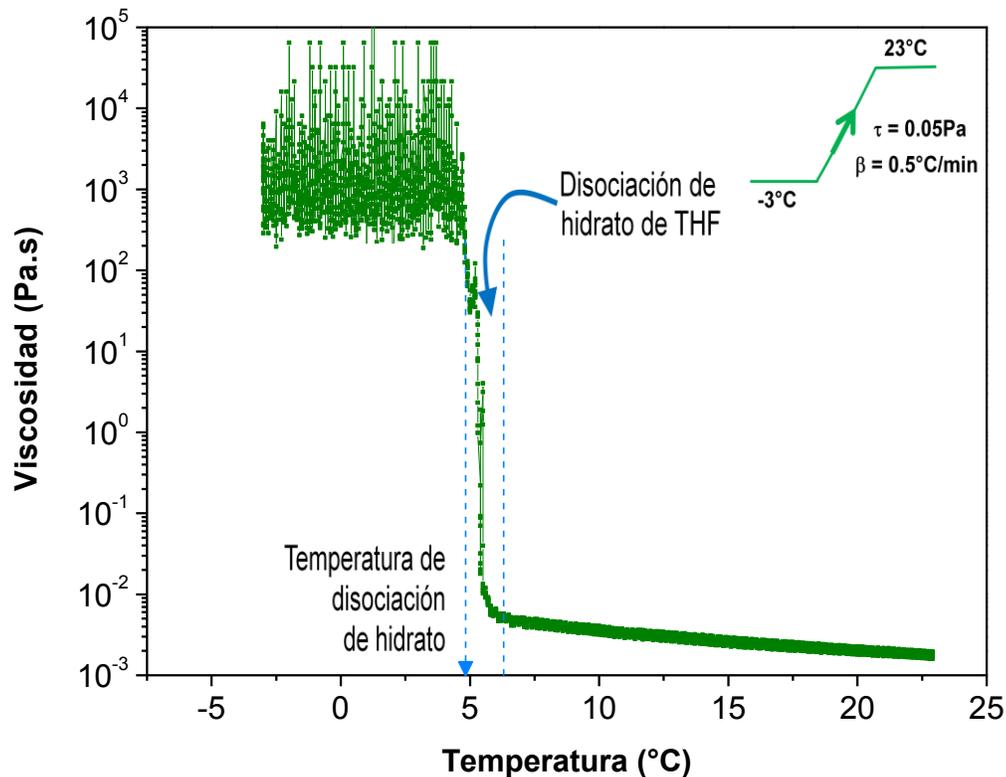


Figura 3.52 Representación gráfica del calentamiento de hidrato de THF en presencia de Synperonic F127. Comienza disociación en 4.8°C. Calentamiento después de forzar la cristalización. Solución 7 de la Tabla 2.4

La temperatura de disociación del hidrato de THF en presencia de Synperonic F127 disminuyó solo 0.2°C. Se puede decir que el Synperonic F127 no influye en la temperatura de disociación del hidrato de THF. El hidrato se pudo formar solamente con la perturbación mecánica.

3.2.3.2 Estudio del efecto de SDS en la formación de hidrato de THF.

La formación de hidrato de THF con SDS se estudia enfriando la muestra de 5 a -3°C y dejando el sistema a temperatura constante de -3°C durante un periodo de tiempo (Figura 3.53).

Se observa en un inicio que incrementa rápidamente la viscosidad indicando que se forma hidrato. Sin embargo, la viscosidad alcanza valores de 10^2 Pa.s a diferencia de la muestra sin tensoactivo donde la viscosidad alcanza valores de entre 10^3 y 10^4 Pa.s. Esto indica que se ha formado hidrato de THF parcialmente. El incremento en el valor de la viscosidad se debe, al

igual que la solución THF:agua con Synperonic F137, a que el sistema intenta lograr el equilibrio termodinámico a través de la nucleación y el crecimiento de los núcleos en forma de cristales. ⁽⁶⁴⁾ Sin embargo, la presencia del SDS hace que este proceso de cristalización no ocurra en toda la muestra. Probablemente si se está formando hidrato de THF pero los cristales no se aglomeran. El SDS forma parcialmente el hidrato.

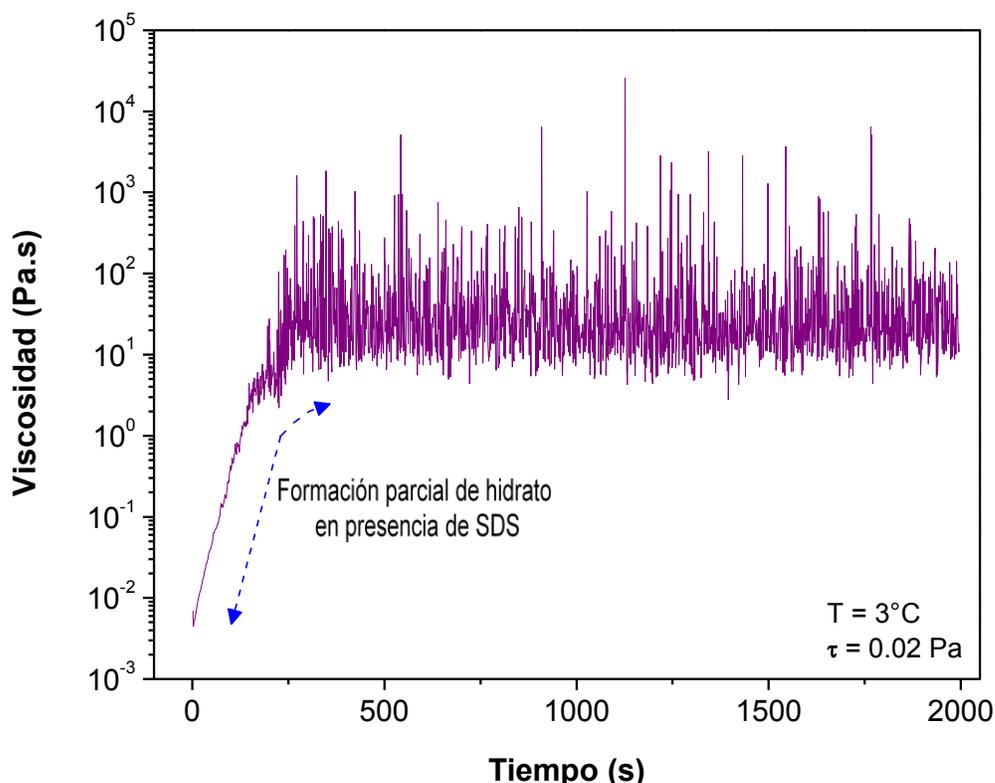


Figura 3.53 Representación gráfica del enfriamiento a temperatura constante de la muestra de THF disuelto en solución acuosa de SDS. Aumenta la viscosidad debido a la influencia del tensoactivo en la solución. Hay formación parcial de hidrato. Duración de la prueba: 2 horas. Solución 8 de la Tabla 2.4

La Figura 3.54 muestra una comparación de la solución con SDS y con Synperonic F127. Se observa que la solución con SDS alcanza valores de viscosidad de 10² Pa.s en un periodo de tiempo menor que la solución con Synperonic F127. Ambos tensoactivos forman al hidrato parcialmente, sin embargo, el SDS forma hidrato más rápido que el Synperonic F127. La razón por la cual la solución de Synperonic F127 tarda más en formar hidrato puede ser porque al ser el Synperonic F127 un copolímero tribloque obstruye la interacción entre el THF y el agua.

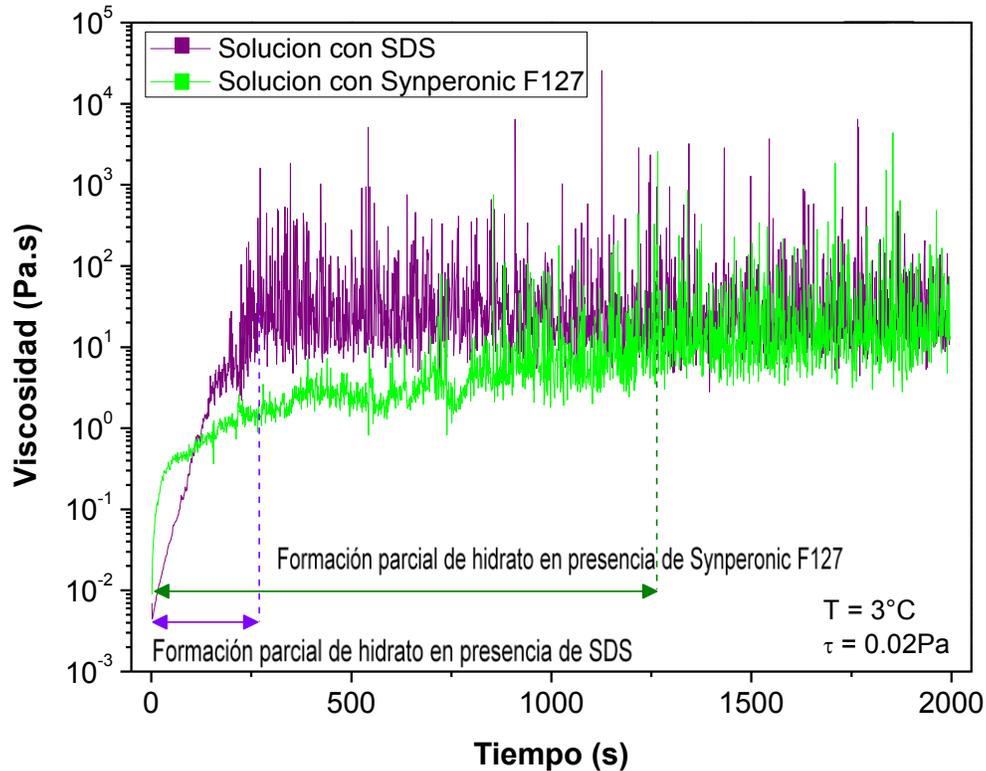


Figura 3.54 Representación gráfica de la comparación del enfriamiento a temperatura constante de las soluciones de THF con Synperonic F127 y con SDS (Soluciones 7 y 8 de la Tabla 2.4 respectivamente). Aumenta la viscosidad debido a la influencia de los tensoactivos en la solución. Hay formación parcial de hidrato.

La estructura química molecular de éste tipo de tensoactivos está formada por bloques copolímeros que consisten de unidades de óxido de polietileno (PEO) y óxido de polipropileno (PPO), correspondientes a las partes hidrófila e hidrófoba respectivamente (Fig. 3.55).⁽⁶⁵⁾

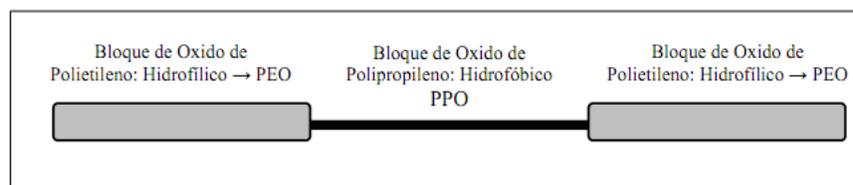


Figura 3.55 Representación esquemática de un copolímero tribloque PEO-PPO-PEO⁽⁶⁵⁾

De acuerdo a la forma que presentan los copolímeros tribloque en cuanto a su estructura, las moléculas de Synperonic en agua (Fig. 3.56), forman agregados con una configuración más compleja que los tensoactivos comunes como lo es el SDS (Fig. 3.57).⁽⁶⁵⁾ Por esta razón, la solución con Synperonic F127 tarda más en formar hidrato que la solución con SDS.

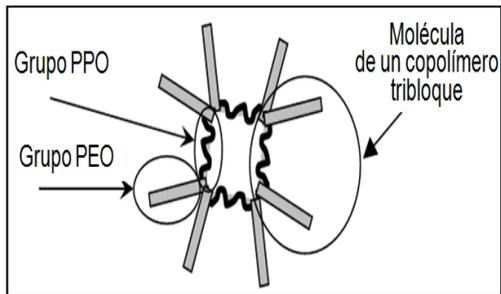


Figura 3.56 Representación esquemática de los agregados de los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO de la serie del Synperonic⁽⁶⁵⁾

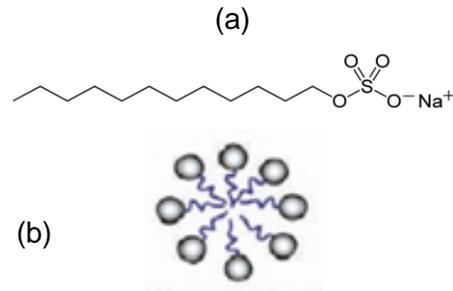


Figura 3.57 (a) Estructura molecular del SDS
(b) Micela formada por moléculas de SDS

Para observar la disociación del hidrato de THF en presencia de SDS, se forzó la cristalización completa de la muestra con oscilaciones verticales micrométricas. Posteriormente se calentó el hidrato para analizar la temperatura de disociación (Fig. 3.58).

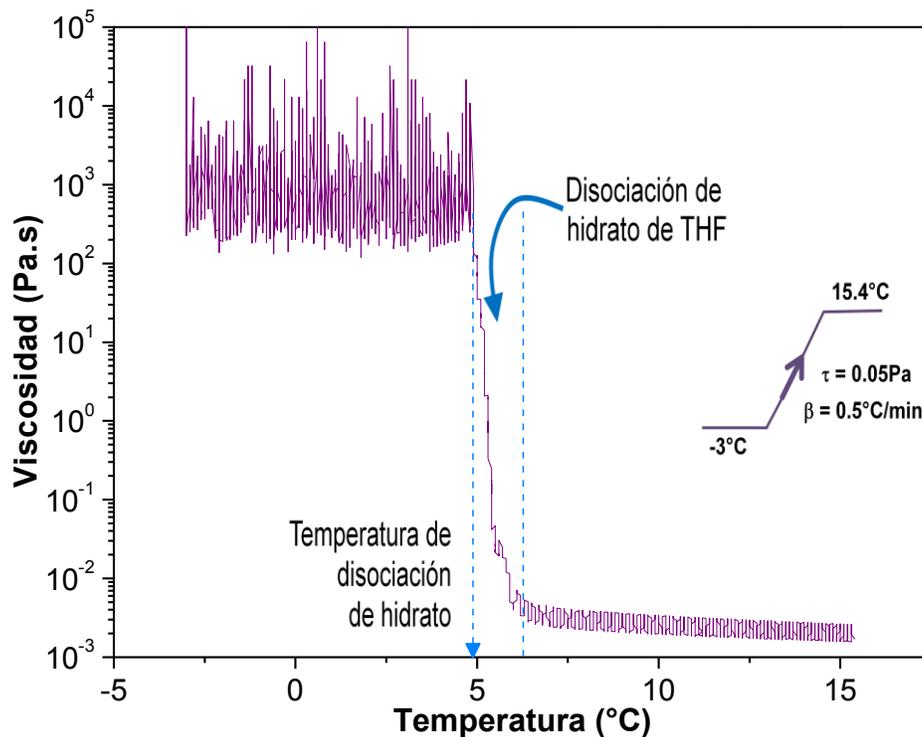


Figura 3.58 Representación gráfica del calentamiento de hidrato de THF en presencia de SDS. Comienza disociación en 4.9°C. Calentamiento después de forzar la cristalización. Solución 8 de la Tabla 2.4

La temperatura de disociación del hidrato de THF en presencia de SDS disminuyó solo 0.1°C. Se puede decir que el SDS no influye en la temperatura de disociación del hidrato de THF. El hidrato se pudo formar solamente con la perturbación mecánica.

CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se llega del estudio de formación de hidratos por DSC son las siguientes:

- En el enfriamiento, la cristalización del hidrato no ocurre a la temperatura que indica la termodinámica de equilibrio, existe un retardo ya que debe ocurrir la inducción y la nucleación.
- Se debe dar tiempo a la emulsión para que haya un periodo de nucleación y así poder formar el hidrato.
- El hielo es un promotor para la formación de hidrato y solamente en presencia de este se logró observar la cristalización y la disociación de hidrato.
- La disociación del hidrato actúa de acuerdo al equilibrio termodinámico mientras que la cristalización es un proceso metaestable que se puede romper con un enfriamiento rápido.
- El uso de tensoactivo promueve el contacto entre las fases no miscibles, permitiendo así la formación de hidrato.
- Se ha diseñado un protocolo que permite observar la formación de hidrato, el cual, aprovecha el 'efecto memoria' y la presencia de hielo para promover la formación de hidrato.
- Se puede obtener más hidrato si después de enfriar el sistema se calienta a la temperatura de disociación del hidrato que si se calienta a la temperatura de fusión del agua, siguiendo el protocolo, se enfría y calienta nuevamente, para observar la disociación del hidrato.

- La Calorimetría Diferencial de Barrido es una técnica confiable para detectar la formación de hidrato y la cantidad de agua que participa en la formación de hidrato, por lo tanto, es útil para saber qué tipo de emulsión y tensoactivos son más eficientes para la formación de hidrato y cuáles no lo son.
- Se puede formar hidrato a presión atmosférica mediante DSC, por el uso de rampas de temperatura, que permiten la cristalización homogénea del sistema.
- En las emulsiones O/W la cantidad de agua que forma hidrato es menor a las emulsiones W/O, esto es porque en las emulsiones el hidrato se forma en la interface de las gotas dispersas. En las emulsiones O/W, las gotas dispersas son de aceite, en este caso, de hidrocarburo, en la fase dispersante, las moléculas de agua tienen mayor contacto entre sí, que el contacto que hay entre las moléculas de agua y las moléculas de las pequeñas gotas dispersas de hidrocarburo, por esta razón, se favorece la formación de hielo que de hidrato al someter el sistema a un enfriamiento rápido. Mientras que en las emulsiones W/O, las pequeñas gotas de hidrato dispersas en el aceite tienen mayor contacto con el hidrocarburo que el contacto que pueden tener entre sí. En este proyecto, los hidrocarburos utilizados no cristalizan a las temperaturas de trabajo, por esta razón, aún cuando el contacto entre las moléculas de hidrocarburo es mucho mayor que el contacto que tienen con las moléculas de las gotas de agua dispersas, no cristalizan, y dan prioridad a la formación de hidrato. Las gotas dispersas de agua tienen menor posibilidad de formar hielo que de formar hidrato.

Las conclusiones a las que se llega del estudio de la formación de hidratos con reometría son las siguientes:

- La reometría es una técnica confiable para determinar el tiempo de inducción y el efecto que causa un tensoactivo en la formación de hidrato.
- Los tensoactivos utilizados, SDS y Synperonic F127 forman parcialmente hidrato de THF y no alteran la temperatura de disociación.

- El SDS forma hidrato más rápido que el Synperonic F127 aunque ambos alcanzan valores de viscosidad de 10^2 Pa.s. Posteriormente la viscosidad se incrementa lentamente.
- El efecto memoria del agua después de formar hidrato redujo el tiempo de formación de hidrato de 1 hora 26.7 minutos a solo 4 minutos.
- Al calentar el hidrato parcialmente dissociado la *inercia térmica* causa que el sistema se resista a cristalizar.
- La temperatura de disociación de hidrato es reproducible al igual que el camino que sigue la cristalización en una gráfica Viscosidad vs Temperatura.

Recomendaciones

Las conclusiones obtenidas en este trabajo se deben tomar en cuenta en la realización de investigaciones futuras que involucren hidratos en emulsión.

El uso de Synperonic F127 para la industria de transporte de gas o petróleo, donde la formación de hidratos es un problema, podría traer grandes beneficios como inhibidor, ya que se utiliza a muy bajas concentraciones, además no contamina y no es tóxico. Sin embargo, es importante considerar el aumento de viscosidad que dicho tensoactivo genera en el sistema.

Para los casos donde se requiera formar hidrato para almacenar o transportar gas, es recomendable trabajar con el protocolo diseñado en DSC para formar más hidrato a presiones bajas.

La reometría es una técnica confiable para determinar el efecto que causa un tensoactivo o cualquier otro aditivo en la formación de hidrato. Sin embargo, mediante la reometría no se puede determinar la fracción volumen de agua que forma hidrato o, en su caso, hielo. Es recomendable utilizar otra técnica para corroborar la presencia de hielo e hidrato en la muestra. Las técnicas que se pueden emplear para ello son la espectroscopia Raman⁽⁷⁾ o RMN.⁽⁶⁶⁾

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Sloan, E. Dendy y Koh, Carolyn A.** *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Boca Raton FL : CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
2. *Hydrate Update*. **Edmonds, B., Moorwood, R. A. S. y Szczepanski, R.** Darlington : s.n., Mayo 1998. GPA Spring Meeting.
3. *History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors*. **Kelland, Malcolm A.** 3, Noruega : s.n., 2006, American Chemical Society Journal, Vol. 20, págs. 825 - 847.
4. *Surface Chemistry and Gas Hydrates in Flow Assurance*. **Zerpa, Luis E., y otros.** 1, s.l. : American Chemical Society, 2011, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 50, págs. 188–197.
5. Instituto Nacional de Estadísticas y Geografía. [En línea] [Citado el: 13 de Diciembre de 2011.] <http://www.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/default.aspx>.
6. *Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation*. **Zhong, Y. y Rogers, R. E.** 2000 : s.n., Chem. Eng. Sci., Vol. 55, pág. 4175.
7. *Surfactant effects on SF6 hydrate formation*. **Lee, Bo Ram, y otros.** 2009, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 331, págs. 55 - 59.
8. *Identifying Inhibitors of Hydrate Formation Rate with Viscometric Experiments*. **Sloan, L. y E. Dendy, Jr.** Dallas : Society of Petroleum Engineers, Inc. , 1995. SPE Annual Technical Conference and Exhibition.
9. *Clathrate Hydrates*. **Englezos, Peter.** 1251-1274, Vancouver, Canada : Ind. Eng. Chem. Res., 1993, Vol. 32.
10. *An introduction to natural gas hydrate/clathrate: The major organic carbon reserve of the Earth*. **Editorial.** s.l. : Elsevier, 2007, Journal of petroleum science and engineering, Vol. 56, págs. 1-8.
11. **Janda Lab.** Gas hydrates. [En línea] 2006 - 2008. [Citado el: 26 de Octubre de 2011.] http://chem.ps.uci.edu/~kcjanda/Group/Research_hydrates.html.
12. *Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil and gas production*. **Pickering, P. F., y otros.** 2001, IIR Conference, Aberdeen, Scotland.

13. **Sloan, E. Dendy y Koh, Carolyn A.** *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Boca Raton FL : CRC Press Taylor & Francis Group, 2008. págs. 1, 55, 78, 79, 124-129, 191-192.
14. *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates*. **Sloan, E. Dendy**. s.l. : Nature Publishing Group, 20 de Noviembre de 2003, Nature, Vol. 426, págs. 353-359.
15. *Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane-in-Water Emulsions*. **Nakajima, Masahiro, Ohmura, Ryo y H. Mori, Yasuhiko**. Washington DC : ACS Publications, 2008, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 47, págs. 8933 – 8939.
16. *Laser Raman spectroscopy of THF next term clathrate previous term hydrate next term in the temperature range 90–300 K*. **Prasad, P.S.R., Prasad, K. Shiva y Thakur, N.K.** s.l. : Elsevier, 2007, Spectrochimica Acta Part A , Vol. 68, págs. 1096 – 1100.
17. *Importancia de los Hidratos de Metano como Fuente de Energía* . **Landín Sandoval, Verónica y Castillo Borja, Florianne**. 33, Aguascalientes : s.n., 2007, Conciencia Tecnológica, págs. 60-63.
18. *Hidratos de Gas*. **González Pacheco, Eduardo**. 2 - 3, Chile : s.n., 2002, Ciencia y Tecnología, Revista de Marina.
19. *Risk of pipeline over-pressurization during hydrate remediation by electrical heating*. **Mehta, A., Hudson, J. y D., Peters**. Houston : s.n., 2001. Chevron deepwater pipeline & riser conference.
20. *Induction phenomena in gas hydrate nucleation*. **Natarajan, V., Bishnoi, P. R. y Kalogerakis, N.** Alberta : s.n., Enero de 1994.
21. *Rational Design and Testing of Low Dosage Hydrate Inhibitors for use with Offshore Oil and Gas Production*. Manchester : s.n., 2003. Chemistry in the Oil Industry.
22. *Induction time in crystallization of gas hydrates*. **Kashchiev, D. y Firoozabadi, A.** 2003, Journal of Crystal Growth, Vols. 499–515, págs. 499–515.
23. *Molecular dynamics study of gas hydrate formation*. **Moon, C., Taylor, P. C. y Rodger, P. M.** 2003, Journal of the American Chemical Society, Vol. 125, págs. 4706–4707.
24. *Some aspects of hydrate formation and wetting*. **Fotland, P. y Askvik, K. M.** 2008, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 321, págs. 130 - 141.
25. **Balakin, Boris V.** *Experimental and theoretical study of the flow, aggregation and deposition of gas hydrate particles*. s.l. : University of Bergen, 2010.
26. *Reaction mechanism between memory effect and induction time of gas hydrate formation*. **Sun, D. L., Wu, Q. y Zhang, B. Y.** 2008, Journal of Coal Science and Engineering (China), Vol. 14, págs. 280 - 282.

27. *Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids.* **Auer, S. y Frenkel, D.** 2001, Nature, Vol. 409, págs. 1020 - 1023.
28. *Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing.* **Herri, J. M., y otros.** 1999, AIChE Journal, Vol. 45, págs. 590 - 602.
29. *Gas hydrate growth model in a semibatch stirred tank reactor.* **Hashemi, S. y Macchi, A.** 2007, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 46, págs. 5907–5912.
30. *A kinetic study of methane hydrate formation.* **Vysniauskas, A. y Bishnoi, P. R.** 1983, Chemical Engineering Science, Vol. 38, págs. 1061 - 1072.
31. **Rousseau, R. W.** *Handbook of separation process technology.* New-York : Wiley-Interscience, 1987.
32. *Gas hydrates containing argon krypton and xenon: kinetics, and energetics of formation and equilibria.* **Barrer, R. M. y Edge, A. V. J.** London : s.n., 1967, Proceedings of the Royal Society of London A, Vol. 300, págs. 1-24.
33. **Falabella, B. J.** *A study of natural gas hydrates. Ph.D. Thesis.* s.l. : University of Massachusetts, 1975.
34. *Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates.* **Englezos, P., y otros.** 1987, Chemical Engineering Science, Vol. 42, págs. 2647-2658.
35. **Turner, D.** Clathrate hydrate formation in water-in-oil dispersions. [Ph.D. Thesis]. s.l. : Colorado School of Mines, Golden, CO., 2005.
36. **Austvik, T.** Hydrate formation and behavior in pipes. [Ph.D. Thesis]. Trondheim : Norwegian University of Science and Technology, 1992.
37. *The World of Surface Science.* **Shah, D. O.** Washington, DC : American Society for Engineering Education, 1977, In Chemical Engineering Education, págs. 14 - 48.
38. *Effect of Surfactants on Hydrate Formation Kinetics.* **Kalogerakis, N., y otros.** New Orleans : s.n., 1993. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry.
39. **Grases Freixedas, Feliciano, Costa Bauzá, A. y Söhnel, O.** *Cristalización en disolución: conceptos básicos.* s.l. : Reverte, 2000. págs. 7 - 28. ISBN 8429172092.
40. **Geankoplis, Christie. J.** *Procesos de transporte y Operaciones unitarias.* México : Cecsa, 1998.
41. *Inhibition of Gas Hydrate Formation by Means of Chemical Additives. Development of an Experiment Characterization of Gas Hydrate Inhibitor Efficiency with Respect to Flow Properties and its Set-up for Deposition.* **Urdahl, O., y otros.** 5, 1995, Chem Eng Sci, Vol. 50, págs. 863–870.

42. *Rheological Characterization of Hydrate Suspensions in Oil Dominated Systems*. **Camargo, R., y otros.** 912, 2000, Ann NY Acad Sci, Vol. 1, págs. 906 - 916.
43. *Flow Properties of Hydrate-in-Water Slurries*. **Andersson, V. y Gudmundsson, J. S.** 912, 2000, Ann NY Acad Sci, Vol. 1, págs. 332 - 329.
44. *Direct measurements of interactions and viscosity of crude oils in thin films between model clay surfaces*. **Christenson, H. K. y Israelachvili, J. N.** 119, 1987, Journal of Colloid and Interface Science, págs. 194 - 201.
45. *Alteration of asphaltic crude rheology with electromagnetic and ultrasonic irradiation*. **Gunal, O. G. y Islam, M. F.** 26, 2000, Journal of Petroleum Science and Engineering, págs. 263 - 272.
46. *Rheological hydrate detection and characterization* . **Schüller, Reidar Barfod, Tande, Morten y Kvandal, Harald-Knut.** 2005, ANNUAL TRANSACTIONS OF THE NORDIC RHEOLOGY SOCIETY, Vol. 13.
47. *Rheology, flow behaviour and heat transfer of ice slurries: a review of the state of the art*. **Ayel, V., Lottin, O. y Peerhossaini, H.** 26, 2003, International Journal of Refrigeration.
48. *Rheological investigation of hydrate slurries*. **Rensing, Patrick J., y otros.** Vancouver : s.n., 2008, 6th International Conference on Gas Hydrates.
49. **Hernández Chávez, Olga, Pacheco Quintanilla, Mario E. y Santillan Cerón, Moisés.** *Tendencias actuales de la Física*. México : IPN, 2008.
50. **Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N.** *Fenómenos de transporte*. Barcelona : Reverté, 1992.
51. **Goodwin, Jim W y Hughes, Roy W.** *Rheology for Chemists*. Cambridge : RSC Publishing, 2008.
52. **Moreno Botella, Rodrigo.** *Reología de suspensiones cerámicas*. Madrid : Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
53. **Barnes, Howard A.** *A handbook of elementary Rheology*. Wales : Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. ISBN 0-9538032-0-1.
54. **Mezger, Thomas G.** *The rheology handbook*. Hannover : Vincentz Network, 2006.
55. **Svandal, Atle.** *Tesis: Modeling hydrate phase transitions using mean-field approaches*. Bergen : Universidad de Bergen, 2006.
56. *Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines*. **Hammerschmidt, E. G.** Fritch : s.n., 1934, Ind. Eng. Chem., Vol. 26, págs. 851-855.

57. *Formation and Dissociation of Hydrate Plugs in a Water in Oil Emulsion*. **Dufour, A. Fidel, Nguyen Hong, Duc y Herri, J. M.** Yokohama : s.n., 2002. Fourth International Conference on Gas Hydrates. Vol. 2021.
58. *Effect of surfactant Tween on induction time of gas hydrate formation*. **Bao-yong, Zhang, Qiang, Wu y Deng-lin, Sun.** China : Elsevier, 2008, Journal of China University of Mining & Technology, Vol. 18, págs. 18-21.
59. *Differential Scanning Calorimetry studies of clathrate hydrate formation*. **Zhang, Yanfeng, y otros.** 43, Washington, DC : ACS Publications, 2 de Octubre de 2004, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 108, págs. 16717-16722.
60. *Differential Scanning Calorimetry: A new technique to characterize hydrate formation in drilling muds*. **Dalmazzone, Christine, Dalmazzone, Didier y Herzhaft, Benjamin.** 62962, Dallas : Society of Petroleum Engineers, Junio de 2002, Society of Petroleum Engineers Journal.
61. *Thermal behaviour of emulsions studied by Differential Scanning Calorimetry*. **Clausse, Daniele.** Budapest : s.n., 1998, Journal of Thermal Analysis, Vol. 51, págs. 191 - 201.
62. *Models for the heat transfers during the transformations inside an emulsion: Crystallization of undercooled droplets*. **Dumas, J. P., y otros.** 1994, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 37, págs. 737 - 746.
63. **National Institute of Standards and Technology.** NIST Chemistry WebBook. [En línea] U.S. Department of Commerce. [Citado el: 01 de Octubre de 2011.] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
64. **Mersmann, A., Heyer, C. y Eble, A.** *Crystallization Technology Handbook*. USA : Taylor & Francis Group, LLC, 2001. págs. 13 - 14. ISBN: 0-8247-0528-9.
65. **Uscanga Hernández, Elizett.** *Tesis: Estudio de una emulsión O/W de una resina epoxi dispersa en agua mediante el uso de un copolímero tribloque*. México : IPN-ESIQIE, 2007. pág. 22.
66. *Characterization of gas hydrates with PXRD, DSC, NMR, and Raman spectroscopy*. **Susilo, Robin, Ripmeester, John A. y Englezos, Peter.** s.l. : Elsevier, 2007, Chemical Engineering Science, Vol. 62, págs. 3930-3939.
67. **Yaws, Carl L.** *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds*. s.l. : Knovel, 2003.

ANEXO 1

TERMOGRAMAS DE EMULSIONES DE CICLOPENTANO SIN EL PROTOCOLO DONDE SE DETECTA LA FORMACIÓN DE HIDRATO.

Las Figuras A1.1 y A1.2 muestran el procedimiento de enfriamiento y calentamiento respectivamente de una muestra de emulsión de ciclopentano disperso en agua con Tween 20. Debido a que no se usaron rampas de temperatura, no se formó el hidrato de ciclopentano.

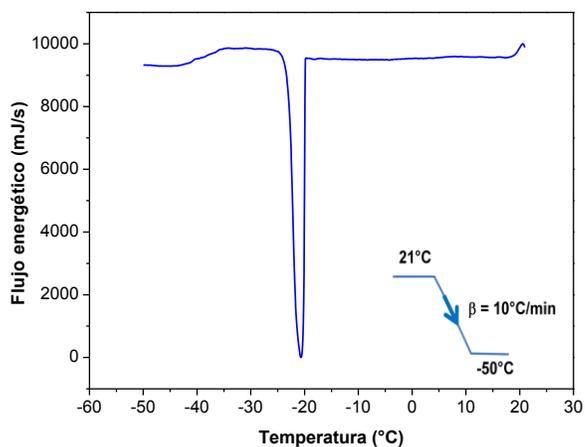


Figura A1.1 Termograma de enfriamiento de emulsión de ciclopentano disperso en agua con Tween 20. La cristalización del agua comienza en -19.8°C . No hay formación de hidrato.

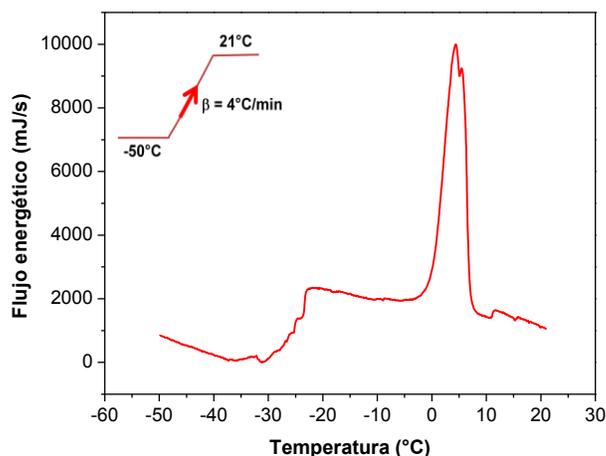


Figura A1.2 Termograma de calentamiento de emulsión de ciclopentano disperso en agua con Tween 20. La fusión del agua ocurre a 0°C . No hay disociación de hidrato.

Las Figuras A1.3 – A1.5 muestran el enfriamiento y calentamiento en dos etapas de una muestra de emulsión de una solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en una solución acuosa de Synperonic F127.

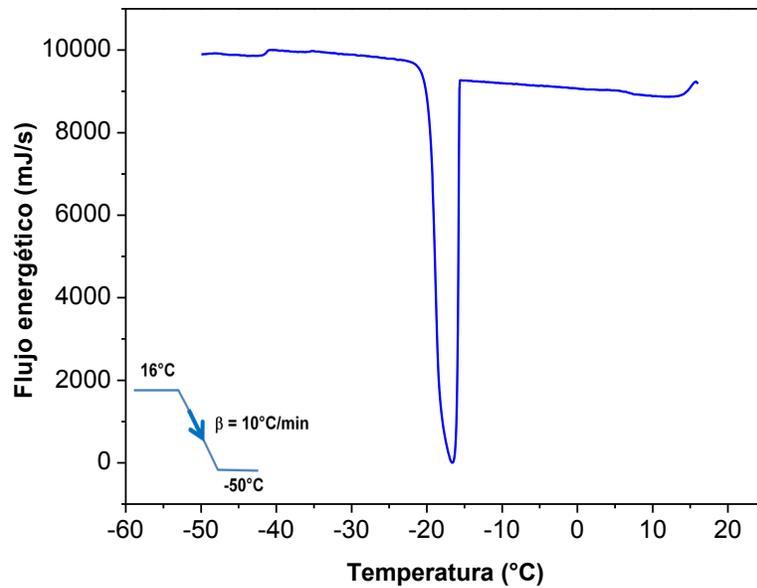


Figura A1.3 Termograma de enfriamiento de emulsión de una solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en una solución acuosa de Synperonic F127. La cristalización del agua ocurre -15.7°C . No hay formación de hidrato.

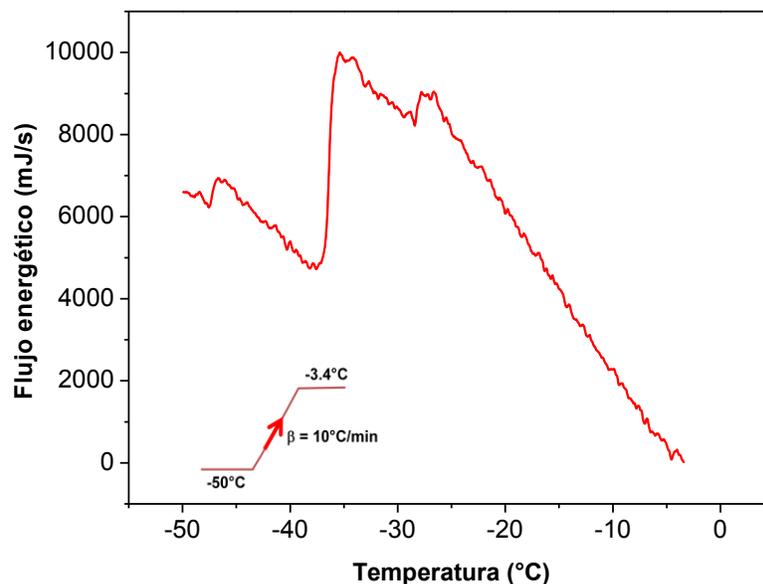


Figura A1.4 Termograma de calentamiento de emulsión de una solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en una solución acuosa de Synperonic F127. No hay señal de fusión de ningún material en la muestra.

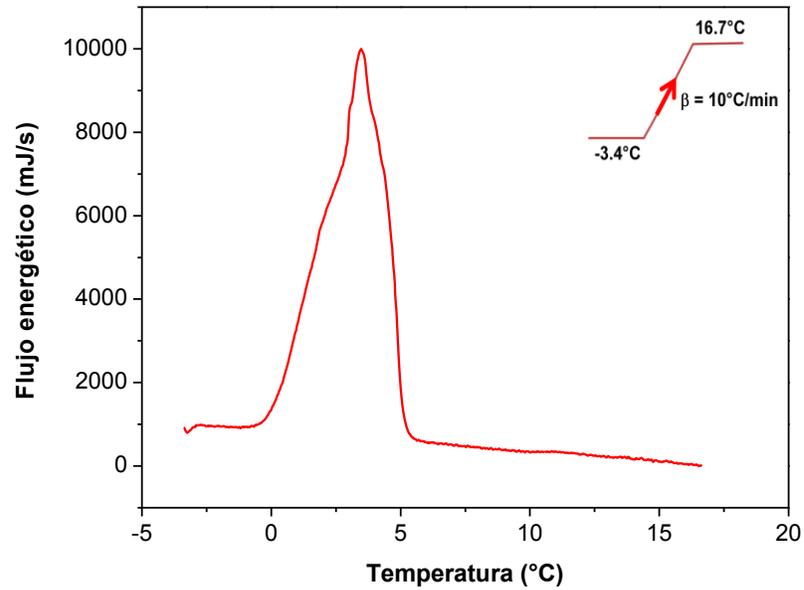


Figura A1.5 Termograma de calentamiento de emulsión de una solución de ciclopentano con Tween 85 dispersa en una solución acuosa de Synperonic F127. La fusión del agua ocurre a 0°C. No hay señal de disociación de hidrato.

En las pruebas realizadas que se muestran en las Figuras A1 – A5 se comprueba que sin el uso del protocolo experimental diseñado no se forma el hidrato de ciclopentano.

ANEXO 2

SECUENCIA DE CÁLCULOS REALIZADOS PARA CONOCER SI SE FORMÓ HIDRATO EN LAS PRUEBAS DE DSC.

Se hicieron pruebas con agua desionizada para comprobar que el área bajo la curva corresponde a la entalpía de fusión de agua (ΔH_f).

El ajuste del área calculada de esas pruebas se muestra en la Figura A2.1

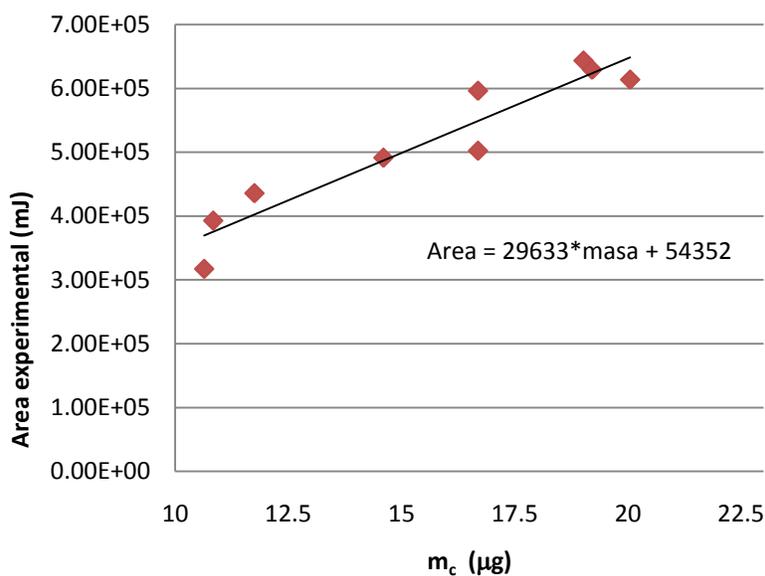


Figura A2.1 Relación entre la masa de la muestra y el área experimental obtenida en DSC.

De donde:

m_c = masa de agua contenida en la muestra ingresada al calorímetro [=] µg

Área experimental = Representa la (ΔH_f) del total del agua fundida después de cristalizar [=] mJ

La ecuación de la recta

$$Area = 26933 m_c + 54352 \quad (A2.1)$$

Se utiliza para calcular el área experimental que debió resultar si en las pruebas de DCIM:agua dispersos en petróleo solo se fundió agua y no se disoció hidrato.

La secuencia de cálculos que se presenta se utilizó para conocer el área de bajo la curva del pico de fusión en una muestra de DCIM:agua dispersos en petróleo. El procedimiento de la prueba se detalla en el Capítulo 3 en las Figuras 3.22 – 3.24.

1. Cálculo del área bajo la curva.

El área bajo la curva del pico de fusión de la Figura 3.24 se calculó con el software *OriginPro 8* versión 8E. En la Figura A2.2 se observa el termograma de la Figura 3.24. Debido a que solo se obtuvo un pico de fusión, se pretende que el cálculo del área indique si hubo disociación de hidrato y por tanto que este se formó en el enfriamiento. Si el área calculada es mayor que el área experimental implica que hay dos entalpías en el pico, la entalpía de fusión del agua y la entalpía de disociación del hidrato y por lo tanto si se formó hidrato en el enfriamiento. Si el área calculada es igual que el área experimental implica que solo se fundió agua, no hubo disociación de hidrato y por tanto no hubo formación de hidrato en el enfriamiento.

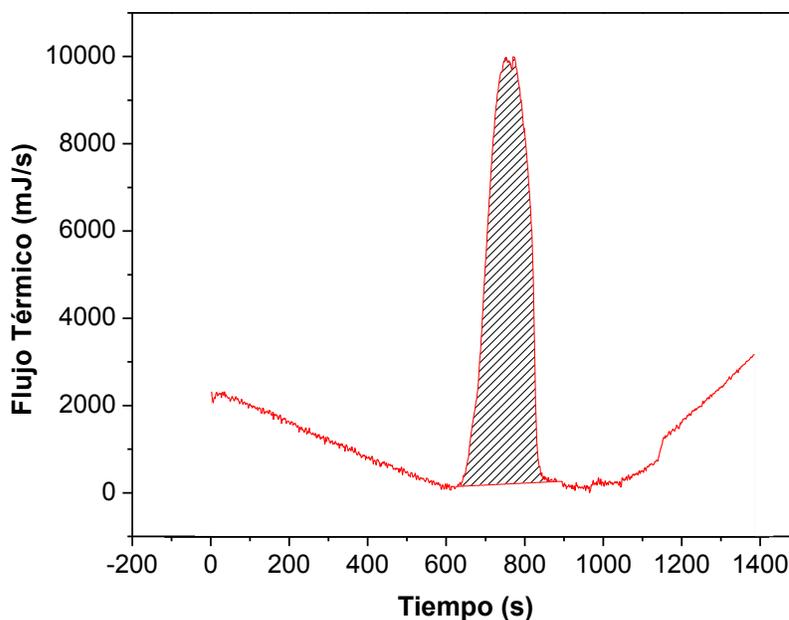


Figura A2.2 Termograma de calentamiento de emulsión DCIM:Agua dispersos en petróleo. El área sombreada indica la entalpía de fusión.

El área bajo la curva del pico de acuerdo a *Origin* es de **506,891 mJ**.

2. Cálculo del área mediante la ecuación A2.1.

De la ecuación A2.1 se calcula el área que debió resultar si solamente hubiera fundido agua. La masa de agua en la muestra analizada fue de 6.5µg. Al sustituir este valor en la ecuación A2.1 se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} Area_{calculada} &= 26933 m_c + 54352 \\ Area_{calculada} &= 26933 (6.5) + 54352 \\ Area_{calculada} &= 246,018.3 \text{ mJ} \end{aligned}$$

Comparando los valores del área experimental y calculada se observa lo siguiente:

$$Area_{experimental} = \mathbf{506,891 \text{ mJ}} > 246,018.3 \text{ mJ} = Area_{calculada}$$

La expresión anterior indica que si solo hubiera fundido agua, el área bajo la curva debió ser de 246,018.3mJ, sin embargo fue mayor, lo que significa que el área bajo la curva incluye la entalpía de fusión de agua y la entalpía de disociación de hidrato. Debido a que el pico de fusión comienza en 0°C, se sabe que si hubo fusión de agua. Sin embargo, al estar sobre puesto el pico del fusión de agua con el pico de disociación de hidrato, no se sabe la cantidad de agua que formó hielo y la cantidad de agua que formó hidrato. Los cálculos realizados solo dan a conocer que en la etapa de enfriamiento mostrada en la Figura 3.23 si se formó hidrato.

Los resultados obtenidos de las pruebas mostradas en este trabajo donde se sobreponen el pico de fusión de agua y el pico de disociación de hidrato se muestran a continuación.

Figura	Area _{experimental} (mJ)	Area _{calculada} (mJ)	Observaciones
3.21	213,543.65	210,001.70	El área experimental es prácticamente igual al área calculada, por lo tanto no se formó hidrato.
3.36	366,559.18	239,339.20	El área experimental es mayor que el área calculada, por lo tanto si se formó hidrato.

ANEXO 3

SECUENCIA DE CÁLCULOS REALIZADOS PARA CONOCER LA CANTIDAD DE AGUA EN LA MUESTRA QUE FORMA HIELO Y LA CANTIDAD DE AGUA QUE FORMA HIDRATO EN LAS PRUEBAS DE DSC.

Se hicieron pruebas con agua desionizada para comprobar que el área bajo la curva corresponde a la entalpía de fusión de agua (ΔH_f).

El ajuste de la entalpía calculada de esas pruebas se muestra en la Figura A3.1

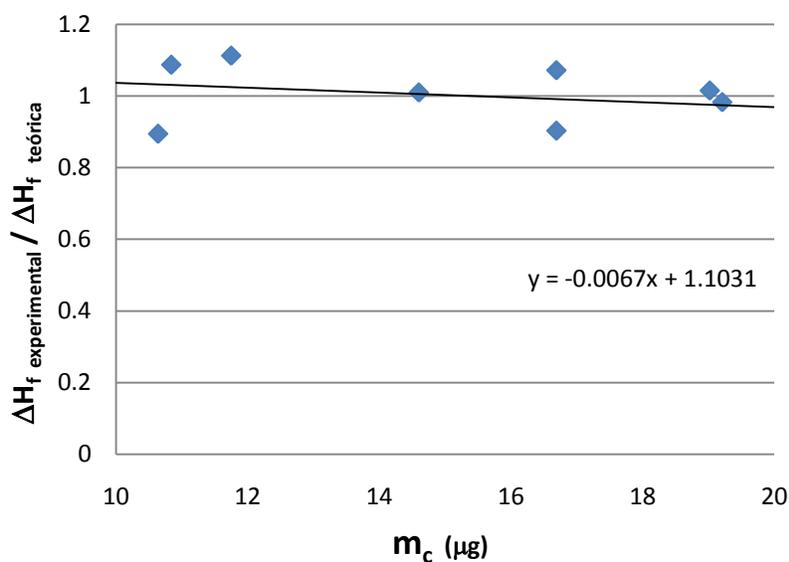


Figura A3.1 Relación entre la masa de la muestra y la ΔH_f experimental con respecto a la ΔH_f teórica.

De donde:

m_c = masa de agua contenida en la muestra ingresada al calorímetro [=] μg

$\Delta H_f \text{ experimental}$ = Entalpía de fusión del agua que funde en la muestra [=] J/g

$\Delta H_f \text{ teórica}$ = Entalpía de fusión del agua teórica = 333.167 J/g ⁽⁶⁷⁾

La ecuación de la recta

$$\frac{\Delta H_f \text{ experimental}}{\Delta H_f \text{ teórica}} = -0.0067 m_c + 1.1031 \quad A3.1$$

Se utiliza para calcular ΔH_f experimental ya que se conocen ΔH_f teórica y la masa del agua en la muestra.

La secuencia de cálculos que se presenta se utilizó para saber la cantidad de agua que formó hidrato en la emulsión de CP/Agua con Tween 20. El procedimiento de la prueba se detalla en el Capítulo 3 en las Figuras 3.25 – 3.28.

1. Cálculo del área bajo la curva.

El área bajo la curva del pico de fusión de la Figura 3.28 se calculó con el software *OriginPro 8* versión 8E. En la Figura A3.2 se observa el termograma de la Figura 3.28. El pico señalado como (a) indica la fusión del agua que formó hidrato y se fundió en el calentamiento. El pico señalado como (b) indica la fusión del agua que formó hidrato y se está disociando. Solo se calcula la masa de agua que formó hielo. Por diferencia se calcula la masa de agua que formó hidrato.

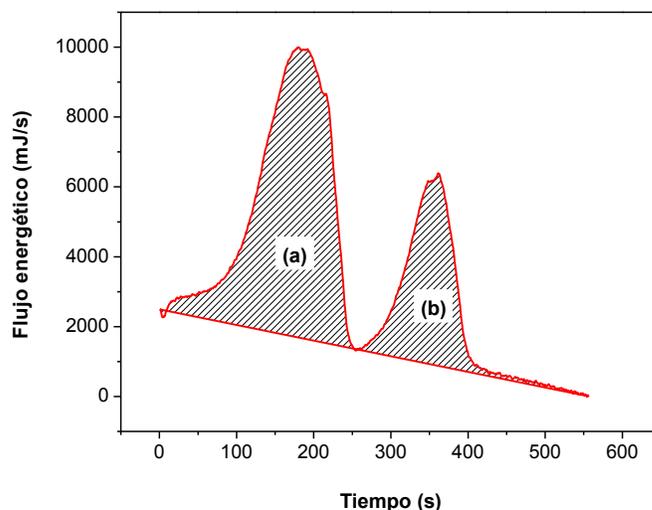


Figura A3.2 Termograma de calentamiento de emulsión de CP/Agua con Tween 20. El área de (a) corresponde a la entalpía de fusión de agua y el área de (b) corresponde a la entalpía de disociación de hidrato de ciclopentano.

El área bajo la curva del pico de fusión de agua de acuerdo a *Origin* es de **390,003.15 mJ**.

2. Cálculo de ΔH_f experimental.

De la ecuación A3.1 se despeja ΔH_f experimental y se obtiene

$$\Delta H_f \text{ experimental} = (-0.0067 m_c + 1.1031)\Delta H_f \text{ teórica} \quad A3.2$$

Sabiendo que $m_c = 18.9 \mu\text{g}$ y sustituyendo en la ecuación A3.2 se tiene

$$\Delta H_f \text{ experimental} = [(-0.0067)(18.9) + 1.1031][333.167]$$

$$\Delta H_f \text{ experimental} = \mathbf{325.19 J/g}$$

3. Cálculo del área bajo la curva teórica.

El área bajo la curva que debió resultar si toda el agua de la muestra hubiera formado hielo se calcula con la ecuación A3.3

$$A_{\text{teórica}} = 100 \Delta H_f \text{ experimental } m_c \quad A3.3$$

Donde:

$$A_{\text{teórica}} = \text{área bajo la curva que debió resultar si toda } [=] \text{ mJ}$$

$$\text{el agua de la muestra hubiera formado hielo}$$

$$100 = \text{factor de conversión}$$

$$m_c = \text{masa de agua en la muestra } [=] \mu\text{g}$$

Sustituyendo los valores conocidos en la ecuación A3.3 se tiene:

$$A_{\text{teórica}} = 100 (325.19)(18.9) = 616,652.01 \text{ mJ}$$

4. Cálculo de la cantidad de agua que formó hidrato.

Con la ecuación A3.4 se calcula la cantidad de agua en la muestra que formó hielo y por diferencia se calcula la cantidad de agua que formó hidrato.

$$m_{\text{que formó hielo}} = \frac{A_{\text{real}} m_c}{A_{\text{teórica}}} \quad A3.4$$

Sustituyendo los valores conocidos en la ecuación A3.4 se tiene:

$$m_{\text{que formó hielo}} = \frac{(390,003.15)(18.9)}{(616,652.01)} = 12 \mu\text{g}$$

$$m_{\text{que formó hidrato}} = 18.9 - 12 = 6.9 \mu\text{g}$$

5. Cálculo del porcentaje de agua que formó hidrato.

Finalmente se calcula el porcentaje de agua que participó en la formación de agua y el porcentaje de agua que formó hielo.

$$\% \text{ agua que formó hidrato} = \frac{(6.9\mu\text{g})(100)}{18.9\mu\text{g}} = 36.75\%$$

$$\% \text{ agua que formó hielo} = \frac{(12\mu\text{g})(100)}{18.9\mu\text{g}} = 63.25\%$$

Para la emulsión de solución acuosa de Synperonic F127 dispersa en solución de ciclopentano con Tween 85 la fusión de agua que no formó hidrato y la disociación de hidrato se representa en la Figura 3.41. De manera resumida, después de realizar la secuencia de cálculos se obtienen los siguientes resultados.

$$m_c = 11.56 \mu\text{g}$$

$$A_{\text{real}} = 566.18 \text{ mJ}$$

$$\Delta H_f \text{ experimental} = 341.72 \text{ J/g}$$

$$A_{\text{teórica}} = 395,019.15 \text{ mJ}$$

$$m_{\text{que formó hielo}} = 0.02 \mu\text{g}$$

$$m_{\text{que formó hidrato}} = 11.54 \mu\text{g}$$

$$\% \text{ agua que formó hidrato} = 99.85\%$$

$$\% \text{ agua que formó hielo} = 0.15\%$$