

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

---



“ESTUDIO PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO EN LOS SISTEMAS DE  
PRODUCCIÓN DE CRUDO PESADO EMPLEANDO LÍQUIDOS IÓNICOS”

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**QUÍMICA**

Presenta:

*TANIA ROJO PORTILLO*

Asesores: **Dr. José Manuel Martínez Magadán (UNAM)**

**Dr. Rafael Martínez Palou (IMP)**

Cuautitlán Izcalli, Estado de México

2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres. Gracias por brindarme su apoyo y cariño en cada etapa de mi vida.

A mis hermanos por sus consejos y la confianza que depositaron en mí. Gracias Manuel porque eres mi ejemplo a seguir y gracias por apoyarme en cada decisión que he tomado.

Al Dr. Rafael Martínez Palou por su paciencia, por su apoyo en todo momento, por impulsarme a ser mejor, muchas gracias por todo.

Al Dr. Eugenio gracias por su asesoría en todo momento y por brindarme su conocimiento,

Al Dr. José Manuel Martínez Magadán gracias por su ayuda durante el desarrollo de este proyecto.

A todos mis amigos gracias porque han estado conmigo en todo momento apoyándome. Eli gracias por tu apoyo eres una persona a la que admiro y quiero mucho.

---

---

## ÍNDICE

<b>GLOSARIO</b> .....	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>4</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>6</b>

### **CAPITULO 1 GENERALIDADES**

1.1 Petróleo .....	7
1.2 Aceite pesado .....	11
1.3 Emulsiones .....	14
1.3.1 Formación de emulsiones.....	14
1.3.2 Estabilidad de emulsiones .....	15
1.3.3 Efecto de los asfáltenos en las emulsiones .....	17
1.3.4 Factores que afectan la estabilidad de las emulsiones.....	18
1.4 Desemulsificación.....	21
1.5 La problemática de la elevada viscosidad de los crudos .....	23
1.6 Líquidos iónicos .....	25
1.6.1 Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos.....	27
1.6.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos.....	29
1.6.3 Síntesis de líquidos iónicos.....	32
1.7 Química de microondas .....	35
1.7.1 Teoría de las microondas .....	35
1.7.2 Efecto de las microondas en la desemulsificación crudo agua.....	37

### **CAPITULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

2.1 Reactivos.....	40
2.2 Equipos para la caracterización espectroscópica de los líquidos iónicos .....	40
2.3 Procedimientos para la caracterización del crudo .....	40

---

---

2.4 Prueba de botella para la evaluación del efecto desémulsificante de productos químicos en muestras de crudo .....	41
2.5 Procedimiento para la evaluación del desempeño de líquidos iónicos en la reducción de la viscosidad de crudos pesados .....	42
2.6 Síntesis y caracterización de líquidos iónicos .....	42

### **CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1 Criterios para la selección y síntesis de líquidos iónico para su aplicación en recuperación mejorada .....	49
3.2 Caracterización de líquidos iónicos .....	51
3.3 Evaluación de los líquidos iónicos sintetizados como desémulsificantes de crudos .....	52
3.4 Pruebas de desémulsificación con el auxilio de las microondas .....	57
3.5 Criterios para la selección de los líquidos iónico a evaluar como reductores de viscosidad del crudo .....	60
3.6 Caracterización del crudo Ku Maloob Zaap .....	62
3.7 Evaluación de los líquidos iónicos sintetizados como reductores de la viscosidad del crudo .....	63

<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>65</b>
---------------------------	-----------

<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>66</b>
--------------------------	-----------

---

---

## GLOSARIO

% PORCIENTO

μm MICROMETRO

))) ULTRASONIDO

API AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE

ASTM: "AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS" (SOCIEDAD AMERICANA PARA PRUEBAS Y MATERIALES).

cm CENTIMETRO

cPa CENTIPASCAL

cSt CENTISTOKES

DMSO DIMETIL SULFOXIDO

DSR REOMETRO DE CORTE DINÁMICO

DVR REDUCCIÓN POTENCIAL DE LA VISCOSIDAD

EO OXIDO DE ETILENO

G.E GRAVEDAD ESPECÍFICA

GHz GIGA HERTZ

GPC CROMATOGRAFÍA DE PERMEACION EN GEL

h HORAS

i.e. EJEMPLO

J/mol JOULE/MOL

Km/seg KILOMETRO / SEGUNDOS

LI LÍQUIDO IÓNICO

LIs LÍQUIDOS IÓNICOS

m METRO

MBPD MILES DE BARRILES POR DIA

MHz MEGA HERTZ

mL MILILITROS

mm MILIMETROS

---

MMB	MILES DE MILLONES DE BARRILES
MW	MICROONDAS
nm	NANOMETRO
°C	GRADOS CENTIGRADOS
OE/OP	OXIDO DE ETILENO/ OXIDO DE PROPILENO
°F	GRADOS FAHRENHEIT
pH	POTENCIAL DE HIDROGENO
PM	PESO MOLECULAR
PO	OXIDO DE PROPILENO
ppm	PARTES POR MILLON
RMN <sup>13</sup> C	RESONANCIA MAGNETICA DE CARBONO TRECE
RMN <sup>1</sup> H	RESONANCIA MAGNETICA DE HIDROGENO
SARA	SATURADOS, ASFALTENOS, RESINAS, AROMÁTICOS
seg	SEGUNDOS
TA	TEMPERATURA AMBIENTE
Tg	TERMOGAVIMETRICO
TMS	TETRAMETILSILANO
VOC`s	COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLATILES
W/O	AGUA/ ACEITE

---

---

## INTRODUCCIÓN

El mundo moderno depende de los derivados del petróleo, que son usados como combustibles, por ejemplo gasolina, gas LP, diesel, y como materias primas de la industria petroquímica.

Con el fin de satisfacer la demanda actual del petróleo, los pozos se han sometido a una sobreexplotación, siendo necesaria la utilización de técnicas de recuperación secundaria y mejorada para mantener los ritmos de producción y rentabilidad. Otras rutas para satisfacer la demanda son la búsqueda y explotación de nuevos yacimientos y el desarrollo de nuevas tecnologías de explotación de aceite pesado y extrapesado, para incorporarlos a las reservas probadas.

En México, el incremento de la producción de hidrocarburos (3.45 MBPD en el 2000 a 3.82 MBPD en el 2004) ha ocasionado una disminución, tanto de la cantidad (26.9 MMB en el 2000 a 14.8 MMB en el 2004) como de la calidad (52.45 % de crudo pesado) de las reservas de petróleo<sup>1</sup>. Por otro lado, los nuevos yacimientos que podrían garantizar la demanda tienden a ser del tipo pesado y la mayor parte de ellos se encuentran ubicados costa afuera.<sup>2</sup> Estas condiciones por si mismas presentan nuevos retos para la explotación exitosa de estos campos y una de las herramientas que permitirá superar estos retos es el desarrollo de nuevos métodos de recuperación que garanticen la producción y que mejoren la calidad del aceite en el yacimiento.

La principal dificultad en la recuperación de aceite pesado es su alta viscosidad (baja movilidad), la cual hace al desplazamiento por un fluido barato (agua o gas) ineficiente considerando la desfavorable relación de movilidad, la movilidad del fluido de desplazamiento es más grande que la del aceite.



---

La mejora de la relación de movilidad (modificando la viscosidad del aceite o del fluido de desplazamiento) es uno de los objetivos de los métodos de recuperación y puede presentarse con la ayuda de tratamientos físicos tales como el uso de disolventes, dióxido de carbono, gas inerte o por calor (vapor ó combustión in situ). Existen métodos en desarrollo con los cuales es posible reducir la viscosidad del aceite modificando su composición química y como consecuencia, tener un aumento de los °API. Dentro este tipo métodos, se puede identificar a los siguientes: CAPRI (inyección de aire con catalizador), acuatermólisis (inyección de vapor con catalizador), MEOR (Recuperación mejorada microbiológica del petróleo).

Cabe mencionar que el crudo por encontrarse costa afuera contiene gran cantidad de agua la cual puede estar en forma libre o emulsionada en el mismo. La presencia de emulsiones de agua en crudo durante la producción es indeseable. La estabilidad de la emulsión resulta de la presencia de una barrera interfacial de la coalescencia de gotitas de agua dispersas, esto se debe a la presencia de componentes polares tales como asfaltenos, resinas, ceras y ácido nafténico en el petróleo crudo. Por lo tanto antes de transportar o refinar el petróleo es necesario separar el agua por razones económicas y operacionales. La reducción al mínimo del nivel del agua en el aceite reduce la corrosión de la tubería y maximiza su uso.

En el presente trabajo se propone la síntesis y evaluación de líquidos iónicos como reductores de la viscosidad y agentes desemulsificantes de crudos pesados, dos aplicaciones de gran importancia para garantizar la extracción, transporte y producción sostenida de hidrocarburos en nuestro país.

Cabe señalar que no existen antecedentes relacionados con la aplicación de los líquidos iónicos en recuperación mejorada de hidrocarburos pesados, por lo cual de resultar procedente este proceso se generará una tecnología sumamente novedosa.

---

---

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la aplicación de los líquidos iónicos para la recuperación de crudos pesados, la desemulsificación y desalado de los crudos empleando líquidos iónicos como aditivos.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Sintetizar, caracterizar y evaluar líquidos iónicos capaces de favorecer el proceso de desemulsificación y deshidratación de crudos pesados.
2. Sintetizar, caracterizar y evaluar líquidos iónicos capaces de reducir de manera considerable la viscosidad del crudo a bajas concentraciones.

### **HIPÓTESIS**

- ✓ La adición de determinados líquidos iónicos en concentraciones pequeñas en el crudo pesado puede favorecer la disminución de la viscosidad del crudo favoreciendo su extracción y manejo.
- ✓ Algunos líquidos iónicos pueden favorecer la desemulsificación y desalado de crudos.

---

---

## CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

### 1.1 EL PETRÓLEO

La palabra petróleo proviene del latín *petroleum* (de *petra*, piedra y *oleum*, aceite). La formación del petróleo es una serie compleja de procesos geoquímicos ocurridos a lo largo de millones de años. Su origen se debe a la lenta descomposición de la materia orgánica acumulada en las cuencas marinas.<sup>3</sup>

El petróleo crudo contiene una mezcla compleja de compuestos orgánicos. Su composición puede variar debido a la reserva de su lugar de origen, la profundidad y la edad. El crudo contiene principalmente una mezcla de compuestos con átomos de carbono e hidrógeno (hidrocarburos), pequeñas cantidades de azufre, nitrógeno y oxígeno, así como estructuras metálicas incorporadas como níquel, vanadio, cobre y hierro. Por esta razón la clasificación de varios sistemas de derivados del petróleo se han propuesto en base a diferentes criterios: viscosidad, densidad (gravedad específica o gravedad API), pH, tensión superficial y tensión interfacial. El petróleo crudo consiste esencialmente de hidrocarburos ligeros tales como los que componen la gasolina y otras macromoléculas como las que constituyen los asfaltenos, resinas, ceras y ácido nafténico. El método de división de petróleo crudo en cuatro grandes fracciones: saturados (incluyendo ceras), aromáticos, resinas y asfaltenos se llama fraccionamiento SARA, con base a su polaridad y solubilidad en disolventes.<sup>4</sup> (Figura 1).

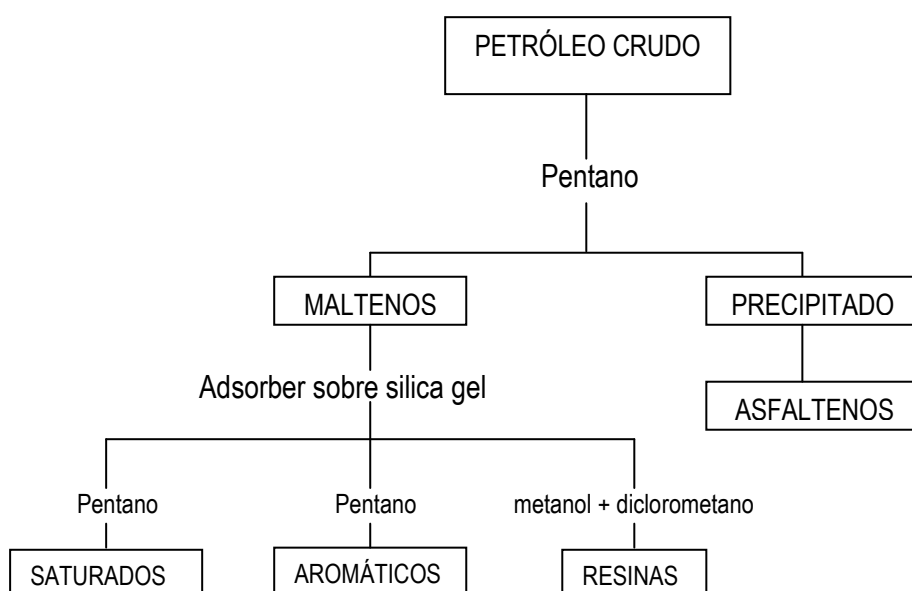


Figura 1. Esquema de fraccionamiento de aceite crudo SARA.<sup>5</sup>

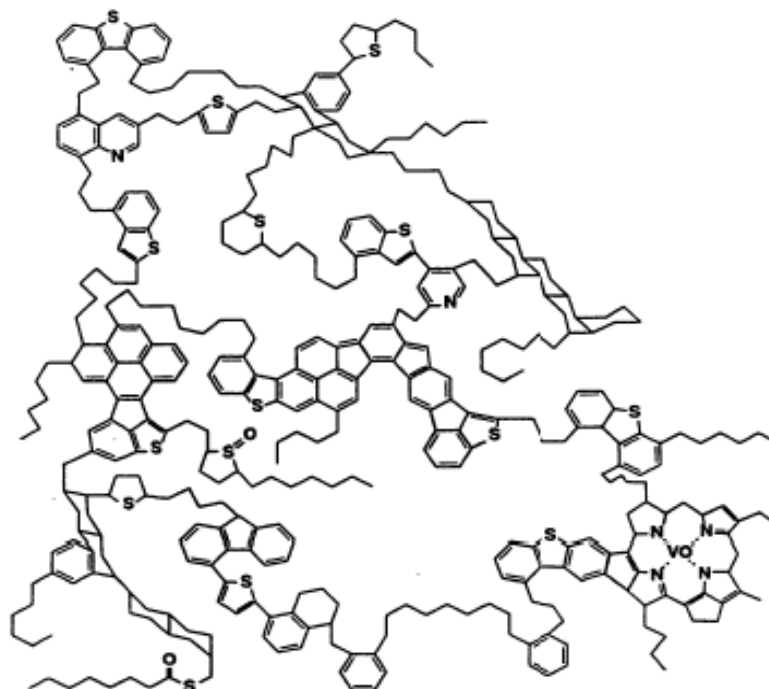
---

---

## Asfaltenos<sup>6</sup>

Son de color marrón oscuro a negro, polvo amorfo y tienen gravedad específica por encima de la unidad, PM. de 1000 a 10000 g/mol, no tienen un punto de fusión definido pero se descompone cuando la temperatura es superior a 300-400°C. Muchas investigaciones muestran que el cambio de presión, la temperatura y la composición del petróleo pueden provocar la precipitación de asfaltenos. Los asfaltenos son la fracción polar no volátil del petróleo que es insoluble en *n*-alcanos como el *n*-heptano.

Los asfaltenos consisten en parte de policiclos, cicloalifáticos, ácidos nafténicos, heterociclos, fenoles sustituidos y ácidos carboxílicos. La mayoría de lo enlaces inorgánicos se encuentran en los asfaltenos, estos también contienen metales incluyendo níquel, vanadio y hierro. La estructura de los asfaltenos no esta bien definida pero varias estructuras posibles se han propuesto para explicar la composición y propiedades de la fracción de asfaltenos. La estructura hipotética de los asfaltenos se muestra en la Figura 2, en el que puede detectarse la presencia de heterociclos conteniendo nitrógeno, oxígeno, azufre y organometálicos.



**Figura 2.** Una representación hipotética de una molécula de asfalteno.<sup>7</sup>

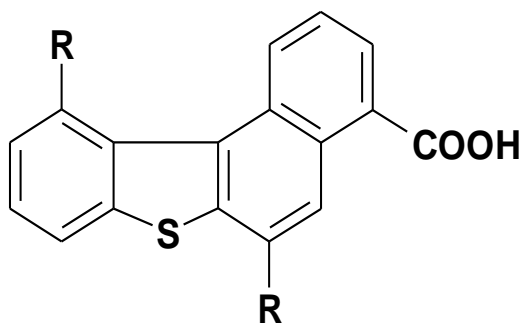
---

## Resinas<sup>8</sup>

Son de color marrón oscuro a negro, semisólidos, tienen una gravedad específica cercana a la unidad y su peso molecular se encuentra alrededor de 500 a 2000 g/mol y de materiales muy adhesivos. El contenido de resina en los crudos oscila entre 2–40% en peso. Las resinas se definen como la fracción polar no volátil del petróleo crudo que es soluble en *n*-pentano, *n*-heptano y disolventes aromáticos como el tolueno pero insoluble en metanol y propanol. Las especies moleculares son las mismas que en los aromáticos, pero en las resinas tienen un peso molecular más alto, mayor polaridad, un contenido de heteroátomos y un cociente más bajo de hidrógeno-carbono comparado con los compuestos aromáticos. La fracción de resina consiste en carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y ácidos nafténicos.

Se cree generalmente que las moléculas de resina están compuestas de un grupo altamente polar del extremo, que puede ser un sulfuro incorporado, oxígeno o nitrógeno, o un grupo no polar de cadena grande. El nitrógeno está presente en resinas en forma de grupos pirrol y del indol.

El azufre está presente en forma de sulfuro cíclico. Su estructura se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Representación hipotética de una molécula de resina.

---

---

## Aromáticos

Masa molecular media, compuestos no polares. Mayor componente en los asfaltos. 40 - 65 %.  
La representación de algunos compuestos aromáticos se observa en la Figura 4.

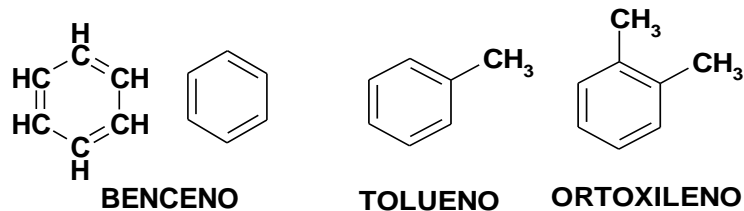


Figura 4. Representación de aromáticos

## Saturados

- Masa molecular media, compuestos no polares.
- Aumentan la fluidez (plasticidad).
- Pueden contener ceras.
- El contenido de saturados en el crudo oscila 2-16% en peso.

Existen en estado líquido, sólido o gaseoso, generalmente dependiendo del número y arreglo de los átomos de carbono en sus moléculas. Los petróleos crudos son mezclas de hidrocarburos generalmente con una pequeña porción de oxígeno, azufre o nitrógeno. Los hidrocarburos más simples encontrados en los crudos son las parafinas.<sup>9</sup> En la Figura 5 se observa la representación de los compuestos saturados

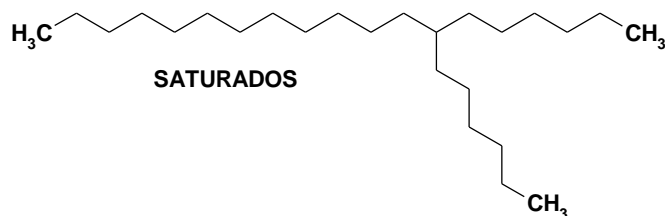


Figura 5. Representación de compuestos saturados.

---

---

## 1.2 ACEITE PESADO

La densidad del aceite se define en términos de grados API (American del Petroleum Institute) y esta relacionada directamente con la gravedad específica (G.E); mientras más denso es el petróleo, más baja es la densidad API.

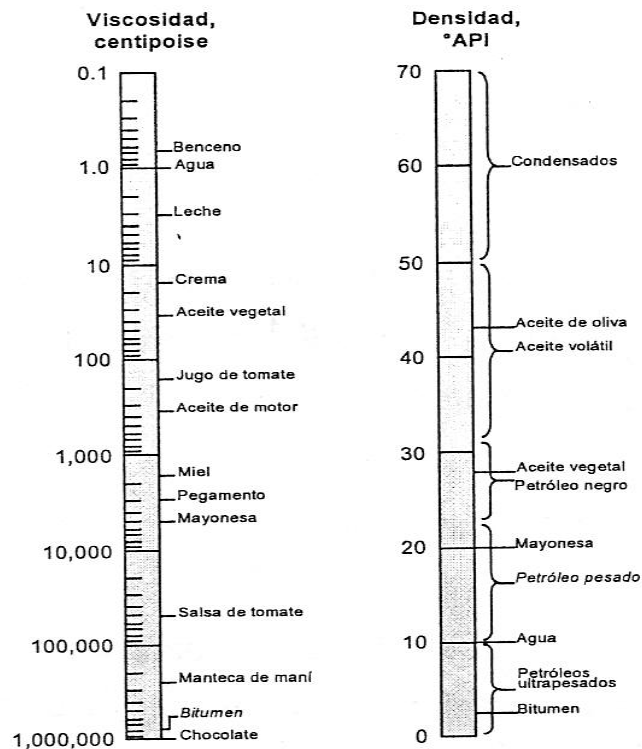
$$API = \frac{141.5}{G.E.} - 131.5$$

La densidad del petróleo varía escasamente con la temperatura, por lo cual se ha convertido en el parámetro estándar en la industria petrolera más comúnmente utilizado para categorizar a los petróleos crudos. La Tabla 1 muestra la clasificación del aceite crudo de petróleo de acuerdo a sus densidades.<sup>2</sup>

**Tabla 1.** Clasificación del aceite según API.<sup>7</sup>

<b>Aceite Crudo</b>	<b>Densidad ( °API)</b>
Extrapesado	<10.0
Pesado	10.0 – 22.3
Medio	22.4 – 31.1
Ligero	31.2 – 39
Superligero	> 39.0

La Figura 6 muestra dos escalas comparativas del petróleo (densidad °API y viscosidad) con respecto a otros líquidos.



**Figura 6.** Densidades y viscosidades de los hidrocarburos y otros líquidos.<sup>5</sup>

La viscosidad del aceite a la temperatura de yacimiento es generalmente la medida más importante, porque esta propiedad determina el grado de fluidez del petróleo dentro y fuera del yacimiento, pero su valor varía con la temperatura.

El aceite pesado tiene alta viscosidad y su valor se incrementa exponencialmente, cuando se mantiene constante la temperatura y la densidad (ver Figura 7 línea vertical), lo cual dificulta su extracción.<sup>9</sup>



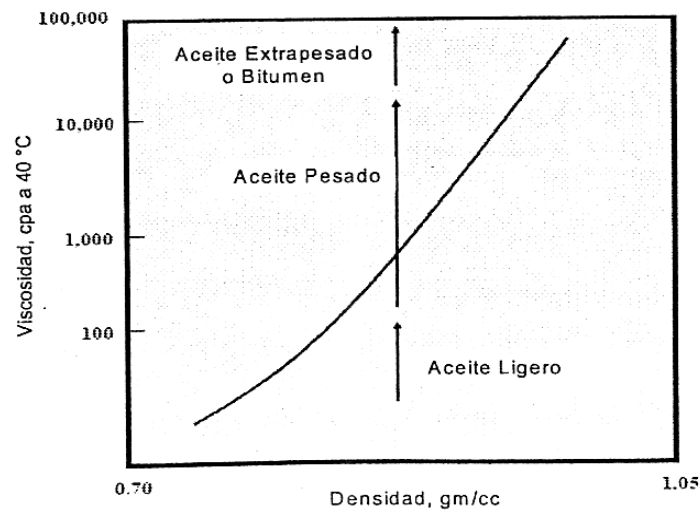


Figura 7. Interfases de los tipos de aceites.

Por su alta viscosidad, el aceite posee una baja movilidad. La movilidad ( $\lambda$ ) es la facilidad con la cual un fluido se mueve en el yacimiento y se calcula como la relación entre la permeabilidad efectiva ( $k_E$ ) de la roca a un fluido y la viscosidad ( $\mu$ ) de este.

$$\lambda = \frac{k_E}{\mu} \left[ \frac{m^2}{kg * m} \right] \frac{m^2}{s}$$

La relación de movilidad ( $M$ ) se define como la movilidad de la fase desplazable ( $\lambda_D$ ), agua o gas, dividida entre la movilidad del flujo desplazado ( $\lambda_d$ ), petróleo.

$$M = \frac{\lambda_D}{\lambda_d}$$

La disminución de la razón de movilidad es un objetivo principal de los métodos de recuperación no térmicos, ya sea mediante la reducción de la viscosidad del aceite o incrementando la viscosidad del fluido de desplazamiento.<sup>10</sup>

---

---

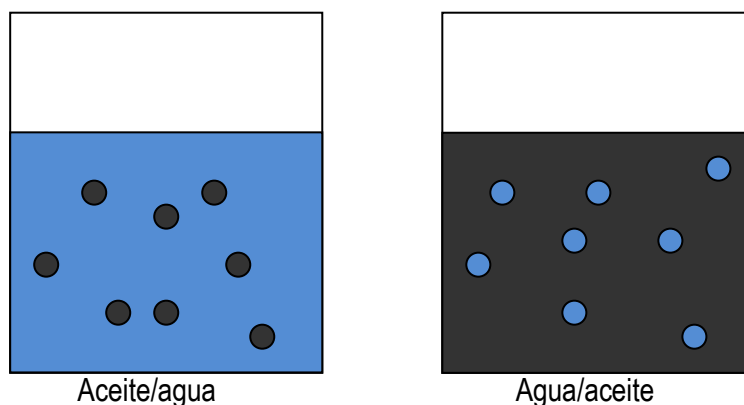
## 1.3 EMULSIONES<sup>11</sup>

### 1.3.1. Formación de emulsiones

Las emulsiones han sido de interés práctico debido a su presencia en la vida cotidiana. Pueden ser encontradas en áreas importantes, tales como alimentos, cosméticos, pasta y papel, en la industria farmacéutica y agrícola. Las emulsiones de petróleo no son muy conocidas pero tienen ya mucho tiempo, son indeseables y pueden dar lugar a altos costos de bombeo, corrosión de tuberías y manejo de equipo especial. Las emulsiones pueden ser encontradas en todas las etapas de recuperación de petróleo y en la industria de transformación (fluido de perforación, producción, planta de procesamiento y emulsiones en transporte).

Una emulsión se define generalmente como un sistema en el cual un líquido se distribuye o se dispersa relativamente en forma de gotitas, en otro líquido sustancialmente inmisible. La formación de la emulsión es el resultado de la coproducción de agua en la reserva de petróleo. Las emulsiones quedan estabilizadas por la presencia de un agente emulsionante, que es normalmente una especie anfipática.

En la industria del petróleo, las emulsiones habituales encontradas son gotas de agua dispersa en la fase de aceite y se denomina como emulsión agua en aceite (w/o) o a la inversa, si el aceite es la fase dispersa en la emulsión (o/w) (Figura 8).



**Figura 8.** Esquema representativo de dos tipos de emulsión.

---

---

También existen las emulsiones múltiples, por ejemplo, la dispersión de las gotas de aceite en gotas de agua que a su vez se dispersan en una fase continua de aceite (o/w/o). El tipo de emulsión que se forme depende de varios factores.<sup>11</sup>

Existen tres criterios principales que son necesarios para la formación de una emulsión de petróleo crudo.<sup>12</sup>

1. El contacto de dos líquidos inmiscibles.
2. Un componente tensoactivo que haga la función de agente emulsionante.
3. La agitación suficiente a fin de dispersar un líquido en otro como gotas.

### 1.3.2. Estabilidad de las emulsiones

Algunas emulsiones se descomponen en sus fases agua y aceite una vez retirada de la superficie del mar, mientras que las emulsiones más estables pueden persistir durante días e incluso años. La estabilidad es una consecuencia del pequeño tamaño de gota y de la presencia de una película interfacial de las gotas en emulsiones que hacen dispersiones estables.

Las especies coloidales pueden unirse en formas muy diferentes, los criterios de estabilidad se consideran los siguientes procesos.<sup>11</sup>

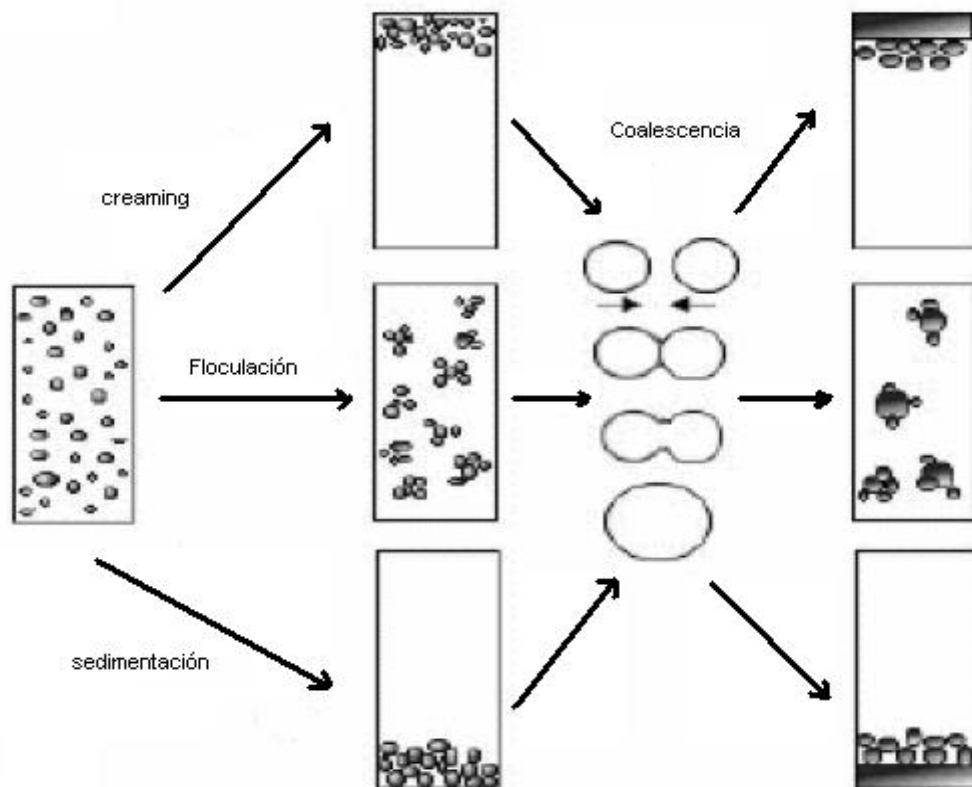
1. **Creaming**: Es el resultado de una densidad diferente entre las dos fases líquidas que crea un gradiente de concentración de gotas, dos o más gotas se agrupan, estando en contacto sólo en ciertos puntos, y prácticamente sin cambio en la superficie total.

2. **Agregación**: Se producen cuando quedan muy cerca unas gotas de otras durante un tiempo muy largo y si no hay fuerzas de atracción que actúen entre ellos. Las especies conservan su identidad pero pierden su independencia cinética. La agregación de gotitas puede conducir a una fusión y a la formación de gotas más grandes hasta que la fase se separe.

---

3. **Coalescencia:** Dos o más gotas se funden para formar una sola unidad más grande con la reducción total de la superficie. El mecanismo de coalescencia ocurre en dos fases: drenaje de la película y ruptura de la película.

En la siguiente figura se observa los procesos de separación de una emulsión.



**Figura 9.** Esquema de separación de emulsión.<sup>5</sup>

Cuando la película interfacial entre las gotas es afectada sobre unos puntos críticos, se rompe, y la diferencia de presión capilar causa que estas gotas fluyan más rápidamente. Por eso las propiedades de la película delgada son sumamente importantes para la separación.

Todas las emulsiones, quizás con excepción de las microemulsiones, son termodinámicamente inestables pero pueden ser relativamente estables en sentido cinético. Una emulsión puede ser cinéticamente estable con respecto a la coalescencia pero inestable con respecto a la agregación. Las emulsiones pueden ser caracterizadas como estables, inestables o mesoestables.<sup>13</sup>

---

**Estables.** Son aquellas que permanecen por horas, días, semanas e incluso años. Estas muestran propiedades viscoelásticas y viscosidades de por lo menos hasta una magnitud de orden tres mas grande que el aceite inicial. Las emulsiones estables incrementan con la viscosidad a conforme avanza el tiempo. La estabilidad es derivada de una viscoelasticidad fuerte que es causada por asfáltenos y quizás con resinas.

**Inestables.** Son aquellas que permanecer usualmente pocas horas después de haber terminado la mezcla. Estas emulsiones están listas para separar agua y aceite debido a la insuficiencia de interacción de partículas en agua.

**Mesoestables.** Son quizás las más comunes, se forman en el yacimiento. Estas emulsiones tienen propiedades entre estables e inestables. Pueden ser rojas o negras en apariencia.

### 1.3.3 Efecto de los asfaltenos en las emulsiones

Los asfaltenos son estructuras muy complejas formadas por una gran variedad de compuestos poliaromáticos y policíclicos. Estos compuestos se atraen mediante fuerzas electrostáticas (fundamentalmente interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$  y enlaces por puentes de hidrógeno) que permiten un acomodo y empaquetamiento que generan cúmulos con alta estabilidad y que junto a las parafinas son los principales responsables de la elevada viscosidad y de la estabilidad de las emulsiones de los crudos pesados. Los asfaltenos son surfactantes naturales en el petróleo crudo.

De manera muy esquemática los asfaltenos pueden representarse como se muestra en la Figura 10. Una estructura más detallada se muestra con anterioridad en la Figura 2.

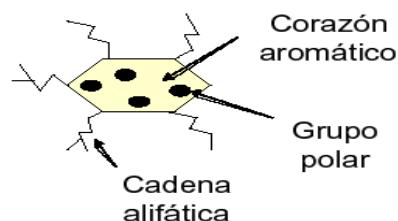


Figura 10. Representación simplificada de un asfalteno.<sup>14</sup>

---

Al hacer referencia a los asfaltenos es necesario considerar a las resinas, ya que el comportamiento de los asfaltenos depende mucho de la presencia de éstas. Las resinas comprenden la fracción que se solubiliza cuando el petróleo se disuelve en un *n*-alcano. Algunos autores la consideran un intermedio originado en la transformación del crudo en asfaltenos, es decir son una transición entre la fracción polar de los asfaltenos y la no polar de los hidrocarburos que componen el crudo (Figura 11, Figura 12).

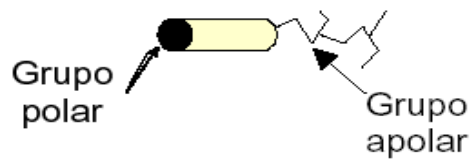


Figura 11. Representación esquemática de una molécula de resina.

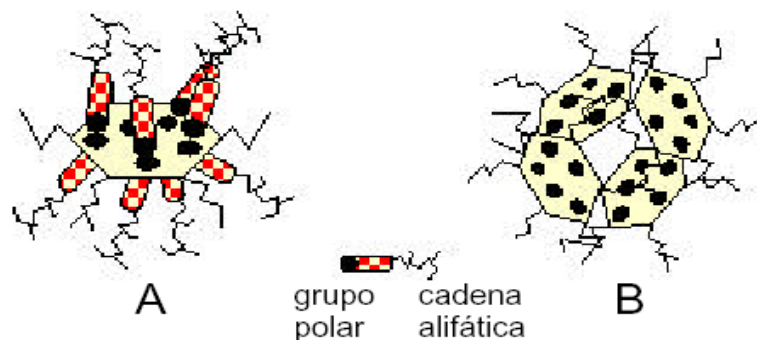
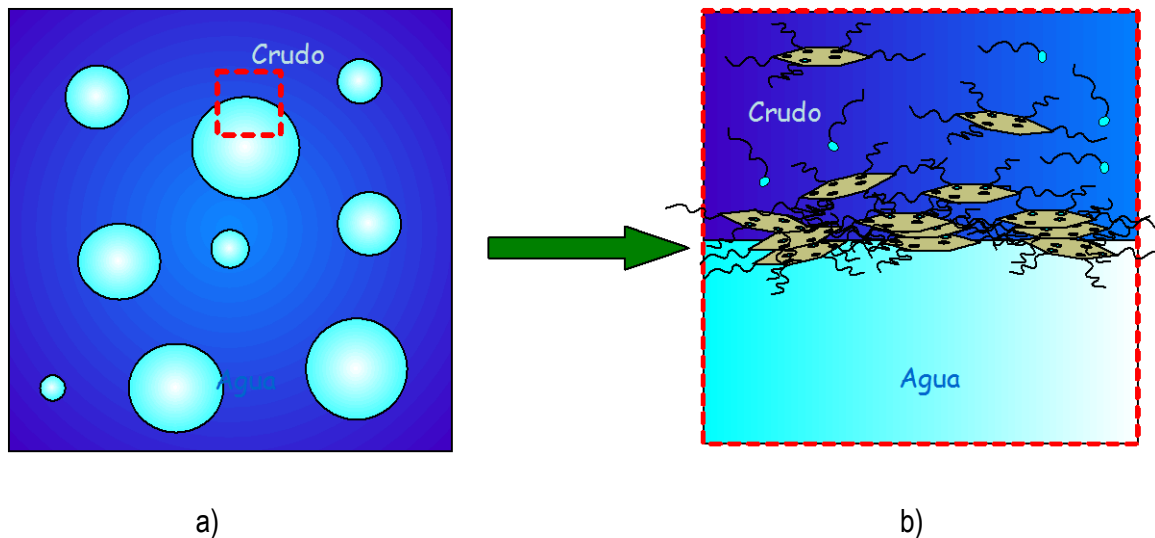


Figura 12. Representación esquemática de asfalto en estado coloidal (A) y formación de micelas (B).

#### 1.3.4 Factores que afectan la estabilidad de las emulsiones<sup>11</sup>

Alguno de los factores más importantes que afectan la estabilidad de las emulsiones son:

- **Fracción pesada del crudo:** Las emulsiones se estabilizan por la presencia de emulsificantes, por ejemplo surfactantes, que tienden a concentrarse en la interfase agua/aceite formando una película interfacial. Determinadas moléculas orgánicas presentes en el crudo, pueden actuar como emulsificantes naturales, como el caso de los asfaltenos, que tienden a reducir la tensión interfacial y promueven la dispersión y emulsificación de las gotas (Figura 13).



**Figura 13.** a) Emulsión W/O. b) Detalles de la superficie de una gota de agua que forma una emulsión estabilizada por moléculas de asfaltenos.

Las resinas son moléculas complejas de elevado peso molecular insolubles en acetato de etilo, pero solubles en *n*-heptano. El papel de estos compuestos no está bien definido, pero muchos autores consideran que se asocian con los asfaltenos formando micelas que favorecen la estabilidad de las emulsiones. La relación asfaleno/resina parece jugar un papel importante en el tipo de película que se forma y en consecuencia se asocian con la estabilidad de las emulsiones.<sup>4</sup>

Otras macromoléculas importantes presentes en los crudos. Son las sustancias parafínicas de alto peso molecular que cristalizan cuando el aceite se enfría por debajo de su punto de nube. Se ha comprobado que la adición de una cantidad determinada de asfaltenos a un aceite que contiene cera, favorece la formación de emulsiones estables, es decir, que las ceras pueden actuar sinérgicamente con los asfaltenos para producir emulsiones estables.<sup>11</sup>

- **Sólidos:** La presencia de sólidos finamente divididos presentes en el crudo también favorece la estabilidad de las emulsiones. La efectividad de la estabilidad de estos sólidos depende de factores como el tamaño de partículas, interacción entre las partículas y mojabilidad de las partículas del sólido.<sup>15</sup>

---

---

Las partículas de sólidos estabilizan la emulsión mediante la difusión a través de la interfase. Tienen un tamaño cercano a 1  $\mu\text{m}$  y son suspendidas coloidalmente en los líquidos. Estas partículas pueden poseer carga lo que estabiliza aún más las emulsiones.

- **Temperatura:** La temperatura puede afectar significativamente la estabilidad de la emulsión. La temperatura afecta las propiedades físicas del aceite, agua, película interfacial y la solubilidad de los surfactantes en el aceite y el agua, todo lo cual influye en la estabilidad de la emulsión. Probablemente el efecto más importante de la temperatura es en relación con la viscosidad de la emulsión. La viscosidad decrece al aumentar la temperatura.

El aumento de la temperatura también provoca un incremento en la energía térmica de las gotas y por tanto el número de colisiones efectivas entre las mismas, lo que a su vez reduce la tensión interfacial y la coalescencia de las gotas. Se ha demostrado que el incremento en la temperatura produce una desestabilización gradual de la interfase crudo/agua. La temperatura también influye en la compresibilidad de la interfase por cambios en la solubilidad de los surfactantes del aceite crudo en el bulto. La película generada en estas condiciones permanece incompresible a altas temperaturas (película sólida) con lo cual la resolución de la emulsión no se afecta por el calentamiento.<sup>5</sup>

- **Tamaño de gotas:** Las gotas que conforman una emulsión comúnmente se encuentran en un intervalo entre menos de 1  $\mu\text{m}$  y más de 50  $\mu\text{m}$ . En una emulsión existe una distribución en el tamaño de las gotas que la conforman. Las emulsiones formadas por gotas más pequeñas generalmente son más estables. El tamaño de las gotas afecta la viscosidad de la emulsión, en la medida que estas son más pequeñas o que la distribución del tamaño de gotas es más estrecha la viscosidad se incrementa.

- **pH:** El pH de la fase acuosa influye marcadamente en la estabilidad de la emulsión. La adición de ácidos o bases inorgánicas provocan la ionización de la película interfacial y cambian radicalmente las propiedades físicas de la película. Por otra parte el pH del agua afecta la rigidez de la película interfacial.



---

---

El pH influye también en el tipo de película que se forme. pH ácido favorece la formación de emulsiones de tipo agua/aceite (W/O), mientras que pH básico favorecen la formación de emulsiones de tipo aceite/agua.

Las emulsiones son difíciles de tratar desde el punto de vista operacional y causan una serie de problemas, entre ellos dificultan las separaciones gas/aceite, crudos fuera de especificaciones, generan altas presiones en tuberías y además dado que el agua contiene un gran número de sales disueltas, se generan graves problemas de corrosión en ductos, tanques de almacenamiento y equipos. Esta problemática es bastante compleja y dada su importancia ha sido tratada a profundidad en diferentes revisiones.<sup>11, 14,17.</sup>

#### **1.4 Desemulsificación**

La desemulsificación es la ruptura de una emulsión y la separación de las fases que la componen. Este proceso ha ganado importancia en la industria petrolera debido a que muchos crudos provenientes de los pozos marinos contienen alto contenido de agua emulsionada, además de que el uso de vapor de agua para la recuperación mejorada de hidrocarburos se ha convertido en una práctica cada vez más común.

La desemulsión w/o puede llevarse a cabo por cuatro métodos: mecánico, químico, térmico y eléctrico. Otros métodos que puede aplicarse a la desemulsificación son el ajuste de pH, la filtración y la separación con membranas.<sup>18</sup>

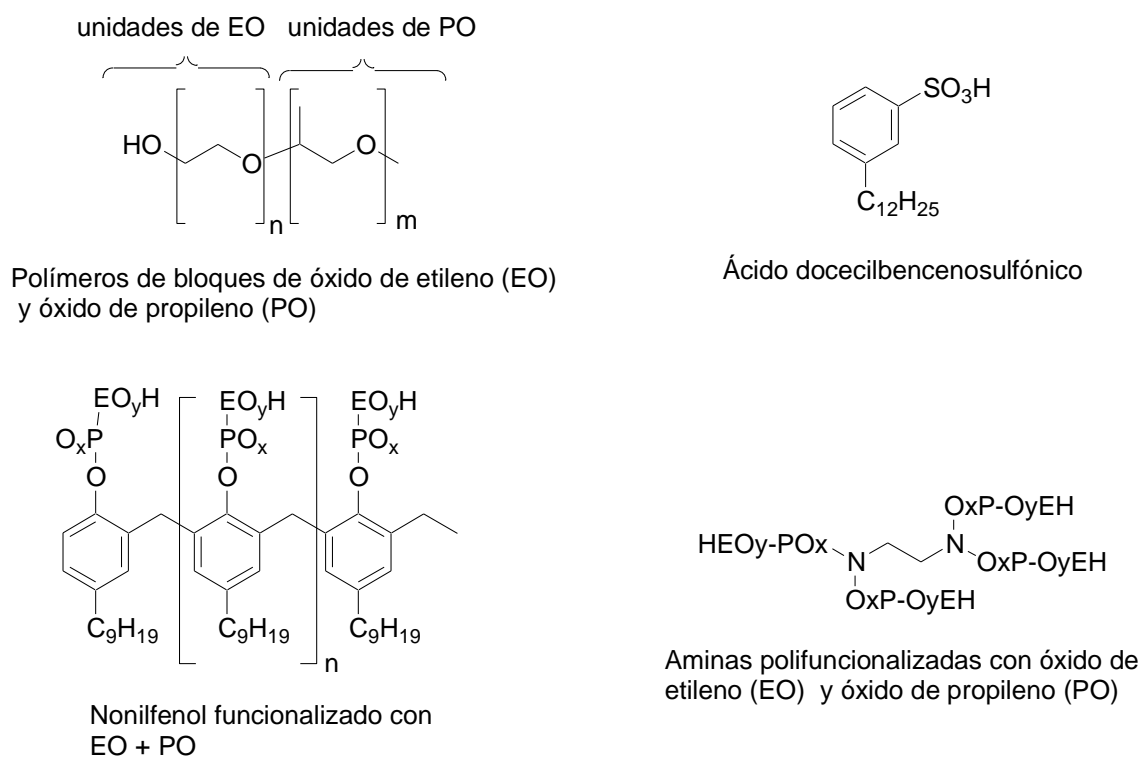
El método común de desemulsificación en exploración y refinación de crudos es la combinación del uso de calor y compuestos químicos diseñados para neutralizar y eliminar los efectos de los agentes emulsificantes.<sup>19</sup>

La selección de un aditivo químico adecuado es crucial para el proceso, sin embargo este proceso es aún un arte más que una ciencia, debido a que el proceso de desemulsificación es un fenómeno muy complejo que depende de muchos factores. Una formulación puede presentar un

excelente desempeño para la desemulsificación de un crudo y resultar completamente inoperantes cuando haya cambios en la composición del aceite. Un desemulsificante es generalmente una formulación de uno o varios químicos disueltos en un disolvente adecuado.

Los desemulsificantes son comúnmente con cadenas poliméricas de óxido de etileno de alcoholes, fenoles etoxilados, alcoholes y aminas etoxiladas, nonilfenoles etoxilados, alcoholes polihidroxílicos y sales del ácido sulfónico.

En la Figura 14 se muestran algunas estructuras de los químicos comerciales empleados en las formulaciones. Los desemulsificantes comerciales suelen contener uno o varios de estos ingredientes activos en un disolvente apropiado. En el caso de los polímeros su peso molecular y distribución de las cadenas juega un papel importante en el efecto desemulsificante.



**Figura 14.** Estructura de algunos desemulsificantes comerciales típicos.

---

---

El procedimiento por excelencia para la selección de un desemulsificante es a través de las pruebas de botella en el laboratorio. Con estas pruebas pueden seleccionarse los químicos adecuados, evaluar una formulación idónea y definir las condiciones de concentración, tiempo de residencia y temperatura del proceso.

La desemulsificación con el uso de químicos es un fenómeno muy complejo. Se han descrito diferentes teorías para explicar los mecanismos de acción de los desemulsificantes.<sup>20</sup> La única generalización clara al respecto es que los desemulsificantes son moléculas de elevado peso molecular que cuando se emplean, establecen una emulsión opuesta en tipo a la que forman los emulsificantes naturales (estabilizadores de la emulsión), desplazando de este modo a los emulsificantes de la interfase de la gota, lo cual favorece la coalescencia del agua. Por lo cual la eficiencia del desemulsificante depende de su eficiencia de absorción a la superficie en competencia con otras especies activas superficialmente presentes en el crudo.

### **1.5 La problemática de la elevada viscosidad de los crudos**

La plataforma de producción de PEMEX tiende a incrementar la proporción de crudos pesados y extrapesados. Estos se caracterizan por tener valores altos de viscosidad y densidad (API). Por ejemplo, los crudos Maya y Ku-Maalob presentan agregaciones asfálticas compactas cuyos valores varían en el intervalo desde 6000 hasta 50,000 cp, mientras que la densidad varía entre 22 y 8 °API.

Los crudos pesados presentan valores menores a  $10^4$  cP, mientras que las fracciones ultrapesadas rebasan esta cifra. Similarmente, la diferencia de densidad se sitúa entre 13 y 22 °API para el crudo pesado, mientras que las fracciones ultrapesadas tienen menos de 13 °API. A esto hay que agregar un contenido de heteroátomos tales como Azufre (i.e., ~ 5 wt % S) y Nitrógeno (i.e., > 4500 ppm N<sub>Total</sub>), así como cantidades significativas de metales, principalmente Níquel y Vanadio. La proporción de moléculas condensadas con núcleos poliaromáticos complejos (asfaltenos) que no son solubles en *n*-heptano se sitúa entre 13 y 25 % (peso), mientras que los compuestos polares (resinas) representan 30 - 37 % (peso), además hay una mezcla de aromáticos (35 - 40 %) y saturados (10-12 %) de parafinas y naftenos.

---

---

El crudo proveniente de las reservas de Ku-Maalob-Zap presenta una viscosidad típica de 18,000 cSt a 25 °C, una densidad de 12.7 °API, su densidad específica es igual a 0.981 a 15.5 °C (60 °F) y el contenido de asfaltenos es de 25% (peso) en *n*-pentano, 22% (peso) en *n*-heptano.

Los crudos pesados tienen una movilidad (fluidez) muy limitada y esto provoca problemas para su extracción, transporte y procesamiento. Por eso, surge la necesidad de desarrollar y aplicar tecnologías eficaces para incrementar la tasa de recuperación “in situ” y para facilitar el transporte. En este sentido, los métodos de procesamiento más significativos son los siguientes:

- Tratamiento térmico
- Dilución
- Emulsificación
- Hidrotratamiento
- Flujo anular sin fricción.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas, pero el método de dilución es uno de los más adecuados y prácticos.<sup>21</sup> Este consiste en poner en contacto el fluido viscoso con un diluyente, generalmente un disolvente disponible y de bajo costo, por ejemplo nafta, keroseno o crudos ligeros, lo cual tiende a disminuir la viscosidad y a facilitar el bombeo. Sin embargo, la viscosidad elevada de algunos aceites pesados implica el uso hasta de 30 % (vol) del diluyente, lo cual obliga a incrementar la capacidad de los oleoductos, con el fin de transportar esos volúmenes excedentes y además se requieren instalaciones adicionales para disponer de grandes volúmenes del diluyente, así como un sistema de reciclado para mejorar la rentabilidad del proceso. Comparativamente, este método ha sido empleado exitosamente en la explotación de crudos extra-pesados y arenas bituminosas de Venezuela y de Canadá, respectivamente, en combinación con otras tecnologías tales como el calentamiento, Orimulsión®, etc.

Sin embargo, la disolución del crudo mediante el uso de disolventes, generalmente hidrocarburos volátiles con bajo punto de ebullición, provoca un impacto ambiental negativo, derivado de la evaporación del disolvente, especialmente cuando se usa en las condiciones del yacimiento. Por ello,

---

---

el uso de los disolventes orgánicos es más factible en operaciones en superficie, para mejorar las propiedades físicas del aceite pesado a temperaturas moderadas y también para mejorar las propiedades de transporte en los oleoductos, así como para mejorar el manejo del crudo en la refinería convencional. Por tanto, el uso de disolventes orgánicos volátiles no es una solución viable ni sustentable para resolver el problema de la extracción de crudos pesados.

Recientemente, se ha demostrado que los hidrocarburos pesados son solubles en algunos líquidos iónicos a temperatura ambiente y las medidas de viscosidad indican que la solución mixta de aceite pesado y Líquido iónico contiene productos con un peso molecular promedio menor que el aceite original, indicando que la fracción de hidrocarburos con altos pesos moleculares puede transformarse en el seno del líquido iónico, mediante un mecanismo de desagregación y rompimiento, con la ventaja adicional de que el disolvente (Líquidos Iónicos) puede recuperarse y reutilizarse.<sup>22</sup>

## 1.6 Líquidos Iónicos

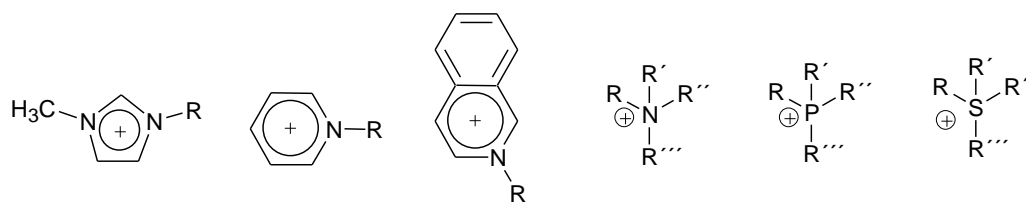
Los líquidos iónicos (LI) o sales fundidas orgánicas son compuestos que contienen sólo especies iónicas sin presencia de moléculas neutras, generalmente se componen de un catión orgánico y el anión puede ser orgánico o inorgánico.<sup>23</sup>

El desarrollo de los LIs empezó en 1914 con un trabajo sobre la síntesis de nitrato de etilamonio. A finales de la década de los 80's, en la cual se describe el uso de los líquidos iónicos como medio de reacción y catalizador en reacciones de síntesis orgánica.<sup>24</sup> El uso de LIs como disolventes de metales de transición para catálisis homogénea fue reportada por primera vez en 1990.<sup>25</sup> Las publicaciones actuales reportan la síntesis de nuevos LIs, sus propiedades físicas, químicas y aplicaciones como disolventes y catalizadores.<sup>26</sup>

En 2004 reportaron que el número potencial de LIs y combinaciones posibles de aniones y cationes es teóricamente de  $10^{10}$ .<sup>27</sup> El interés en LI se debe a la diversidad de aplicaciones de estos materiales en reacciones catalíticas, en electroquímica, en procesos de separación, en síntesis de polímeros, como sustituto de disolventes, etc.<sup>28</sup>

Estos compuestos son parte de lo que hoy en día se conoce como “Química Verde o Sostenible” cuyo objetivo es diseñar procesos y productos químicos, que reduzcan o eliminen el uso y generación de sustancias peligrosas como los compuestos orgánicos volátiles (VOC’s), cuya descarga a la atmósfera proveniente de diferentes procesos industriales. Estas emisiones provocan efectos negativos como el cambio climático global y mala calidad del aire. Los LIs al igual que el agua y los fluidos supercríticos se consideran disolventes más benignos, además de que presentan propiedades muy parecidas a los orgánicos volátiles como la capacidad de disolver tanto especies polares como no polares.<sup>29</sup>

Estructuralmente, estos compuestos están formados por un catión orgánico voluminoso. A continuación se muestran algunos de los cationes más comunes presentes en líquidos iónicos.



Los sustituyentes R generalmente son cadenas alquílicas o alquílicas funcionalizadas. Los aniones más comunes pueden contener una gran variedad de grupos funcionales como pueden ser aniones inorgánicos, como halógenos (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> y I<sup>-</sup>), hexafluorofosfato [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], tetrafluoroborato [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], tetracloroaluminato [AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>], nitrato [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] y otros tetracloroaluminatos; o componentes de tipo orgánico como, acetato [CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>], trifluoroacetato [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>], triflato (Tf) [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>], Bis(trifluorometilsulfonil)imido [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> y benzoatos [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>], entre otros y son capaces de cambiar drásticamente las propiedades del LI.<sup>30</sup>

Entre los primeros LIs sintetizados se encuentran los que tienen cationes heterocíclicos como piridinio e imidazolio, que a mediados del siglo XX, se combinaron con anión AlCl<sub>3</sub> o AlBr<sub>3</sub>, formando sales líquidas con propiedades químicas interesantes, son materiales superácidos, excelentes catalizadores no volátiles para el proceso de alquilación Friedel-Crafts y reacciones de acilación,

---

---

también se utilizaron como electrolitos en baterías debido a su alta conductividad; sin embargo las sales de cloroaluminatos tienen aplicaciones limitadas por su alta sensibilidad a la humedad.

Posteriormente en 1992 sintetizaron, caracterizaron y evaluaron los primeros líquidos iónicos estables al agua y aire. Entre estos líquidos se encuentran las sales orgánicas de imidazolio con aniones como: tetrafluoroborato  $[\text{BF}_4]^-$ , hexafluorofosfato  $[\text{PF}_6]^-$ , nitrato  $[\text{NO}_3]^-$ , metanosulfonato, trifluorometano sulfonimida  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ .<sup>31</sup>

### 1.6.1 Propiedades físicas de los líquidos iónicos

- Viscosidad

Los factores que afectan la viscosidad del LI no han sido completamente explicados, pero se ha reportado que la estructura química del anión tiene una fuerte influencia. Los LIs formados por aniones pequeños con carga negativa difusa y que no presentan enlaces de hidrógeno se caracterizan por tener una baja viscosidad. Así también la fluoración del anión provoca reducción en el punto de fusión y viscosidad del compuesto; sin embargo una gran ventaja que presentan estos aniones fluorados es el incremento en su estabilidad térmica y electroquímica.<sup>32, 33</sup> Se ha reportado que la viscosidad de LI's de sales de dialquilimidazolio varía entre 35-500 cPa temperatura ambiente y se comportan como fluidos Newtonianos.<sup>34</sup>

- Solubilidad

La solubilidad en agua de un LI puede estar controlada por la naturaleza del grupo R o los sustituyentes presentes en el catión; por ejemplo se sabe que si el grupo R es una cadena alquílica al incrementar la longitud de la cadena la solubilidad en agua decrece debido al incremento de la hidrofobicidad del catión.<sup>35</sup>

- Miscibilidad

La selección del anión también determina la miscibilidad del líquido iónico en agua; en el año 2000 reportaron que en el caso de las sales de imidazolium los aniones hidrofílicos como los iones cloruro, yoduro, acetato, nitrato y trifluoroacetato son totalmente miscibles en agua, mientras que estas mismas sales con iones  $\text{PF}_6^-$  y  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  son inmiscibles y aniones como  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  son parcialmente solubles en agua, dependiendo de los sustituyentes presentes en el catión.<sup>36</sup>

---

- Punto de Fusión

El punto de fusión de las sales que tienen halógenos como anión tiende a ser mayor que los aniones promedio y al igual que la viscosidad, el punto de fusión es mayor al incrementar la longitud de la cadena alquílica del catión. Por otra parte se ha reportado que los compuestos que tienen cationes simétricos tienen mayores puntos de fusión que los LIs que tienen cationes asimétricos.<sup>37</sup>

Las propiedades que hacen sumamente atractivos como alternativas ecológicas en el desarrollo de tecnologías son:<sup>38</sup>

- **Nula o prácticamente nula presión de vapor.** Por ello se consideran disolventes amigables al ambiente y excepcionales sustitutos de los disolventes orgánicos comunes que en su mayoría son volátiles, tóxico y se manejan en grandes volúmenes en procesos industriales.
- **No son inflamables.** Por lo cual son seguros para su manejo.
- **Tienen excelentes propiedades como catalizadores.** Las propiedades catalíticas de los líquidos iónicos son excepcionales y el número de ejemplos de procesos en los cuales los LIs actúan como catalizadores se incrementa exponencialmente.<sup>39</sup>
- **Presentan una elevada conductividad iónica.** La estructura tanto del catión, como del anión, influyen considerablemente en la conductividad iónica de los LIs, pero en general es muy elevada.
- **Presentan una amplia ventana de potencial electroquímico.** Por lo que presentan un sinnúmero de aplicaciones en procesos electroquímicos.
- **Presentan un amplio intervalo de estabilidad térmica.** Para un mismo catión orgánico la estabilidad térmica puede variar en un intervalo más o menos amplio, por lo que pueden emplearse en procesos que se lleven a cabo a temperaturas relativamente elevada (aprox. entre 200-400 °C).



- 
- 
- **Variabilidad en amplio intervalo de las propiedades para disolver compuestos orgánicos o de ser disuelto en disolventes orgánicos comunes.** La estructura tanto del catión, como del anión influyen considerablemente en las propiedades disolventes de los LIs.
  - **Fácilmente reciclables.** Los líquidos iónicos pueden purificarse y reutilizarse durante varios ciclos, sin alteraciones significativas en sus propiedades o actividad.

### 1.6.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos

En la actualidad los LIs se incrementan cada vez los procesos industriales; en la industria química están entrando a jugar un papel muy importante porque ha permitido desarrollar tecnologías más limpias y amigables al ambiente, como se muestra en los siguientes ejemplos:

#### Reacciones (Catálisis)

Los LIs han sido utilizados exitosamente en reacciones de hidrogenación, hidroformilación, isomerización, dimerización, alquilación (reacción Friedel-Crafts) y reacciones Diels-Alder.<sup>40</sup>

- **Hidrogenación:**

Entre este tipo de reacciones se encuentra la hidrogenación del ciclohexano utilizando como catalizador complejos de Ru (Ruterio), hidrogenación de alquenos no activos utilizando Ru como catalizador, hidrogenación estereoselectiva de compuestos aromáticos entre otras. Los líquidos iónicos más utilizados en este tipo de reacciones son [BMIM]Cl/ $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PF}_6$  y  $\text{BF}_4$ .<sup>41</sup>

- **Isomerización:**

La isomerización de alcanos es uno de los procesos más importantes para la producción de gasolina reformulada. Para este tipo de reacciones uno de los líquidos iónicos más usado reportado es el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]Cl, que es usado en la isomerización del 1-penteno a 2-penteno.<sup>42</sup>

---

- Dimerización:

El proceso Dimersol, es un sistema sin disolvente a escala industrial para llevar a cabo la dimerización de propeno y butano para obtener hexenos y octetos ramificados de mayor valor industrial. Esta reacción se lleva a cabo utilizando como catalizador complejos de níquel, sin embargo la separación de los productos resulta costosa y difícil. Chauvin y colaboradores desarrollaron un proceso similar llamado Difasol, en cual se emplean líquidos iónicos como el dicloruro de etilaluminio además de tricloruro de aluminio como precursor en la catálisis.<sup>43</sup>

- Alquilación y Acilación:

Los procesos de alquilación y acilación de Friedel- Craft son de gran importancia comercial y también son de las primeras investigaciones realizadas con LIs como catalizadores de ácidos de Lewis. El principal LI usado en esta aplicación es el cloruro de etil-metil imidazolio con tricloro aluminio [EMIM] [Cl]/[AlCl<sub>3</sub>] que sustituye al catalizador convencional AlCl<sub>3</sub> que se encuentra en estado sólido por un nuevo sistema líquido. En este caso el LI funciona como catalizador y como disolvente, reduciendo los subproductos generados.<sup>44</sup>

En general para que un LI pueda ser considerado se debe tener conocimiento de si las velocidades de reacción y la selectividad son igualmente buenas o mejores que si se utiliza un disolvente orgánico convencional. Se tiene conocimiento de que los LIs son excelentes medios para reacciones de biocatálisis como la catálisis enzimática en LIs, la síntesis de la z-aspartame (un edulcorante artificial) y la transesterificación de alcoholes.<sup>45</sup>

## Procesos de Separación

Debido a que muchos de los LIs son muy higroscópicos, resultan compuestos muy eficientes para remover vapor de agua de mezclas gaseosas. Se ha reportado que la solubilidad del agua y CO<sub>2</sub> en ciertos LIs como el hexafluorofostato de 1-butil-3-metil imidazolio es alta, aproximadamente 0.5 en fracción mol; este LI en particular podría ser usado para remover CO<sub>2</sub> y agua del gas natural. <sup>46</sup>

---

---

Por otra parte, ya que la selección del catión, el anión y los sustituyentes puede dar propiedades de solubilidad de varios compuestos en el LI, la extracción selectiva líquido-líquido, es un proceso que se puede llevar a cabo fácilmente, una de las primeras separaciones de líquidos reportadas fue la realizada en 2001 en un proceso de separación de alcoholes en una fermentación.<sup>47</sup>

Entre otras potenciales aplicaciones de LIs en los procesos de separación, se encuentran la extracción primaria de metales, la refinación y la recuperación de metales en la industria nuclear, así como en la producción de sistemas de membranas selectivas.<sup>48</sup>

### **Disolventes verdes**

Los requerimientos en las propiedades químicas y físicas de un nuevo compuesto para considerarse un buen disolvente son:

- Óptimas propiedades físicas, lo que incluye baja viscosidad para facilitar su mezclado y alta densidad .para facilitar su separación, así como bajo punto de fusión
- Químicamente, el disolvente debe tener la capacidad de disolver el soluto, debe ser reciclable y fuerte para soportar diferentes condiciones de proceso.

Los LIs ofrecen una gran variedad de propiedades que los hacen atractivos para reemplazar los disolventes orgánicos tradicionales, tienen la capacidad de disolver una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos, polares y no polares, no son volátiles, son estables química y térmicamente y no son corrosivos ni tóxicos.<sup>49</sup>

### **Electrolitos y Celdas de Combustible**

Los LIs tienen propiedades favorables para su uso en baterías y celdas de combustible debido a su amplia ventana de potencial electroquímico, alta conductividad, amplio rango de temperatura de operación, baja constante dieléctrica y baja inflamabilidad, además de su naturaleza no volátil, que los hace compuestos seguros y fuertes para este tipo de aplicaciones.

---

---

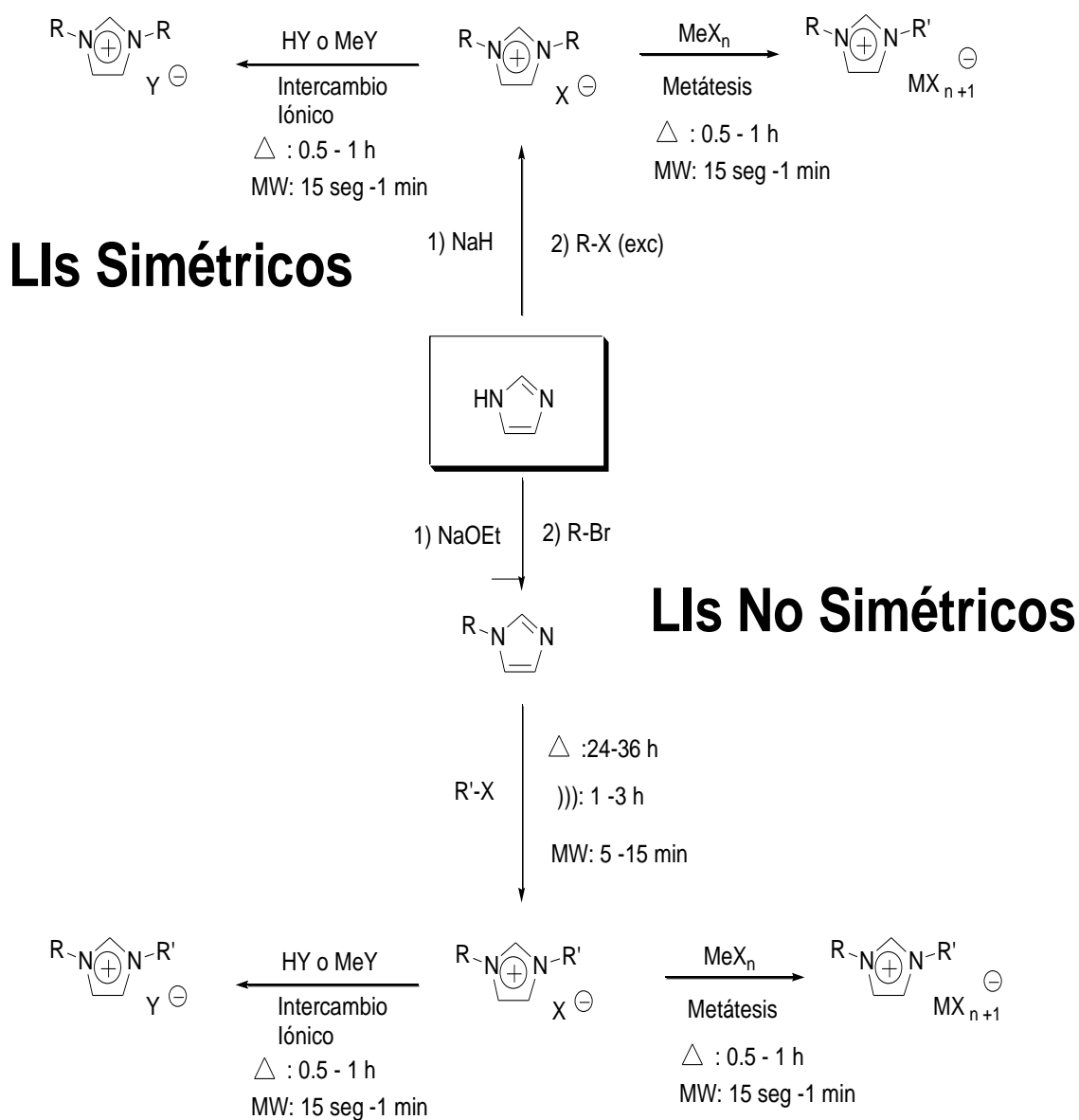
Recientemente se han incrementado la investigación de los LIs para uso como electrolitos, una propiedad fundamental es la conductividad iónica tan alta que pueden alcanzar estos compuestos de aproximadamente  $2 \times 10^{-2} \text{ mScm}^{-1}$  en el caso de la dicianamida de etilmetilimidazolio, por lo que pueden sustituir a los electrolitos tradicionales que no son resistentes a la corrosión, son inflamables y volátiles.<sup>50</sup>

### 1.6.3 Síntesis de Líquidos Iónicos

La síntesis de un líquido iónico se pueden dividir en dos etapas: La formación del catión y el intercambio de anión para obtener el producto deseado. En algunos casos sólo se requiere del primer paso, pero este a su vez se puede clasificar en dos partes: síntesis de un LI simétrico y síntesis de un LI no simétrico. En otros casos el catión deseado está comercialmente disponible a un precio razonable, como comúnmente sucede con las sales con halógenos, por lo que sólo es necesario el intercambio del anión.<sup>51</sup>

Para la síntesis de LIs simétricos, el heterociclo (ejemplificado con el imidazol) se hace reaccionar con una base fuerte de NaH como se muestra en la Figura 16, la cual extrae al protón enlazado al nitrógeno del imidazol para poder enlazar dos cadenas de haloalcanos iguales usando un exceso del segundo reactivo, produciendo un LI simétrico.

Por otra parte en la síntesis de líquidos iónicos no simétricos no se requiere un exceso al agregar el haloalcano, pero se requiere de una etapa posterior a la adición de la primera cadena R al heterociclo representado por el imidazol. La segunda etapa de la reacción consiste en la introducción de la cadena R' por sustitución de un haluro de alquilo en el átomo de nitrógeno o la generación de la carga positiva en el heterociclo (Figura 15).



**Figura 15.** Reacciones para la síntesis de LIs derivados del imidazol.

Los procesos de alquilación del imidazol ocurren por medio de reacciones de sustitución y tiene las siguientes ventajas:

- Existe una gran variedad de sustituyentes (haluros de alquilo) de bajo costo.
- Las reacciones de sustitución generalmente ocurren a temperatura razonables.

- 
- Las sales de haluros formadas (LI) pueden convertirse fácilmente a otras sales con aniones diferentes, a través de reacciones de intercambio aniónico o de metátesis.

La temperatura y el tiempo de reacción dependen mucho de la reactividad del haluro de alquilo y del heterociclo empleado. Los cloruros de alquilo son los menos reactivos, seguidos de los bromuros de alquilo, mientras que los yoduros de alquilo son los más reactivos. La actividad de estos compuestos generalmente disminuye con el incremento de la cadena alquílica.

En general la temperatura necesaria para llevar a cabo una reacción de 1-alquilimidazol con cloruros de alquilo es de 80°C, por dos o tres días para asegurar la reacción. La reacción equivalente con bromuros de alquilo se realiza a menor temperatura 50-60°C por 24 horas.

Las reacciones con yoduros, se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente, pero se tiene la desventaja de que las sales de iodo formadas son sensibles a la luz, por lo que se requiere de mucho cuidado en su síntesis y para su conservación.

La formación del anión deseado también a partir del líquido con anión halogenuro puede llevarse a cabo mediante una reacción de intercambio iónico, en la cual el halógeno es sustituido por otro (Ej.  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ) proveniente de una sal ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NH}_4^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ ) o del ácido correspondiente que se añade al medio de reacción.

La otra vía es mediante una reacción de metátesis en la cual el halógeno pasa a formar parte de una esfera de coordinación de un metal, esto se logra por contacto directo del LI con el anión de halogenuro con una sal del tipo ácido de Lewis (Ej.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) (ver Figura 16).

Las reacciones se pueden llevar a cabo sin usar disolventes, debido a que los reactivos son líquidos mutuamente miscibles, mientras que los productos con haluros serán inmiscibles en los materiales iniciales, sin embargo se puede hacer uso de una pequeña cantidad de disolvente para amortiguar algún cambio en la temperatura. El uso de disolvente no afecta la separación del producto,

---

---

ya el LI es más denso y se pueden separar por simple decantación, pero si se requiere de remover los excesos de disolvente y de materia prima por medio de calentamiento de la sal en vacío.

Los LIs pueden sintetizarse además empleando técnicas de calentamiento no convencional como el ultrasonido ( ))<sup>52</sup> y las microondas (MW)<sup>53</sup> con lo cual se reduce considerablemente el tiempo de reacción (Figura 16).

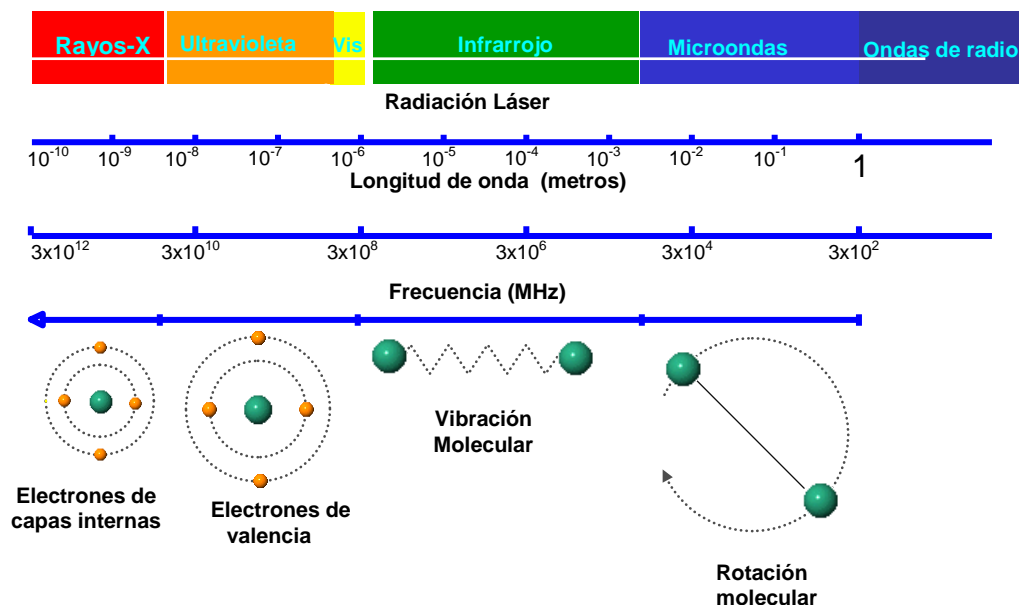
## **1.7 Química en microondas**

### **1.7.1 Teoría de las microondas**

Una microonda en una forma energía electromagnética, que se ubica en la zona de bajas frecuencias en el espectro electromagnético, localizada en la región de longitud de onda entre 1 mm - 1 m, 300 - 300000 MHz, (0.3 - 300 GHz), entre el infrarrojo y las ondas de radio (Figura 16). Por ser radiaciones de baja energía sólo afectan los movimientos moleculares, tales como la migración iónica o la rotación molecular, pero no la estructura molecular.<sup>54</sup>

Las radiaciones de las microondas pueden ser reflejadas, en el caso de los metales, transmitidas, por materiales que no se calientan por efecto de esta radiación, y absorbida para el caso de los materiales o muestras que contienen moléculas con cierta polaridad.

Al igual que las radiaciones infrarrojas, las microondas son radiaciones no ionizantes que pueden generarse fácilmente pero a diferencia de las radiaciones infrarrojas, las cuales son ampliamente usadas para el calentamiento de las sustancias, las microondas son capaces de penetrar la mayoría de los líquidos a varios centímetros de profundidad.



**Figura 16.** Ubicación de la región de las microondas en el Espectro Electromagnético (Reproducción con permiso de Neas, E.; Collins, M. *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice*, 1988, p. 8.)

Los principios básicos para entender el modo de interacción de las microondas con la materia fueron formulados por von Hippel.<sup>55</sup>

Como toda energía radiante las microondas contienen una componente eléctrica y una componente magnética. La interacción de un campo electromagnético con la materia es descrita por la ecuación de fuerzas de Lorentz:

$$F = qE + [q] \times H$$

El primer término ( $qE$ ) de la ecuación anterior describe la interacción eléctrica, mientras el segundo término ( $q$ ) describe la interacción magnética. De acuerdo con el primer principio, ha quedado demostrado que sólo el término correspondiente al factor eléctrico de la ecuación de Lorentz es activo en el proceso de transferencia de energía entre el campo y un material no ferromagnético,<sup>56</sup> no obstante efectos magnéticos microscópicos pueden contribuir favorablemente a la aceleración observada en la velocidad de las reacciones.<sup>57</sup>



---

---

Debido a que los equipos de telecomunicación y radares de microondas ocupan muchas bandas en la región entre 1-25 cm, no todas las bandas están disponibles para el calentamiento por microondas. Con el objetivo de evitar interferencias las convenciones internacionales sólo están autorizadas para el uso de las microondas las bandas ubicadas en 915, 2450, 5800 y 22215 MHz. Los equipos de microondas domésticos, de laboratorio e industriales se regulan generalmente a una longitud de ondas de 12.2 cm, la cual corresponde a la frecuencia de 2450 MHz (2.45 GHz). Se han descrito sólo algunos pocos ejemplos en la literatura en los cuales se han empleados frecuencias en el rango entre 28 y 83 GHz para la síntesis de materiales inorgánicos.<sup>58-61</sup>

La frecuencia de 2.45 GHz seleccionada para fines prácticos tiene la ventaja adicional de que minimiza la caída de la constante dieléctrica con el incremento de la frecuencia y a su vez maximiza la penetración profunda de la radiación en la muestra y en consecuencia su calentamiento. A esta longitud de onda, las oscilaciones ocurren a una velocidad de alrededor de 5 billones de veces por segundo, lo que provoca una gran agitación de las moléculas sometidas a dicha irradiación.

Las microondas se mueven a la velocidad de la luz (300000 km/seg). La energía de los fotones de microondas es muy cercana a 1 J/mol, muy baja en relación a la energía típica requerida para provocar la ruptura de un enlace covalente (la energía de un enlace simple C-C es de 347 kJ/mol), ni suficiente para la ruptura de un enlace de van der Waals (2.5 J/mol); así, las microondas no tienen suficiente energía para afectar la estructura de las moléculas orgánicas.

El uso de la energía de las microondas en Química se ha extendido considerablemente, con un crecimiento exponencial en el número de artículos publicados.<sup>54,62</sup>

### **1.7.2 Efecto de las microondas en la desemulsificación crudo-agua**

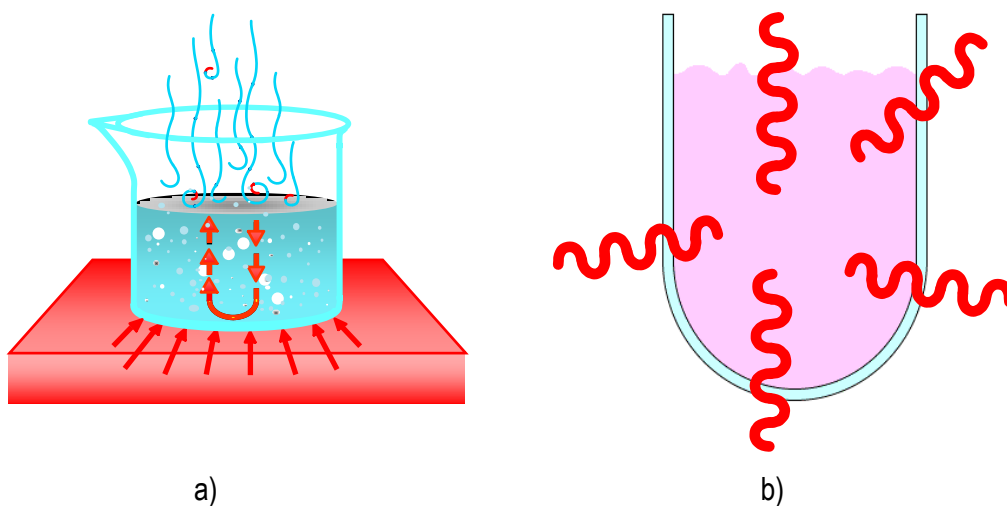
El efecto de las microondas en el proceso de desemulsificación agua-aceite puede entenderse de la siguiente manera:

---

Cuando una emulsión agua-crudo es irradiada con microondas tienen lugar dos fenómenos simultáneos:

1) Una reducción considerable de la viscosidad en la medida en que se incrementa la temperatura de la muestra, en este sentido es importante hacer notar que las microondas producen un calentamiento dieléctrico de la muestra ocasionada por la fricción entre las moléculas. Este calentamiento se produce de modo mucho más acelerado que el calentamiento convencional, ya que no depende de las propiedades de conducción térmica por parte del recipiente que contiene la muestra.

Mientras que el calentamiento convencional se produce por el mecanismo de conducción/convección, es decir, la fuente de calentamiento debe primero transmitir el calor al contenedor y de este a la muestra, el calentamiento dieléctrico se produce por interacción directa entre las moléculas y la radiación, por ello, el calentamiento se produce de manera acelerada y mucho más homogénea. Otra diferencia significativa es que el calentamiento dieléctrico se transmite desde el interior de la muestra hacia el exterior de tal modo que las temperaturas más altas se localizan primero en las zonas más internas de la muestra irradiada (Esquema 1).



**Esquema 1.** (a) Calentamiento térmico Vs (b) calentamiento dieléctrico ocasionado por las microondas.

---

2) Las microondas inducen la rotación molecular con lo cual se neutraliza el potencial Zeta de la emulsión. El potencial Zeta es el potencial eléctrico que existe en el plano de corte de la partícula, con una distancia corta de la superficie. Las partículas coloidales dispersas en una solución están cargadas eléctricamente y el desarrollo de una red de carga eléctrica en la superficie de la partícula puede afectar la distribución de iones en una región interfacial vecina, y provocar un aumento de la concentración de iones con carga contraria a las partículas cerca de la superficie.

Dado que las microondas inducen la rotación molecular afectan el ordenamiento de cargas que generan la doble capa eléctrica, con lo cual se neutraliza el potencial Zeta y se favorece el colapso de la emulsión.

El efecto de las microondas en la desemulsificación agua crudo ha motivado diferentes artículos.

63-65

---

---

## CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados como materias primas fueron imidazol (IM), 1-metilimidazol (MIM), 1,2-dimetilimidazol (DMIM), 1-vinilimidazol (VyIM), piridina (Py), 1-Haloalcanos, acetato de plata, trifluoroacetato de plata, sales de hexafluorofosfato de potasio, heptafluoro acetato de plata, tetrafluoro borato de plata y triflato de litio. Todos los reactivos empleados se obtuvieron en Aldrich Chemical Co. y se utilizaron grado reactivo analítico.

### 2.2 Equipo para la caracterización espectroscópica de los LIs

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN de  $^1\text{H}$ ) se obtuvieron en un espectrofotómetro Jeol-Eclipse (300MHz) y empleando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los valores de los desplazamientos químicos se presentan en partes por millón (ppm). Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) se obtuvieron en el mismo equipo trabajando a 75.4 MHz, operado mediante pulsos de transformada de Fourier, empleando diferentes disolventes deuterados que serán especificados en cada caso.

Símbolos empleados: s = señal simple; d = señal doble; t = señal triple.

### 2.3 Procedimientos para la caracterización del crudo.<sup>66</sup>

**Gravedad API:** Se determinó acorde con la norma ASTM-D-287.

**Contenido de sal:** Se determinó de acuerdo con la norma ASTM-D-3230.

**Contenido de parafina:** Se determinó de acuerdo con la norma UOP-46.

**Agua por destilación:** El contenido de agua por destilación se determinó de acuerdo con la norma ASTM-D-4006.

**Agua y sedimentos:** El contenido de agua y sedimentos se determinó de acuerdo con la norma ASTM-D-4007.

---

**Temperatura de escurrimiento:** Se determinó de acuerdo con la norma ASTM-D-97.

**Viscosidad cinemática:** Se determinó de acuerdo con la norma ASTM-D-445.

**Insoluble en n-heptano:** Se determinó de acuerdo con la norma ASTM-D-3279.

**Análisis SARA:** El contenido de compuestos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A), se determinó de acuerdo con la norma ASTM-D-2007.

**Contenido de azufre:** La determinación de azufre total en las muestras se realizó mediante la técnica de fluorescencia ultravioleta en un equipo Antex 7090NS, siguiendo el procedimiento estándar ASTM D 5453 03-05: Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence. Ver anexo.

#### **2.4. Prueba de botella para la evaluación del efecto desemulsificante de productos químicos en muestras de petróleos crudos.**

Hasta donde es de nuestro conocimiento no existe ninguna prueba normada para evaluar el efecto desemulsificante de los productos químicos en el crudo, sin embargo la prueba que se describe a continuación es una prueba que se ha extendido a nivel internacional para evaluar de manera visual y cuantitativa el efecto desemulsificante.

Antes de comenzar la evaluación debe determinarse el contenido de agua en la muestra de crudo y caso de que la muestra no contenga agua o su contenido sea muy bajo, se debe añadir agua al crudo hasta alcanzar el porcentaje deseado. <sup>a</sup> Luego la muestra se somete a agitación vigorosa en una zaranda para lograr una distribución homogénea del agua en la muestra. <sup>b</sup>

<sup>a</sup> El contenido de agua en los crudos es muy variable, ya que depende, incluso para el mismo crudo de diversos factores, pero especialmente de las condiciones de operación y el pozo de procedencia. El contenido de agua comúnmente se ajusta de acuerdo al contenido de agua promedio en el crudo que se desea desemulsificar, comúnmente a 10%, esto permite hacer un comparativo visual el efecto desemulsificante de los productos que se evalúan en la prueba de botella, la calidad de la separación agua-aceite (definición de la interface, coalescencia, presencia de gotas de aceite en el agua) y calcular el porcentaje de agua separada a partir de la escala volumétrica de las botellas.

<sup>b</sup> El tiempo de agitación para la formación de la emulsión homogénea depende de la viscosidad del crudo. En el caso de crudos muy viscosos, es recomendable calentar previamente la muestra (50°C) para favorecer una disminución de la viscosidad y una mejor integración del agua.

---

La prueba de botella consiste en añadir un volumen de 80 mL en botella aforadas de 100 mL. Las botellas se tapan herméticamente sumergen en un baño termostataado a 85°C y se calientan durante media hora. Luego se retiran las botellas y se dosifican los productos desemulsificantes en caliente a la concentración deseada, dejando una botella sin aditivo que se toma como referencia para evaluar el efecto de los aditivos (blanco). Las botellas se agitan vigorosamente en zaranda durante 2 minutos y se sumergen nuevamente en el baño durante 10 horas. Es recomendable extraer las botellas cada una hora y leer el volumen de agua que se ha separado en cada caso para conocer el proceso de desemulsificación, además de llevar a cabo una observación de la eficiencia de la separación en relación a la coalescencia y la limpieza y definición en la separación de las fases. Concluida la prueba se retiran las botellas y se dejan enfriar. Se toma una foto como evidencia visual de la separación de fases y se determina el porcentaje de agua removida.

## **2.5 Procedimiento para la evaluación del desempeño de líquidos iónicos en la reducción de viscosidad de crudos pesados**

Para evaluar el efecto de los líquidos iónicos sobre la viscosidad de los crudos pesados se llevó a cabo un estudio reológico en un Reómetro de Corte Dinámico DSR, modelo DSR4000 SN279215, con sistema de medición MP 31(50 mm, 0°),  $d = 0.5$  mm, con geometría de platos paralelos de 50 mm de diámetro, en el que se varió la temperatura entre los 20°C (temperatura aprox. a la que llega el crudo al tanque de almacenamiento) y hasta los 100°C (temperatura aprox. a la que se encuentra el crudo en el yacimiento estudiado) a una velocidad de corte constante de 20  $\text{seg}^{-1}$ .

## **2.6 Síntesis y caracterización de líquidos iónicos**

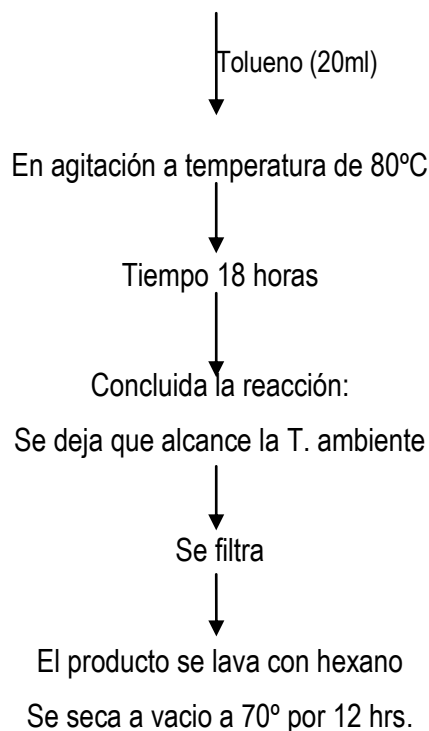
En este proyecto se sintetizaron 17 LIs, de los cuales 9 compuestos se emplearon para la evaluación de desemulsificantes y el resto se evaluaron como reductores de viscosidad. Los procedimientos de síntesis y la caracterización espectroscópica de estos compuestos se describen a continuación.

---

---

## Procedimiento general para la preparación de sales de amonio a partir la trietilamina.

10mmol trietilamina + 12mmol bromuro de alquilo



**Bromuro de trietilhexilamonio (TEA-C6-Br):** Siguiendo el procedimiento general se obtuvo un sólido blanco (87%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 0.84 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.21-1.33 (m, 19H), 1.61-1.64 (m, 2H), 3.17-3.22 (m, 2H), 3.25 (q, *J* = 7.0 Hz, 6H) ppm. <sup>13</sup>C RMN (75.4 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 7.2, 8.7, 14.1, 21.4, 22.5, 26.1, 28.7, 31.5, 47.1, 52.9, 57.0 ppm.

**Bromuro de trietildodecilamonio (TEA-C12-Br):** Siguiendo el procedimiento general se obtuvo un sólido blanco (85%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.21-1.33 (m, 29H), 1.60-1.64 (m, 2H), 3.16-3.28 (m, 8H) ppm. RMN <sup>13</sup>C (75.4 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 7.1, 8.6, 14.1, 21.4, 22.5, 26.1, 28.7(más de un átomo de carbono), 28.8, 29.0, 31.5, 47.1, 52.9, 57.2 ppm.

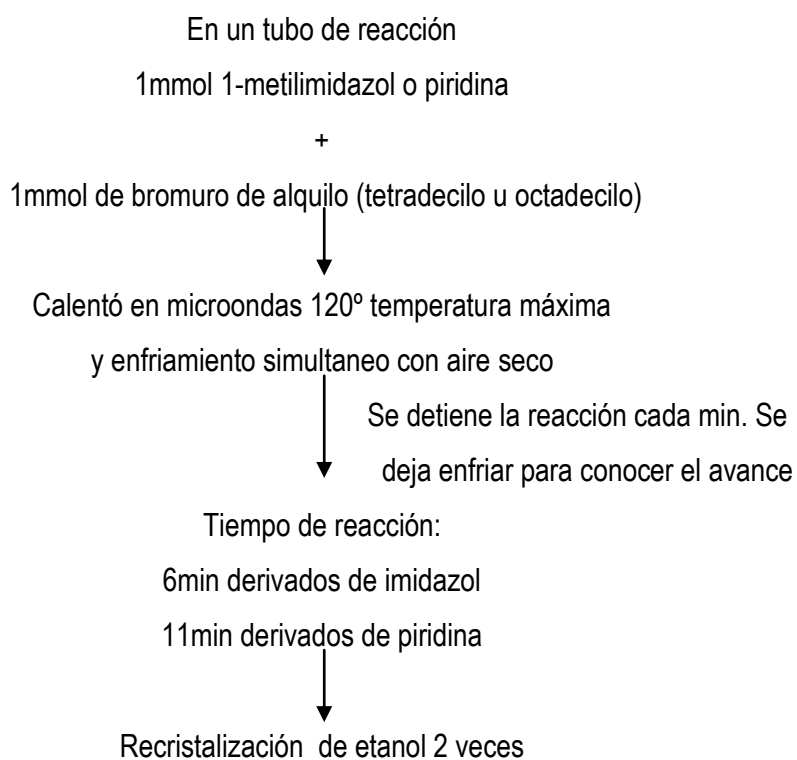
**Bromuro de trietiloctadecilamonio (TEA-C18-Br):** Siguiendo el procedimiento general se obtuvo un sólido blanco (84%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.20-1.34 (m, 42H),

---

160-1.65 (m, 2H), 3.15-3.28 (m, 8H)ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  7.1, 8.8, 14.1, 21.4, 22.5, 26.1, 28.8 (más de un átomo de carbono), 31.5, 47.0, 52.8, 57.3 ppm.

### Procedimiento general para la síntesis en microondas de LI de cadena alquílica larga con núcleo imidazolío o piridonio.

Los siguientes cuatro compuestos se obtuvieron con el auxilio de las microondas en condiciones libre de disolvente. Ver el siguiente diagrama de flujo:



**Bromuro de 1-metil-3-tetradecilimidazolío (MIM-C14-Br):** Siguiendo el procedimiento anterior con un tiempo de irradiación se obtuvo un sólido blanco (92%). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.87 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H), 1.23-1.33 (m, 22H), 1.91 (q,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 4.32 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 10.32 (s, 1H) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.2, 22.7, 26.3, 29.1, 29.38, 29.43, 29.5, 29.64, 29.68, 30.4, 31.9, 36.9, 50.2, 121.9, 123.7, 137.5 ppm.



---

**Bromuro de 1-metil-3-octadecilimidazolío (MIM-C18-Br):** Siguiendo el procedimiento anterior se obtuvo un sólido blanco (90%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.23-1.33 (m, 30H), 1.90 (qi, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.91 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.33 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 10.30 (s, 1H) ppm. RMN <sup>13</sup>C (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.1, 22.7, 26.2, 29.1, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 30.4, 32.0, 36.9, 50.2, 121.9, 123.7, 137.6 ppm.

**Bromuro de 1-tetradecilpiridonio (Py-C14-Br):** Se obtuvo un sólido blanco (86%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.80 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.11-1.27 (m, 22H), 1.97 (qi, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.13 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 8.51 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 9.35 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H) ppm. RMN <sup>13</sup>C (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.1, 22.7, 26.1, 29.1, 29.3, 29.4, 29.6 (varios átomos de carbono), 29.7, 65.1, 128.6, 145.0, 145.6.

**Bromuro de 1-octadecilpiridonio (Py-C18-Br):** Se obtuvo un sólido blanco (88%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.21-1.33 (m, 30H), 2.04 (qi, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.97 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.19 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 8.56 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 9.46 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H) ppm. RMN <sup>13</sup>C (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.2, 22.7, 26.1, 29.1, 29.4, 29.6-29.7 (varios átomos de carbono), 29.7, 31.9, 32.0, 62.2, 128.6, 145.2, 145.3.

**TM:** Este producto se encuentra disponible comercialmente (Aldrich).

**Cloruro de Benzalconio, GM:** Se empleó una muestra comercial proveída por la compañía Gremco, SA de CV. Este compuesto se vende para uso como desinfectante y antiséptico.

**Acetato de dimetiloctilbencilamonio (GMOA):** Se obtuvo por intercambio iónico a partir de GM, empleando cantidad equimolares (0.1 mmol) de GM y acetato de amonio disueltos en cloruro de metileno (20 mL). La reacción se mantuvo en agitación por 18 horas a temperatura ambiente y luego se filtró a vacío. El filtrado se evaporó a vacío obteniéndose un líquido viscoso transparente (95%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.22-1.32 (m, 22H), 1.78 (qi, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.16 (s, 3H), 4.74 (s, 2H), 7.43-7.55 (m, 5H) ppm. RMN <sup>13</sup>C (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.2, 22.7, 22.8, 26.3, 29.2,

---

29.3, 29.4, 29.5, 29.6 (varios átomos de carbono), 31.9, 49.8, 63.9, 67.9, 127.5, 129.3, 130.7, 133.1, 175.8 ppm.

**Benzoato de dimetiloctilbencilamonio (GMOB):** Se obtuvo por intercambio iónico a partir de GM, empleando cantidad equimolares (0.5 mol) de GM y benzoato de amonio disueltos en cloruro de metileno (20 mL). La reacción se mantuvo en agitación por 18 horas a temperatura ambiente y luego se filtró a vacío. El filtrado se evaporó a vacío obteniéndose un líquido viscoso transparente (93%). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.88 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.20-1.30 (m, 22H), 1.77 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.18 (s, 3H), 4.84 (s, 2H), 7.29-7.49 (m, 4H), 7.42 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 8.00 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.1, 22.7, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6 (varios átomos de carbono), 31.9, 49.7, 64.0, 67.7, 128.0, 129.1, 129.7, 130.5, 131.6, 133.2, 169.9 ppm.

**Estearato de 1-bencil-3-metilimidazolio (II-2):** En una primera etapa se obtuvo el LI, Cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio por reacción de alquilación del 1-metilimidazol con cloruro de bencilo los que se mezclaron en cantidades equimolar disueltas en tolueno. La mezcla de reacción se calentó a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 horas, se decantó el producto y se lavó con acetato de etilo (2 x 20 mL) y finalmente se secó a vacío. Posteriormente se llevó a cabo el intercambio iónico con estearato de sodio a temperatura ambiente durante 18 horas, obteniéndose el producto como un sólido ceroso blanco (75%). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.87 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.22 (sa, 30H), 3.98 (s, 3H), 5.44 (s, 2H), 7.25-7.40 (m, 7H), 9.66 (s, 1H) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.0, 22.6, 29.7, 29.7 (varios átomos de carbono), 31.9, 36.5, 50.1, 53.3, 53.5, 121.8, 123.7, 129.0, 129.4, 133.2, 137.3, 175.6 ppm.

**Polimerización del hexafluorofosfato de 1-butil-3-vinilimidazolio (PD-2):** Para la preparación de este polímero se sintetizó en una primera etapa el líquido iónico Bromuro de 1-butil-3-vinilimidazolio que se empleó como monómero para la síntesis del polímero.

**Bromuro de 1-butil-3-vinilimidazolio:** Una mezcla de 0.026 mol de 1-vinilimidazol se colocó en un matraz de bola que se puso a enfriar con hielo. Posteriormente se agregaron 0.04 mol de 1-bromobutano y 15 ml de benceno como disolvente. El sistema se adaptó con un agitador magnético y un sistema reflujo en una parilla eléctrica para mantener la temperatura de la reacción a  $60^\circ\text{C}$  durante

---

48 h hasta que se presenten dos fases. La fase superior se eliminó por decantación y el producto que se encuentra en el matraz se lava con aproximadamente 15 ml de éter etílico dos veces y se seca a vacío a 60°C, obteniéndose un líquido viscoso altamente higroscópico (89%). Posteriormente el anión bromuro se intercambió por el anión hexafluorofosfato, empleando cantidad equimolar de KPF<sub>6</sub> respecto al líquido iónico y manteniendo la solución en agitación por 12 horas a TA. El producto se decanta y se seca en estufa a vacío (70°C) por 12 horas (92%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 0.92 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 1.31 (sx, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.82 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.20 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 5.43 (dd, *J* = 6.8, 2.5 Hz, 1H), 5.94 (dd, *J* = 15.3, 2.5 Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 9.45 (s, 1H) ppm. RMN <sup>13</sup>C (75.4 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12.9, 18.6, 30.8, 48.9, 108.6, 119.1, 123.0, 128.6, 135.0 ppm.

La polimerización se promovió por la adición de peróxido de benzoilo que sirvió como iniciador. La reacción se llevó a cabo a 130°C en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 10 horas. Se obtuvo un sólido color café (88%). En el espectro de RMN <sup>1</sup>H en DMSO-*d*<sub>6</sub> se observan señales ensanchadas y la desaparición de las señales correspondiente a los protones enlazados a los átomos de carbono que conformaban la doble ligadura correspondiente del grupo vinilo presente en el monómero. De igual forma el espectro de RMN <sup>13</sup>C no se observan las señales de los carbonos de la doble ligadura lo que indica inequívocamente la formación del polímero. El análisis termogravimétrico mostró una T<sub>g</sub> de 282°C y el análisis por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) indicó un peso molecular promedio en peso de 9.41 x 10<sup>3</sup> g/mol.

**Benzoato de 1,3-dibencilimidazolio (DiPHIM):** Este LI se obtuvo en dos etapas, en la primera se llevó a cabo la reacción entre el imidazol y el cloruro de benzoilo, para ello se disolvió 1 mmol de imidazol en 20 mL de THF y la solución se enfrió en baño de hielo hasta 5°C, luego se añadieron 1.1 mmol de hidruro de sodio y la solución se mantuvo en agitación por 2 horas. Posteriormente se añadieron 2.5 mmol del cloruro de benzoilo y la solución se sometió a reflujo durante 24 horas. La solución se dejó en reposo hasta alcanzar la temperatura ambiente y luego se filtró y se removió el THF se eliminó por evaporación a vacío y el producto se secó en estufa a vacío a 70°C por 12 horas.

En la segunda etapa se llevó a cabo el intercambio iónico del cloruro por el anión benzoato por reacción con benzoato de amonio disuelto en cloruro de metileno (20 mL). La reacción se mantuvo en agitación por 18 horas a TA y luego se filtró. El filtrado se evaporó a vacío obteniéndose un líquido

---

viscoso transparente (93%). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.60 (s, 4H), 7.20-7.70 (m, 16H), 7.93 (s, 1H), 7.97 (s, 1H), 10.55 (s, 1H) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  53.3, 122.2, 128.3, 129.0, 129.3, 129.9, 133.0, 133.3, 169.6 ppm.

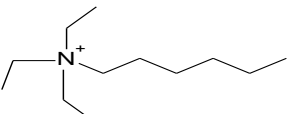
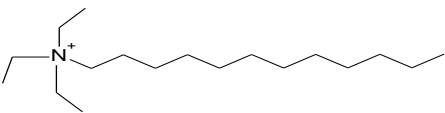
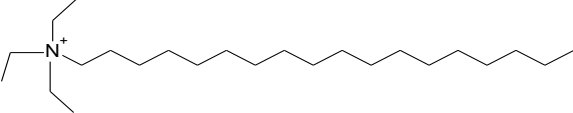
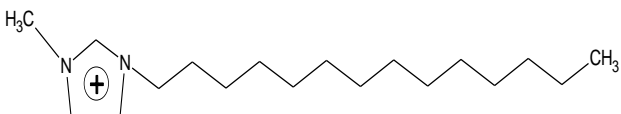
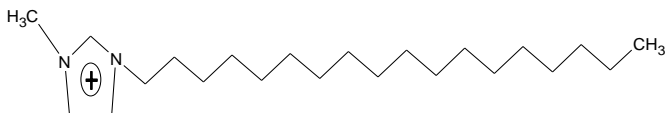
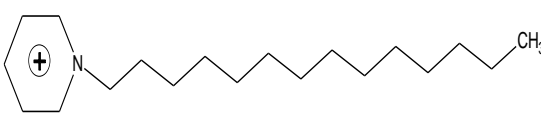
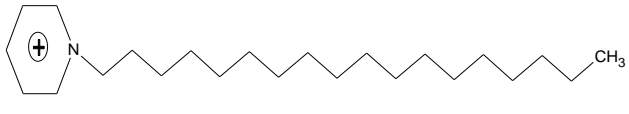
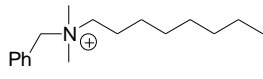
**Acetato de *N*-bencil-*N,N*-dimetiletilamonio (EtDMNBn):** Este LI se obtuvo en dos etapas, en la primera se llevó a cabo la introducción del grupo bencilo por reacción del cloruro de bencilo con la dimetiletilamina, siguiendo el procedimiento general de alquilación de aminas terciarias y en la segunda etapa se llevó a cabo el intercambio iónico del anión cloruro por el anión benzoato, a través de la reacción con una cantidad equimolar de benzoato de amonio (7.2 mmol), obteniéndose el producto en 65% de rendimiento. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  1.38 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H), 2.0 (s, 3H), 2.92 (s, 6H), 3.33 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 4.40 (s, 2H), 7.49 (m, 5H) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  7.9, 20.7, 49.2, 60.1, 67.6, 127.4, 129.4, 131.0, 176.8 ppm.

## CAPÍTULO 3.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Criterios para la selección y síntesis de líquidos iónicos para su aplicación como agentes desemulsificantes.

Tabla 2. Líquidos iónicos sintetizados

Líquido iónico	Catión	Anión
TEA-C6-Br		Br <sup>⊖</sup>
TEA-C12-Br		Br <sup>⊖</sup>
TEA-C18-Br		Br <sup>⊖</sup>
MIM-C14-Br		Br <sup>⊖</sup>
MIM-C18-Br		Br <sup>⊖</sup>
Py-C14-Br		Br <sup>⊖</sup>
Py-C18-Br		Br <sup>⊖</sup>
GMCl		Cl <sup>⊖</sup>

---

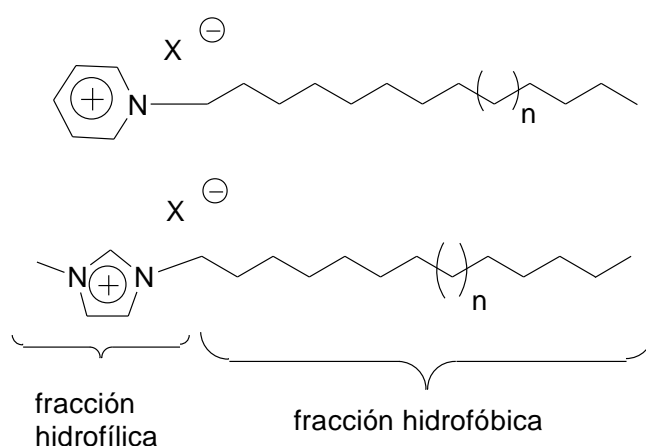
---

El líquido iónico TM no presentamos su estructura debido a que está en proceso la patente.

Como se mencionó con anterioridad las posibles combinaciones de núcleo base del catión (1-6), tipo de sustituyente en las cadenas laterales, es decir R, R', R'', R''', y el tipo de anión pueden generar una familia muy extensa de líquidos iónicos, por lo cual es importante tener ciertos criterios de selección para diseñar los LIs que se sintetizaran para ser evaluados para una aplicación específica.

Una característica de los desemulsificantes en general es que tienen propiedades tensoactivas. Estas propiedades se manifiestan en compuestos que presentan en su estructura una región altamente polar en el caso de los tensoactivos neutros o cargada, en el caso de los tensoactivos iónicos, como es nuestro caso.

Los LIs sintetizados para este estudio presenta largas cadenas alquílicas hidrofóbicas enlazadas a un núcleo cargado positivamente (zona o fracción hidrofílica) lo que le concede propiedades tensoactivas a estos compuestos (Figura 17).



**Figura 17.** Carácter tensoactivo de los líquidos iónicos sintetizados para este estudio.

---

---

### 3.2 Caracterización del crudo

Para estudiar comparativamente el efecto desemulsificante de los LIs sintetizados se estudió el efecto de la desemulsificación sobre diferentes tipos de crudos: uno ligero, uno pesado y uno extrapesado, este último es realmente un reto debido a que por su elevada viscosidad, densidad API y alto contenido de asfaltenos forma emulsiones sumamente estables y por tanto difíciles de romper.

Estas muestras fueron caracterizadas exhaustivamente mediante pruebas fisicoquímicas, cuyos resultados se resumen en la Tabla 3. Estos análisis se llevaron a cabo en el departamento analítico del IMP siguiendo las metodologías ASTM descritas en la metodología

**Tabla 3.** Caracterización fisicoquímica de la muestra de crudo.

Análisis realizados	Crudo ligero	Crudo pesado	Crudo extrapesado
°API	29.59	21.27	15.88
Contenido de sal (lb/1000 bls)	51.00	240.00	1263
Contenido de parafinas (%)	3.02	3.83	3.66
Contenido de agua	0.80	1.80	6.80
Azufre total (%)	1.94	3.40	4.00
Masa Molecular crioscópica (g/mol)	240.8	314.8	412.4
Temp. Escurrecimiento (°C)	- 16.5	- 25.5	- 18.0
Saturados (%)	38.4	26.5	10.5
Aromáticos (%)	14.6	14.7	11.8
Resinas (%)	41.4	47.6	63.38
Asfaltenos (%)	5.5	11.1	14.4

---

---

### 3.3 Evaluación de los líquidos iónicos sintetizados como desemulsionantes de crudos

Se llevó a cabo la evaluación de los líquidos iónicos que se sintetizaron y purificaron previamente, como agentes desemulsificantes de crudos pesados y extrapesados, mediante la prueba de botella que se describió en la Parte Experimental.

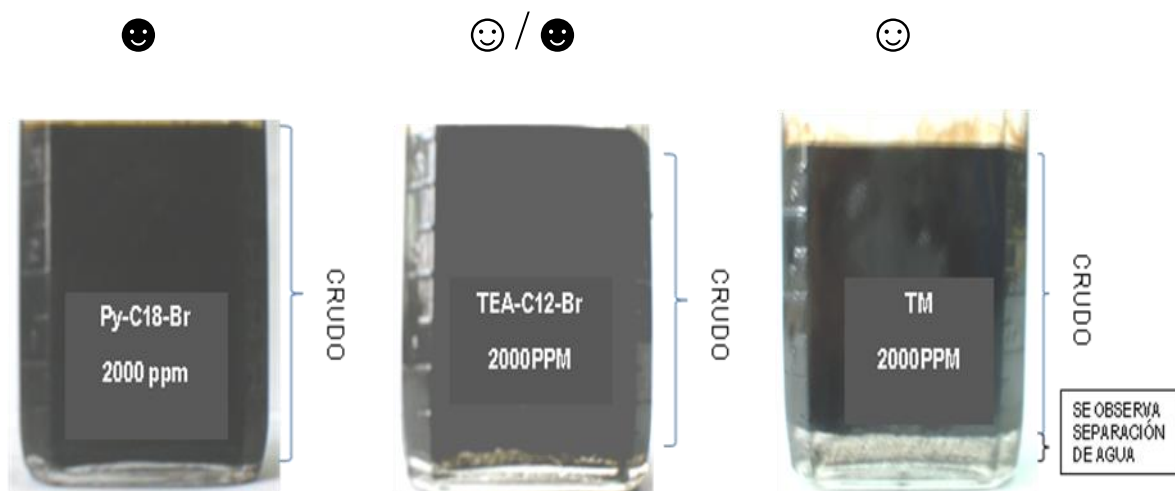
Los LIs se evaluaron comparativamente empleando las mismas condiciones de experimentación ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ , tiempo 10 h y concentración 2000 ppm de principio activo disuelto en xileno). En este estudio se identificaron dos prototipos capaces de actuar como agentes desemulsificantes del crudo extrapesado, que es el tipo de crudo que realmente motivó el presente estudio. Estos dos líquidos se identificaron como GM y TM. El resto de los LIs evaluados no mostró una buena eficiencia para la desemulsificación como se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Evaluación del efecto desemulsificante de algunos líquidos iónicos (2000 ppm).

Líquido iónico	Crudo ligero	Crudo pesado	Crudo extrapesado
TEA-C6-Br	☺	☹	☹
TEA-C12-Br	☺	☺/☹	☹
TEA-C18-Br	☺	☹	☹
MIM-C14-Br	☺	☺/☹	☹
MIM-C18-Br	☺	☹	☹
Py-C14 Br	☺	☺/☹	☹
Py-C18 Br	☺	☹	☹
GM	☺	☺	☺
TM	☺	☺	☺

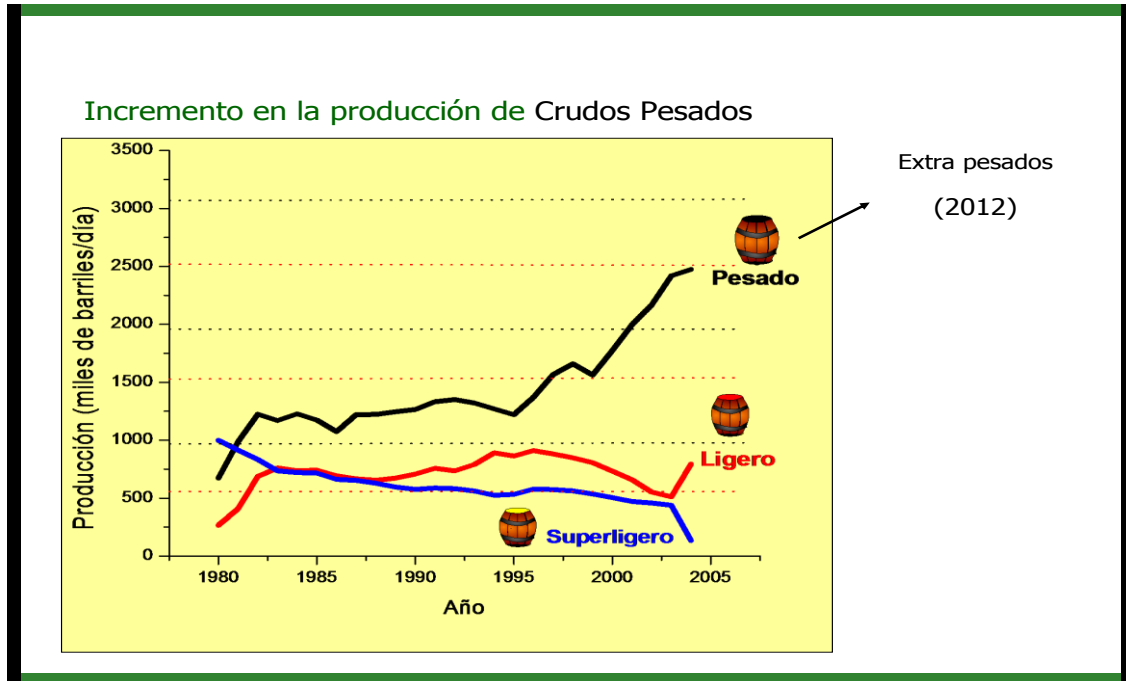


La simbología que se observa en la Tabla 3, tiene el siguiente significado, ☺: Se observa separación de fases. ☺/☹: Se observa separación no definida de fases. ☹: No se observa separación definida de fases. Una muestra visual del significado de esta simbología se presenta en la Figura 18.



**Figura 18.** Fotografías de los resultados de las pruebas de desemulsificación.

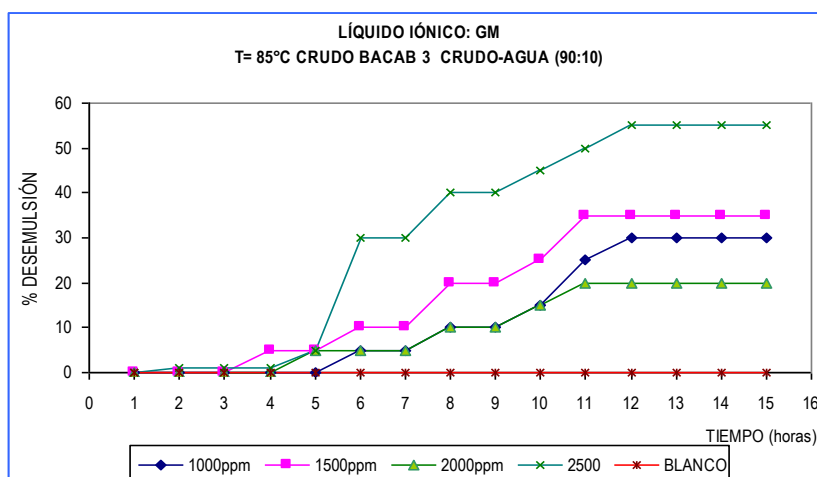
Como puede observarse en la Tabla 3, todos los LIs sintetizados lograron desemulsificar los crudos ligeros. Lógicamente estos crudos se desemulsifican más fácilmente debido a que tiene una elevada gravedad API y un bajo contenido de asfaltenos y otras macromoléculas por lo cual las emulsiones que forman son menos estables y se rompen con menor dificultad. Lamentablemente los crudos con estas características (ligeros y superligeros) son cada vez más escasos en nuestro país, y en general a nivel mundial, debido a que las reservas de crudos ligeros prácticamente se han agotado (Figura 19).



**Figura 19.** Niveles de producción de crudos mexicanos según su gravedad API.

Sólo dos LIs mostraron una buena eficiencia para la desemulsificación de los crudos pesados y extrapesados, estos fueron los LIs denominados como GM y TM, los que se seleccionaron para continuar las evaluaciones a diferentes concentraciones en el crudo extrapesado, con el objetivo de definir las condiciones óptimas para llevar a cabo la desemulsificación de este tipo de crudos, que finalmente son los crudos de mayor interés por la abundancia actual y por la complejidad que significa su desemulsificación.

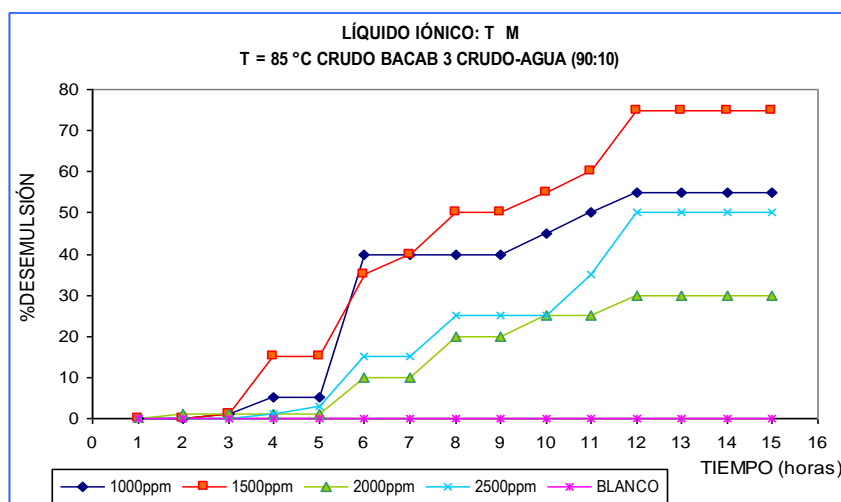
En la Figura 20 se muestran los resultados de la desemulsificación con el líquido GM a diferentes concentraciones. La prueba se realizó a 85°C emulsionando el crudo Bacab 3 con un 10% de agua.



**Figura 20.** Evaluación de líquido iónico GM a diferentes concentraciones.

Como se observa en la Figura 20, el líquido GM produce los mejores resultados como desemulsificante a una concentración de 2500 ppm. Se logró una desemulsificación del 55% luego de 10 horas de contacto con el crudo con 10% de agua.

En la Figura 21 se muestran los resultados de la desemulsificación con el líquido TM, que resultó ser el mejor prototipo de líquido iónico.

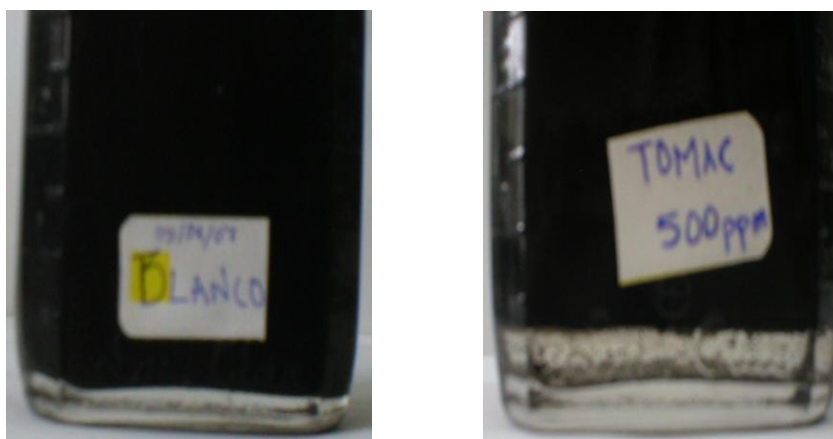


**Figura 21.** Evaluación de líquido iónico TM a diferentes concentraciones.

---

Como se observa en la Figura 21, el líquido TM logra un desempeño máximo (muy cercano al 80% de remoción de agua) a partir de la 12 horas de contacto con el crudo a 85°C.

En la Figura 22 se muestran las fotografías del blanco (crudo Bacab 3) y del crudo con la adición del TM (500 ppm) después de 12 horas de prueba.



**Figura 22.** Fotos de las botellas del crudo antes y después de la desemulsificación con TM.

Las fotografías que se muestran en la Figura 18 evidencian una separación de agua muy eficiente por parte del LI TM. Nótese que el agua se separa formando una capa bien definida respecto al crudo y sin presentar gotas de crudos dispersas en esta, lo cual facilita su remoción a nivel industrial sin pérdidas considerables de crudo.

Por su parte la prueba de salinometría del crudo desemulsificado mostró una remoción de las sales del 98%. Estas sales que se encontraban formando parte del crudo, se separan disueltas en la fase acuosa en el proceso de desemulsificación y esto favorece el procesamiento industrial del crudo, debido a que las sales ocasionan grandes problemas de corrosión en tuberías y equipos de producción, es por ello que las sales deben separarse de los crudos en las desaladoras antes de pasar a las torres de destilación.

El LI TM es mejor para desemulsificación de crudo bacab 3.

---

### 3.4 Pruebas de desemulsificación con el auxilio de las microondas

Con el objetivo de generar condiciones semejantes en temperatura y presión a las de yacimiento el crudo y el crudo conteniendo 1500 ppm del líquido iónico TM se sometieron a la irradiación por microondas en un sistema cerrado (tubo sellado) en un horno de microondas para uso de laboratorio marca Discover de la compañía CEM, en el cual puede trabajarse bajo presurización. El equipo se muestra en la Figura 23.



**Figura 23.** Horno de microondas monomodal Discovery de CEM Corp.

Luego de 20 minutos de irradiación con el uso de la microondas en sistema cerrado conteniendo el líquido TM (1500 ppm) a una temperatura máxima de 120°C se observó una separación del 70% del agua del crudo, en contraste con el blanco, en el cual no se observó separación del agua. Esto es un indicativo de que el proceso de desemulsificación se favorezca al adicionar el desemulsificante a fondo de pozo, en el cual hay condiciones de presión y temperatura semejantes a las que se establecieron con el equipo de microondas.

Por último se llevo a cabo un experimento de desemulsificación en el cual se mezclaron 500 ppm del líquido iónico TM con 500 ppm de un polímero de bloques de tipo óxido de etileno/óxido de propileno (OE/OP), sintetizado en el IMP denominado como IMP-CBf6.<sup>65</sup> Este polímero tiene la

---

---

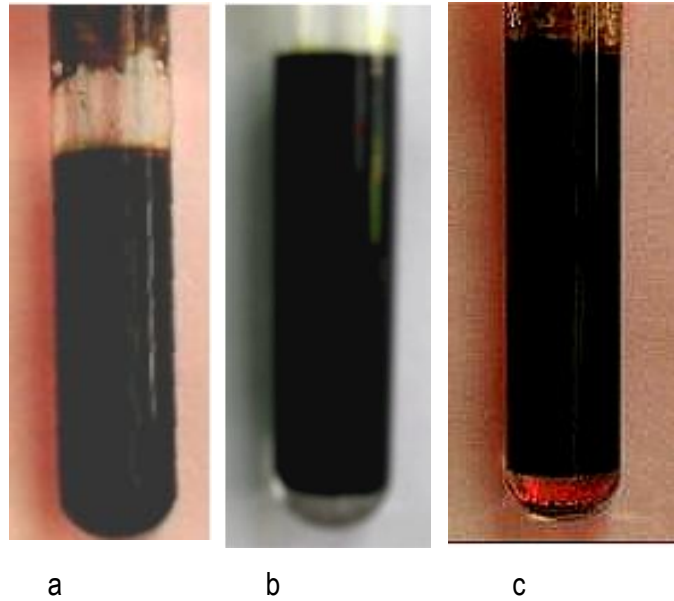
particularidad de que se sintetizó con un peso molecular en peso promedio muy semejante al del crudo Bacab y se funcionalizó en los grupos hidroxilos extremos para mejorar la compatibilidad con los crudos pesados de esta región y su eficiencia de desemulsificación respecto a otras formulaciones comerciales a base de polímeros de OE/OP.

Como resultado de este experimento se observó un efecto sinérgico entre el líquido iónico TM y el polímero (IMP-CBf6), es decir esta mezcla mejora el porcentaje de remoción de agua, la velocidad de desemulsificación y la clarificación del agua que se separa respecto a los resultados de cada componente de manera independiente como se muestra en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Porcentaje de remoción de agua del polímero IMP-CBf6 a diferentes concentraciones y su mezcla con el líquido iónico TM.

<b>Desemulsificante empleado</b>	<b>Remoción de agua (%)</b>
Blanco	--
Líquido iónico TM (500 ppm)	0
Líquido iónico TM (1500 ppm)	70
Polímero IMP-CBf6 (500 ppm)	75
Polímero IMP-CBf6 (800 ppm)	76
Mezcla IMP-CBf6/líquido iónico TM (500:500 ppm)	96

Con estos experimentos no sólo se encontraron las condiciones para llevar a cabo la desemulsificación de manera rápida y eficiente, sino además fue posible reducir considerablemente el contenido de sal, de 1263 lb/mil barriles a 50 lb/mil barriles y el contenido de agua se redujo de 6.8% en volumen a 0.3% en volumen, en sólo 20 minutos de irradiación (Figura 24).



**Figura 24.** Resultados de la desemulsificación de un crudo extrapesado por irradiación en microondas. (a): crudo sin aditivo, (b): crudo con polímero IMP-CBf6 (800 ppm), (c) crudo con mezcla del polímero IMP-CBf6 y el líquido iónico TM (500:500 ppm)

Los resultados obtenidos con el auxilio de las microondas, no son sorprendentes, debido a que como se discutió en los antecedentes, es conocido que las microondas aceleran y hacen más eficiente el proceso de desemulsificación debido a la conjunción de dos fenómenos:

- La reducción considerable de la viscosidad del crudo en la medida en que se incrementa la temperatura de la muestra.
- Las microondas inducen la rotación molecular con lo cual se neutraliza el potencial Zeta de la emulsión con lo cual se favorece el colapso de la misma.

---

---

### 3.5 Criterios para la selección de los LIs a evaluar como reductores de viscosidad del crudo.

En el caso de los LIs para su aplicación como reductores de viscosidad, se diseñaron los compuestos partiendo de la siguiente hipótesis:

Las propiedades físicas de los crudos pesados y extrapesados, por ejemplo la densidad y la viscosidad, están determinadas por la fracción más compleja, es decir los asfaltenos, una fracción más pesada, más aromática y más polar. Estos compuestos se clasifican de acuerdo a su solubilidad, por ejemplo, los que son insolubles en *n*-heptano pero son solubles en tolueno y disulfuro de carbono. Durante el proceso de extracción, las condiciones variables de temperatura y presión provocan la segregación de esta fase en forma de agregados sólidos y estables, con los consiguientes problemas técnicos asociados, tales como el taponamiento de líneas de conducción, etc.

Los asfaltenos presentan una gran tendencia a asociarse entre sí, debido a la polaridad de los núcleos, lo que provoca la formación de "paquetes moleculares" mediante enlaces " $\pi$ " y fuerzas del tipo Van der Waals (dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de corto alcance tipo London, puentes de hidrógeno, etc.)<sup>28</sup> con características similares a las micelas,<sup>29</sup> formando arreglos moleculares a concentraciones críticas alrededor de 0.05 % (peso). Esto provoca la problemática de manejo de los fluidos viscosos y por ello surge la necesidad de tener procedimientos prácticos para controlar los efectos del depósito de la fracción asfáltica a lo largo de la cadena de extracción-manejo-transporte-procesamiento.

En este contexto se proponen tres líneas de investigación: (1). disolución de la fase asfáltica para disminuir la viscosidad del fluido, (2). transformación de compuestos pesados a unidades de menor peso molecular, (3). Control del equilibrio de fases para evitar el depósito de asfaltenos.



---

Debido al carácter iónico y propiedades disolventes de los LIs, la presencia de estos puede ejercer una acción perturbadora en un medio en que se presentan empaquetamientos asfálticos bien organizados. La presencia de un LI en estas condiciones podría propiciar una desestabilización de las interacciones electrostáticas (interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , puentes de hidrógeno y las interacciones dipolo-dipolo), con lo cual se evita la formación de agregados polares que no pueden disolverse en el crudo, jugando un papel semejante al de las resinas.

Por otra parte los LIs pueden catalizar el proceso de acuatermólisis que en el caso de los asfaltenos se traduce en la rupturas de enlaces covalente tipo sulfuros, éteres y alifáticos en presencia de agua en condiciones subcríticas que se generan un las condiciones de pozos (elevada temperatura y presión).

De acuerdo con este criterio, en principio cualquier LI pudiera resultar un buen reductor de viscosidad, sin embargo, los requerimientos económicos para posibles aplicaciones industriales de estos compuestos nos inclinaron a desarrollar compuestos de "bajo costo", tomando en consideración que los LIs son relativamente caros. Por ello se evaluó una amina cuaternaria comercial que se utiliza comúnmente como desinfectante y antiséptico y cuya estructura corresponde al cloruro de dimetilbenciloctilamonio (GM) y que comercialmente se conoce como cloruro de benzalconio. Este compuesto se evaluó como agente desemulsificante. Esta amina y sirvió de base para la preparación los derivados con anión benzoato (GMOB) y acetato (GMOA) obtenidos por intercambio iónico a partir del GMCl.

El buen desempeño para los derivados con anión carboxilato, motivó a la preparación de otros LIs con el mismo anión (ver Tabla 6). De igual forma los resultados obtenidos con aminas cuaternarias motivaron a sintetizar y evaluar una sal de amonio derivada de la *N,N*-dimetiletilamina.

La presencia de un anillo aromático conjugado al átomo de nitrógeno amónico, en el derivado GMOA que mostró un buen desempeño como reductor de viscosidad, nos sugirió la preparación de otros LIs conteniendo el grupo bencilo. También se evaluó un polilíquido iónico, obtenido por

---

---

polimerización del cloruro de 1-butil-3-vinilimidazolio, para estudiar el efecto de un líquido iónico con peso molecular semejante al de las macromoléculas presentes en el crudo.

### 3.6 Caracterización del crudo Ku-Maloob- Zaap

En esta evaluación se empleó un crudo de la reserva petrolera del Sureste de la república conocida como crudo Ku-Maloob-Zaap. Este es un crudo de muy alta viscosidad (baja gravedad API) y ello ha incidido en que la productividad de estos pozos haya mermado en los últimos años y que con frecuencia se presenten problemas de taponamientos de tuberías. Las propiedades físicas de este crudo se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Caracterización del Crudo Bacab.

°API	15.8
Contenido de sal	5.0 lb/1000 bls
Contenido de parafinas	4.03 %
Contenido de agua	< 0.05 %
Agua y sedimento	0.05%
Temperatura de escurrimiento	-6°C
Saturados	19.64 %
Aromáticos	40.96 %
Resinas	15.97 %
Asfaltenos	23.43 %

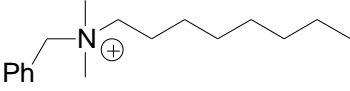
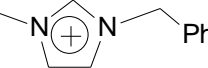
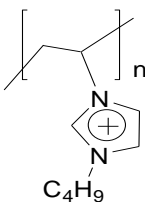
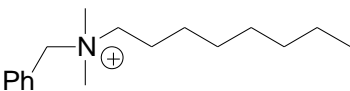
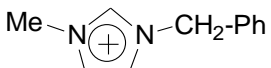

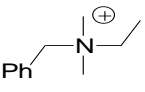
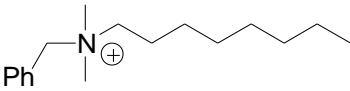
### 3.7 Evaluación de los LIs sintetizados como reductores de la viscosidad del crudo

Los LIs sintetizados en este estudio fueron evaluados a una concentración de 1000 ppm. A modo de visualizar porcentualmente el efecto de estos aditivos en la Tabla 7 se muestran los valores del grado de reducción porcentual de la viscosidad (DVR) a una temperatura de 20°C, determinados según la siguiente ecuación:

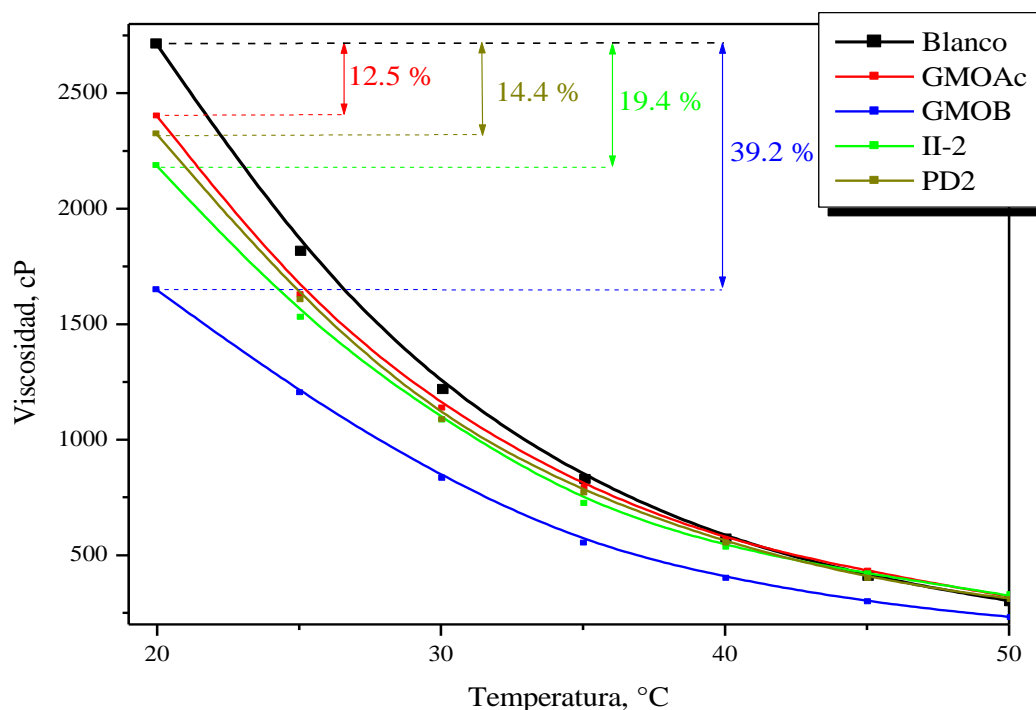
$$\text{DVR \%} = (\eta_r - \eta_a) \cdot 100 / \eta_r$$

Donde  $\eta_r$  es la viscosidad de la referencia o blanco (crudo sin aditivo) y  $\eta_a$  es la viscosidad del crudo con aditivo.

**Tabla 7.** DVR a 20°C para los cuatro líquidos iónicos mostrados en la Figura 25.

Líquido iónico	Catión	Anión	DVR (%)
GMOB		PhCOO <sup>⊖</sup>	39.2
II-2		C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO <sup>⊖</sup>	19.4
PD-2		PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	14.4
GMOA		CH <sub>3</sub> COO <sup>⊖</sup>	11.5
BnIMEst		C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO <sup>⊖</sup>	10.6
DiPhIM		CH <sub>3</sub> COO <sup>⊖</sup>	5.4
EtDMNBn		CH <sub>3</sub> COO <sup>⊖</sup>	5.3
GMCl		Cl <sup>⊖</sup>	3.1

En la Figura 25 se muestran los resultados del estudio reológico entre 20 y 50°C, a una velocidad de corte de 20 s<sup>-1</sup>, para los cuatro líquidos iónicos que mostraron mejor desempeño en la reducción de la viscosidad del crudo.



**Figura 25.** Efecto de los LIs sobre la viscosidad del crudo entre 20 y 50°C.

Lógicamente en la medida en que se incrementa la temperatura se observa una reducción drástica de la viscosidad. En todos los casos el crudo muestra un comportamiento no Newtoniano a la velocidad de corte empleada (20 s<sup>-1</sup>).

Como se observa en la Figura 25, estos cuatro líquidos iónicos son capaces de reducir la viscosidad del crudo en todo el rango de temperaturas evaluado. De estos resultados se puede concluir que el GMOB es el líquido iónico que muestra un mejor desempeño en la reducción de viscosidad del crudo. Además, dado que este LI proviene de un precursor comercial disponible comercialmente para otras aplicaciones, resulta un producto de fácil disponibilidad y relativamente bajo costo con potenciales propiedades para una aplicación industrial.<sup>66</sup>

---

---

## CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron y caracterizaron 17 líquidos iónicos.
2. Nueve de los LIs sintetizados se evaluaron como agentes desemulsificantes de crudos ligeros pesados y extrapesados mexicanos empleando la prueba de botellas.
3. El LI TM resultó el de mejor desempeño como desemulsificante al lograr una remoción de agua muy cercana al 80% de remoción a partir de las 12 horas de contacto con el crudo a 85 ° C.
4. El líquido iónico TM mostró un efecto sinérgico con un producto polimérico de tipo OE/OP desarrollado en el IMP. Esta mezcla resulta una formulación idónea para una aplicación industrial.
5. El uso de las microondas aceleró de manera eficiente el proceso de desemulsificación. La mezcla compuesta por 500 ppm del LI TM y 500 ppm del polímero de OE/OP, logró una desemulsificación casi cuantitativa del agua (96%) en sólo 20 minutos de irradiación.
6. Se evaluaron 8 de los LIs sintetizados como reductores de viscosidad de un crudo pesado mexicano. Las pruebas reológicas a una velocidad de corte de 20 s<sup>-1</sup> mostraron que el LI GLOB es capaz de reducir la viscosidad del crudo en un 39% a 20°C, resultando el mejor prototipo para una aplicación industrial.
7. Los Líquidos Iónicos conducen a una tecnología viable para el mejoramiento y recuperación de aceite pesado.

---

---

## REFERENCIAS

1. British Petroleum, (2005), <http://www.bp.com/genericsection.do?categoryId=92&content-tld=7005893>
2. Paris F. M., *Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos*, Ediciones Astro Data, Segunda Edición, Venezuela, 2001.
3. PEMEX. *El Petróleo*, Edición conmemorativa, México, D.F., 1988.
4. Speight, J. G. (1991). *Chemical and Technology of Petroleum*. Marcel Dekker, New York.
5. Auflem, I. H. (2002). *Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability*. Norwegian University of Science and Technology. Doktor Ingeniør Thesis.
6. Xia, L.; Lu, Sh.; Cao, G. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 271, 504.
7. Gafonova, O. V. (2000) Tesis de Maestría: *Role of Asphaltenes and Resines in the Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsion*. The University of Calgary.
8. León, O.; Contreras, E.; Rogel, E.; Dambakli, G.; Espidel, J.; Acevedo, S. *Energy & Fuel* **2001**, 15, 1028.
9. Speight G. J., *Extra heavy oil: recovery and upgrading*, IMP, 14 – 16 Febrero, 2005.
10. SENER, [http://www.energia.gob.mx/wb2/Sener/Sene\\_604\\_que\\_son\\_los\\_hidroca.2005](http://www.energia.gob.mx/wb2/Sener/Sene_604_que_son_los_hidroca.2005).
11. Schramm, L. L. Petroleum Emulsion. en: *Emulsion Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemical Society, Washington DC. 1992, p. 1-45, 231
12. Kim, Y. H.; Wasan, D. T.; Breen, P. J. *Colloids and Surf. A.* **1995**, 95, 235.
13. a) Eley, D. D.; Hey, M. J.; Symonds, J. D. *Colloids and Surface* **1988**, 32, 87. b) Kilpatrick, P. K.; Spiecker, P. M. Asphaltene Eulsion en: *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Sjoblom, J. (Ed.) Marcel Dekker, New York, 2001, p. 707.
14. Kokal, S. Society of Petroleum Engineering Paper 77497, 2005.
15. Yarranton, H. W.; Hussein, H.; Masliyah, J. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 228, 52.
16. Kokai, S. L. Crude Oil Emulsion. *Petroleum Engineering Handbook*, SPE, Richardson, TX, 2005.
17. Jones, T. J.; Neustadter, E. L.; Wittingham, K. P. *J. Cdn. Pet. Tech.* **1998**, 100.

- 
18. a) Kilpatrick, P. "Surface/Colloid Chemistry of Emulsions", [www.chem.ncsu.edu/kilpatrick](http://www.chem.ncsu.edu/kilpatrick). b) Yarranton, H. "Asphaltenes and Emulsion Stability", [www.eng.ucalgary.ca/research/chem/Chem\\_Yarranton.htm](http://www.eng.ucalgary.ca/research/chem/Chem_Yarranton.htm).
  19. Grace, R. Commercial Emulsion Breaking. En: Scharram, L. L. *Emulsion Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemical Society, Washington DC. 1992, p. 313-338.
  20. a) Bhardwaj, A.; Hartland, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 1271. b) Breen, P. Adsorption Kinetic of Demulsifiers to an Expanded Oil/Water Interface. En: *Surface Absorption and Surface Solubilization*. Sharman, R. (Ed.) American Chemical Society, Washington DC, 1995.
  21. Langevin, D.; Poteau, S.; Hénaut, I.; Argillier, J. F. Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation. *Oil & Gas Sci. Tech. – Rev. IFP* **2004**, 5, 511-521.
  22. SCIENCE/TECHNOLOGY, May 15,2000,Vol 78, No 20, CENEAR 78, 20 pp.37-50, ISSN 0009-2347, (A North Atlantic Treaty Organization (NATO) advanced research workshop, "Green Industrial Applications of Ionic Liquids," held in Heraklion, Crete.
  23. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3773.
  24. Bonn, J.A.; Levinsky, J. A.; Wilkes, J. S. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480.
  25. Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1715.
  26. Wasserscheid, P.; Keim, W. (Eds.) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, Cap. 2, p. 7-40.
  27. a) Forsyth, S. A.; Pringle, J.; MacFarlane, D. R. *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 113. b) MacFarlane, D. R.; Seddon, K. R. *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 3.
  28. Rogers, R. D.; Seddon, K. R (Eds.) *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities: Transformations and Processes* (ACS Symposium Series), Boston, 2005.
  29. a) Rogers, R. D.; Seddon, K. R (Eds.) *Ionic Liquids: Industrial Applications of Green Chemistry*. ACS, Washington, DC, 2002. b) Roger, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S (Eds.). *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. (NATO Science Series), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2002.
  30. Zhao, H.; Malhotra, S. V. *Aldrichimica Acta* **2002**, 35, 75.
  31. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965.

- 
32. Shara, M.; Seddon, K.; Maggel, D. *Chem.Phys.* **2006**, *8*, 642.
  33. Matsumoto, H.; Kageyama, Y. *Chem. Commun.* **2002**, *10*, 1726.
  34. Seddom, K. R; A. Stark, M. J. Torres; "Viscosiy and density of 1-alkyl-3-Methylimidazoleum Ionic Liquids". *ACS Symp.Ser.*, **2001**, *10*, 1789.
  35. Brennecke, J.; Maggin, E.. *AIChE J.* **2001**, *47*, 2384.
  36. Seddon, K. R.; Strark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
  37. Bohôte, P.; Dias, A. P.; Armand, M.; Papageorgiou, N.; Kalyana-Sundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
  38. Hovath, I. T. ; Anastas, P. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2169.
  39. Parvulescu, V. I.; Hardaxcre, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615.
  40. Zhao, D. Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. *Catal. Today* **2002**, *74*, 157.
  41. Paulo, A. Z.; Dullins, E. L.; Einloft, S.; Souza, J. *Polyhedron.* **1996**, *15*, 1217.
  42. Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; *Chemtech.* **1995**, 26.
  43. Chauvin, Y.; Mussman, L.; Olivier, H. *Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698.
  44. Zhen, Yuan, M.; Zhao, Y. F.; *Progress in Chemistry* **2008**, *20*, 212.
  45. Erbedinger, M.; Mesiano, A.J.; Rusell, A. *J. Biotechnol. Prog.* **2000**, *16*, 133.
  46. Rogers, R. D.; Seddon, K. R (Eds.) *Ionic Liquids as Green Solvent: Progress and Prospects.* ACS, Boston, 2003, Cap. 21, pág. 260-270.
  47. Fadeev, A. G.; Meagher, M. M. *Chem. Commun.* **2001**, 295.
  48. Hussey, C. L.; Scheffer, T.B., Wilkes, J S, Fanning, A. A. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1389.
  49. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206.
  50. Tiyapiboonchaiya, C.; Mac Farlane, D. R.; Sun, J.; Forsyth, M. *Chem. Phys.* **2002**, 203.
  51. Ver: <http://www.merck.de/>
  52. Vasudevan, V.; Namboodiri, V. V.; Varma, R. S. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3160.
  53. Martínez-Palou, R. *J. Mex. Chem. Soc.* **2007**, *51*, 252.
  54. a) Martínez-Palou, R. *Mol. Diversity* **2006**, *10*, 435. b) Kappe, C. O.; Dallinger, D. *Nature Rev. Drug. Discov.* **2006**, *5*, 51. c) Kappe, C. O. *Chimia* **2006**, *60*, 308-312. d) Glasnov, T. N.; Kappe, C. O. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 395. e) Matloobi, M.; Kappe, C. O. *Chim. Oggi* **2007**, *25*, 26. f) Dallinger, D.; Kappe, C. O. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2563.



- 
55. von Hippel, A. R. *Dielectric Materials and Applications*, MIT Press, Cambridge, MA, USA, **1954**.
56. Collins, R. E. *Field Theory and Guided Waves*, 2<sup>nd</sup> Ed., IEEE press, Piscataway, NJ, **1991**.
57. Steiner, U. E.; Ulrich, T. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 51.
58. Janney, M. A.; Kimrey, H. D. *Ceram. Trans.* **1988**, 2, 219.
59. Link, G.; Ivanov, V.; Parandin, S.; Khrustov, V.; Böhme, R.; Muller, G. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 430, 157.
60. Schumacher, G.; Thumm, M.; Weisenburger, A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 430, 157.
61. Meek, T.T.; Blake, R. D.; Petrovic, J. J. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1987**, 8, 861.
62. Bykov, Y. V.; Ereemeev, A. G.; Holoptsev, V. V.; Odemer, C.; Rachkovskii, A. I.; Kleissl, H. J. R. *Ceram. Trans.* **1997**, 80, 321.
63. a) Martínez-Palou, R. *Química en Microondas*, CEM Publishing, Matthews, NC, 2006. b) Lidstöm, P. and Tierney, J.P. (Eds.) *Microwave-Assisted Organic Synthesis*, Blackwell Scientific, 2005. c) Kappe, C. O. and Stadler, A. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. d) Loupy, A. (Ed.) [\*Microwaves in Organic Synthesis\*](#), Wiley-VCH, Weinheim, 2002 (1era Ed.) y 2006 (2da Ed.). e) Hayes, B. L. [\*Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light\*](#), CEM Publishing, Matthews, NC, 2002.
64. a) Xia, L. X.; Lu, S. W.; Cao, G. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 271, 504. b) Xia, L. X.; Lu, S. W.; Cao, G. Y. *Chem. Eng. Commun.* **2004**, 191, 1053. c) Xia, L. X.; Lu, S. W.; Cao, G. Y. *Sep. Sci. Tech.* **2003**, 38, 4079. d) Chan, C. C.; Chen, Y. C. *Sep. Sci. Tech.* **2002**, 37, 3407. e) Rajakovich, V.; Skala, D. *Sep. Sci. Tech.* **2006**, 49, 192. g) Kong, L. Z.; Zhang, Q. K.; Zhao, S. L.; Li, P.; Zhuang, L. H. *Petroleum Sci. Tech.* **2006**, 24, 769.
65. a) US Pat. 6086830. Radiofrequency microwave energy applicator apparatus to break oil and water emulsion, 2000. b) US Pat. 6077400. Radio frequency microwave energy method to break oil and water emulsions, 2000.
66. IMP. Departamento analítico para la caracterización de crudo.
67. Patente mexicana solicitada por el IMP en trámite.