



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA  
DE MEXICO**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

“Estudio físico-químico de las interacciones  
polímero/agua/petróleo en el proceso de  
deshidratado de aceites crudos mexicanos”

**T E S I S**

PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

INGENIERIA QUIMICA – ÁREA MATERIALES

**PRESENTA:**

**ARNULFO HERNÁNDEZ GARCÍA**

**TUTOR:**

**Dr. FLAVIO SALVADOR VÁZQUEZ MORENO**

MÉXICO, D.F. JUNIO 2011





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.

---

## JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Gracia Fadrique Jesús

Secretario: Dr. Roquero Tejeda Pedro

Vocal: Dra. Castro Sotelo Laura Verónica

1er. Suplente: Dr. López Serrano Ramos Francisco

2do. Suplente: Doctor Cruz Gómez Modesto Javier

Los estudios de maestría se realizaron en la *UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO* (UNAM), en la FACULTAD DE QUIMICA. El trabajo experimental se realizó en las instalaciones del *INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO* (IMP) y con los fondos económicos de este.

TUTOR

---

**Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno**  
Investigador del Programa en Ingeniería Molecular  
Instituto Mexicano del Petróleo

---

---

## Agradecimientos

Este proyecto de investigación fue realizado en el *Instituto Mexicano del Petróleo*. Ninguna información confidencial fue vertida en él. Agradezco al IMP las facilidades otorgadas.

A lo largo de este trabajo recibí muy diversos apoyos del *Conacyt*, el *Comecyt* y la *UNAM*, quisiera hacer patente a tan nobles instituciones mi profundo reconocimiento.

Quisiera agradecer primeramente a mi director de tesis, el *Dr. Flavio S. Vázquez Moreno*, su apoyo y guía durante el complejo proceso de investigación para desarrollar nuevos materiales y técnicas para enfrentar el reto de deshidratar petróleos pesados mexicanos.

Quisiera también extender mi reconocimiento a las *Dras. Christine Dalmazzone* y *Christine Noïk*, del Instituto Francés del Petróleo, por sus comentarios alentadores y útiles sugerencias para implementar la técnica de termogravimetría. Es particularmente halagador haber recibido tales observaciones de las dos investigadoras, que a mi juicio, son las mayores expertas a nivel mundial en el campo del deshidratado de aceites crudos. También, en el mismo sentido, agradezco las sugerencias para caracterizar materiales poliméricos que me hizo llegar el *Dr. Stéphane Carlotti* del LCPO de Burdeos. El carácter sencillo y la gran inteligencia de este investigador siempre serán para mí una fuente de inspiración.

Otra persona sin cuyo incesante apoyo esta tesis no habría alcanzado sus objetivos es la *Dra. Laura Verónica Castro Sotelo*, investigadora del Instituto Politécnico Nacional. Su orientación en la síntesis y caracterización de líquidos iónicos es realmente invaluable. También agradezco profundamente los útiles consejos del *Dr. Eugenio A. Flores Oropeza*, del programa de ingeniería molecular del IMP.

Finalmente (*last but no least*), quisiera reconocer el apoyo y las sugerencias del *Dr. Gabriel Cendejas Santana*, Gerente de Investigación de la empresa Apolo.

---

# Introducción

## Planteamiento del problema

El consumo de hidrocarburos a nivel mundial es cada día más indispensable, ya que de él dependen los derivados del petróleo, los cuales son utilizados mayormente como combustibles. Actualmente la industria petrolera enfrenta complicaciones debido a la alta demanda y a la escases de las reservas del crudo ligero, siendo necesario la implementación de métodos más complejos para su extracción y procesamiento derivando problemas aún mayores dada la formación de emulsiones más estables. A consecuencia de este problema la extracción y desalado del petróleo se vuelve muy difícil por la alta estabilidad de las emulsiones en el aceite. Considerando este problema el Instituto Mexicano del Petróleo en el área de ingeniería molecular ha dedicado parte de su investigación a la implementación de nuevos copolímeros bifuncionalizados y líquidos iónicos que han demostrado ser eficientes para la deshidratación y desalación de petróleos pesados, superpesados y extra-pesados, los cuales constituyen un reto para la industria.

Siendo de mayor interés para este trabajo los petróleo crudos pesados, ya que por su elevada viscosidad, densidad API y su alto contenido de asfáltenos, forma emulsiones sumamente estables y en fundamento a sus características fisicoquímicas, se ha observado que la inyección de copolímeros bifuncionalizados y/o líquidos iónicos desestabiliza las emulsiones y mejora la coalescencia entre las gotas.



---

## Objetivos

- Implementar nuevos métodos físicos de caracterización físico-química de emulsiones agua/aceite con el fin de deshidratar petróleos pesados.
- Sintetizar una serie de nuevos compuestos copoliméricos en bloques de diferentes masas moleculares y bifuncionalizados, con potencial para desestabilizar emulsiones agua/aceite en petróleos mexicanos.
- Evaluar nuevos copolímeros en bloques bifuncionalizados y líquidos iónicos con propiedades desemulsificantes para petróleos mexicanos.

## Hipótesis de trabajo

Las interfases agua/aceite de las emulsiones acuosas que se forman en el petróleo son desestabilizadas por moléculas anfifílicas, en función de su estructura, composición, polaridad y masa molecular.

# Contenido

|   |          |
|---|----------|
| Introducción.....   | i        |
| Planteamiento del problema.....                                   | i        |
| Objetivos e hipótesis de trabajo.....                             | ii       |
| Índice de figuras .....   | ix       |
| Índice de tablas.....   | xii      |
| <b>1. Antecedentes.....</b>                                       | <b>1</b> |
| 1.1. Deshidratado y desalado de aceites crudos.....               | 2        |
| 1.1.1. <i>Petróleo</i> .....                                      | 2        |
| 1.1.1.1. <i>Características del petróleo</i> .....                | 2        |
| 1.1.1.1.1. <i>Gravedad específica</i> .....                       | 3        |
| 1.1.1.1.2. <i>Viscosidad</i> .....                                | 3        |
| 1.1.1.1.3. <i>Punto de escurrimiento</i> .....                    | 4        |
| 1.1.1.1.4. <i>Punto de anilina</i> .....                          | 4        |
| 1.1.1.1.5. <i>Salinidad</i> .....                                 | 4        |
| 1.1.1.1.6. <i>Agua y sedimentos</i> .....                         | 4        |
| 1.1.1.1.7. <i>Residuos de carbón</i> .....                        | 5        |
| 1.1.1.1.8. <i>Azufre</i> .....                                    | 5        |
| 1.1.1.2. <i>Procesos de extracción</i> .....                      | 5        |
| 1.1.1.2.1. <i>Producción primaria</i> .....                       | 6        |
| 1.1.1.2.2. <i>Producción secundaria</i> .....                     | 6        |
| 1.1.1.2.3. <i>Producción terciaria</i> .....                      | 7        |
| 1.1.1.2.3.1. <i>Recuperación térmica</i> .....                    | 7        |
| 1.1.1.2.3.2. <i>Aplicación de agentes químicos</i> .....          | 8        |
| 1.1.2. <i>Principios del deshidratado-desalado de crudo</i> ..... | 9        |
| 1.1.2.1. <i>Emulsiones</i> .....                                  | 10       |
| 1.1.2.1.1. <i>Clasificación de las emulsiones</i> .....           | 11       |
| 1.1.2.1.2. <i>Propiedades de la emulsión</i> .....                | 12       |
| 1.1.2.1.3. <i>Análisis de las emulsiones</i> .....                | 13       |
| 1.1.2.1.4. <i>Ruptura de las emulsiones</i> .....                 | 14       |
| 1.1.2.1.4.1. <i>Tratamiento químico</i> .....                     | 15       |
| 1.1.2.1.4.2. <i>Tratamiento gravitacional</i> .....               | 17       |

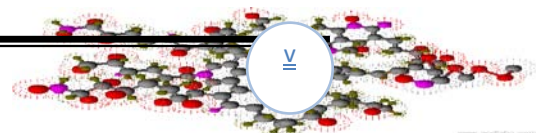


|              |   |    |
|--------------|---|----|
| 1.1.2.1.4.3. | <i>Tratamiento térmico</i> .....                                | 18 |
| 1.1.2.1.4.4. | <i>Tratamiento electrostático</i> .....                         | 20 |
| 1.1.2.1.5.   | <i>Desalado residual del crudo</i> .....                        | 21 |
| 1.1.3.       | <i>Proceso de deshidratado-desalado de aceites crudos</i> ..... | 22 |
| 1.1.3.1.     | <i>Unidades de separación</i> .....                             | 25 |
| 1.1.3.1.1.   | <i>Separadores Gas-Líquido</i> .....                            | 26 |
| 1.1.3.1.2.   | <i>Separadores gravitacionales</i> .....                        | 26 |
| 1.1.3.1.3.   | <i>Calentadores</i> .....                                       | 26 |
| 1.1.3.1.4.   | <i>Coalescedores electrostáticos</i> .....                      | 28 |
| 1.1.3.2.     | <i>Desaladoras</i> .....  | 28 |
| 1.1.3.2.1.   | <i>Tipos de desaladoras</i> .....                               | 29 |
| 1.1.3.2.1.1. | <i>Cieléctrica</i> .....  | 29 |
| 1.1.3.2.1.2. | <i>Baja velocidad</i> .....                                     | 29 |
| 1.1.3.2.1.3. | <i>Dieléctrica</i> .....  | 30 |
| 1.2.         | <i>Polímeros desemulsificantes de aceites crudos</i> .....      | 32 |
| 1.2.1.       | <i>Polímeros</i> .....  | 32 |
| 1.2.1.1.     | <i>Composición química de los polímeros</i> .....               | 32 |
| 1.2.1.2.     | <i>Reacción de los polímeros</i> .....                          | 33 |
| 1.2.1.2.1.   | <i>Polímeros de condensación</i> .....                          | 34 |
| 1.2.1.2.2.   | <i>Polímeros de adición</i> .....                               | 34 |
| 1.2.1.2.2.1. | <i>Polimerización por radicales libres</i> .....                | 34 |
| 1.2.1.2.2.2. | <i>Polimerización por coordinación</i> .....                    | 35 |
| 1.2.1.2.2.3. | <i>Polimerización catiónica</i> .....                           | 35 |
| 1.2.1.2.2.4. | <i>Polimerización aniónica</i> .....                            | 36 |
| 1.2.1.3.     | <i>Técnica de polimerización aniónica</i> .....                 | 36 |
| 1.2.1.3.1.   | <i>Mecanismo general de la polimerización aniónica</i> .....    | 36 |
| 1.2.1.3.1.1. | <i>Polimerización aniónica de apertura de anillo</i> .....      | 37 |
| 1.2.1.3.1.2. | <i>Polimerización aniónica de éteres cíclicos</i> .....         | 38 |
| 1.2.1.4.     | <i>Masa molecular de los polímeros</i> .....                    | 39 |
| 1.2.1.4.1.   | <i>Expresiones de masa molecular</i> .....                      | 39 |
| 1.2.1.4.2.   | <i>Índice de polidispersidad</i> .....                          | 41 |
| 1.2.1.4.3.   | <i>Métodos para determinar la masa molecular</i> .....          | 42 |





|              |  |    |
|--------------|--|----|
| 1.2.1.4.3.1. | Viscosimetría .....  | 43 |
| 1.2.1.4.3.2. | Cromatografía de exclusión de tamaño.....                    | 44 |
| 1.2.1.4.3.3. | Titulación química .....                                     | 44 |
| 1.2.1.4.3.4. | Osmometría.....  | 45 |
| 1.2.1.5.     | Otras técnicas de caracterización de polímeros.....          | 46 |
| 1.2.1.5.1.   | Espectroscopia de infrarrojo.....                            | 46 |
| 1.2.1.5.2.   | Espectroscopia raman.....                                    | 47 |
| 1.2.1.5.3.   | Resonancia Magnética Nuclear.....                            | 48 |
| 1.2.1.5.4.   | Calorimetría Diferencial de Barrido.....                     | 48 |
| 1.2.1.5.5.   | Termogravimetría .....                                       | 49 |
| 1.2.2.       | Surfactantes.....  | 49 |
| 1.2.2.1.     | Tipos .....  | 50 |
| 1.2.2.1.1.   | Aniónico.....  | 50 |
| 1.2.2.1.2.   | Catiónicos .....   | 51 |
| 1.2.2.1.3.   | Anfotéricos.....   | 51 |
| 1.2.2.1.4.   | No iónicos .....   | 51 |
| 1.2.3.       | Concepto de HLB.....   | 52 |
| 1.2.3.1.     | Grupos hidrofílicos .....                                    | 53 |
| 1.2.3.2.     | Grupos Hidrofóbicos o lipofílicos.....                       | 54 |
| 1.2.4.       | Polímeros aplicados a la industria del petróleo.....         | 54 |
| 1.2.4.1.     | Polímeros para deshidratado-desalado de aceites crudos ..... | 55 |
| 1.3.         | Líquidos iónicos.....  | 57 |
| 1.3.1.       | Qué son los líquidos iónicos.....                            | 58 |
| 1.3.2.       | Antecedentes.....  | 58 |
| 1.3.3.       | Composición química.....                                     | 60 |
| 1.3.3.1.     | Propiedades.....   | 62 |
| 1.3.3.1.1.   | Fluidos supercríticos .....                                  | 62 |
| 1.3.3.1.2.   | Presión de vapor baja.....                                   | 63 |
| 1.3.3.1.3.   | Estabilidad térmica .....                                    | 63 |
| 1.3.3.1.4.   | Estabilidad química .....                                    | 63 |
| 1.3.3.1.5.   | Bajo punto de fusión.....                                    | 64 |
| 1.3.3.1.6.   | Densidad mayor al agua .....                                 | 64 |



|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| 1.3.3.1.7.   | <i>Alta viscosidad</i> .....  | 64        |
| 1.3.3.1.8.   | <i>Propiedades electroquímicas</i> .....  | 65        |
| 1.3.3.1.9.   | <i>pH</i> .....   | 65        |
| 1.3.3.1.10.  | <i>Color</i> .....  | 65        |
| 1.3.3.1.11.  | <i>Disolución</i> .....   | 65        |
| 1.3.3.1.12.  | <i>Solubilidad en disolventes orgánicos</i> .....   | 66        |
| 1.3.3.1.13.  | <i>Hidrofilicidad / Hidrofobicidad</i> .....  | 66        |
| 1.3.3.1.14.  | <i>Polaridad</i> .....  | 66        |
| 1.3.4.       | <i>Aplicación industrial</i> .....  | 66        |
| 1.3.5.       | <i>Aplicación en el deshidratado-desalado de aceites crudos</i> .....   | 68        |
| <b>2.</b>    | <b>Parte experimental.....</b> .....  | <b>70</b> |
| 2.1.         | <i>Materiales empleados</i> .....   | 71        |
| 2.2.         | <i>Síntesis y caracterización de copolímeros</i> .....  | 71        |
| 2.2.1.       | <i>Síntesis de copolímeros bifuncionalizados</i> .....  | 72        |
| 2.2.1.1.     | <i>Etapas 1, polimerización del óxido de propileno</i> .....  | 72        |
| 2.2.1.1.1.   | <i>Procedimiento experimental de la homopolimerización</i> .....  | 75        |
| 2.2.1.1.1.1. | <i>Preparación del iniciador</i> .....  | 75        |
| 2.2.1.1.1.2. | <i>Reacción de homopolimerización</i> .....   | 75        |
| 2.2.1.2.     | <i>Etapas 2, reacción del polioxido de propileno con óxido de etileno para obtener copolímeros tribloque (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>)</i> ..... | 77        |
| 2.2.1.2.1.   | <i>Procedimiento experimental para sintetizar copolímeros tribloque (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>)</i> .....                                      | 77        |
| 2.2.1.3.     | <i>Etapas 3, Bifuncionalización de los copolímeros tribloque (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>)</i> .....   | 78        |
| 2.2.1.3.1.   | <i>Reacción de tosiliación de los copolímeros tribloque</i> .....   | 79        |
| 2.2.1.3.1.1. | <i>Procedimiento experimental</i> .....   | 80        |
| 2.2.1.3.2.   | <i>Bifuncionalización de copolímeros (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>) con aminas</i> .....  | 81        |
| 2.2.1.3.2.1. | <i>Procedimiento experimental</i> .....   | 81        |
| 2.2.1.3.3.   | <i>Bifuncionalización de copolímeros (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>) con anhídridos</i> ..   | 82        |
| 2.2.1.3.3.1. | <i>Procedimiento experimental</i> .....   | 82        |
| 2.2.2.       | <i>Caracterización de copolímeros</i> .....   | 83        |
| 2.3.         | <i>Síntesis y caracterización de líquidos iónicos</i> .....   | 84        |



|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| 2.3.1.       | Síntesis de líquidos iónicos.....  | 84         |
| 2.3.1.1.     | Procedimiento experimental.....  | 85         |
| 2.3.2.       | Caracterización de líquidos iónicos.....   | 87         |
| 2.3.2.1.     | Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....                                  | 87         |
| 2.3.2.2.     | Resonancia magnética nuclear (RMN).....  | 88         |
| 2.3.2.3.     | Análisis termogravimétrico (TGA).....  | 88         |
| 2.4.         | Evaluación de copolímeros y líquidos iónicos como agentes desemulsificantes.....                   | 88         |
| 2.4.1.       | Caracterización de crudos.....   | 88         |
| 2.4.1.1.     | Análisis físico.....   | 89         |
| 2.4.1.2.     | Análisis S.A.R.A .....   | 90         |
| 2.4.1.3.     | Termogranulometría.....  | 91         |
| 2.4.1.3.1.   | Deducción de ecuaciones .....  | 92         |
| 2.4.1.3.2.   | Aplicación mediante Calorimetría Diferencial de Barrido.....                                       | 97         |
| 2.4.1.3.2.1. | Procedimiento.....   | 98         |
| 2.4.2.       | Evaluación de desemulsificantes en aceites crudos mexicanos mediante pruebas de botella.....       | 101        |
| 2.4.2.1.     | Preparación de las soluciones.....   | 102        |
| 2.4.2.2.     | Procedimiento .....  | 102        |
| <b>3.</b>    | <b>Resultados y Discusión.....</b>   | <b>104</b> |
| 3.1.         | Síntesis y caracterización de polióxido de propileno.....  | 105        |
| 3.1.1.       | Síntesis de Polióxido de propileno.....  | 105        |
| 3.1.2.       | Caracterización de homopolímeros de oxido de propileno.....  | 107        |
| 3.1.2.1.     | Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....   | 107        |
| 3.1.2.2.     | Resonancia magnética nuclear (RMN).....  | 108        |
| 3.1.2.3.     | Cromatografía de exclusión de tamaños (CET).....   | 109        |
| 3.1.2.4.     | Análisis termogravimétrico (TGA).....  | 110        |
| 3.2.         | Síntesis de copolímeros en bloque (OP <sub>x</sub> -OE <sub>y</sub> -OP <sub>z</sub> ).....        | 111        |
| 3.2.1.       | Caracterización de copolímeros en bloque (OP <sub>x</sub> -OE <sub>y</sub> -OP <sub>z</sub> )..... | 112        |
| 3.2.1.1.     | Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....   | 112        |
| 3.2.1.2.     | Resonancia magnética nuclear (RMN).....  | 113        |



|   |            |
|---|------------|
| 3.2.1.3. Cromatografía de exclusión de tamaños (CET).....   | 115        |
| 3.2.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....  | 115        |
| 3.3. Síntesis y caracterización de copolímeros en bloque (OP <sub>x</sub> -OE <sub>y</sub> -OP <sub>z</sub> ) bifuncionaliza-<br>dos..... | 117        |
| 3.3.1. Tosilación de copolímeros en bloque.....   | 117        |
| 3.3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....   | 117        |
| 3.3.1.2. Resonancia magnética nuclear (RMN).....  | 118        |
| 3.3.2. Copolímeros en bloque bifuncionalizados con aminas.....  | 119        |
| 3.3.2.1. Caracterización térmica de copolímeros bifuncionalizados con ami-<br>nas.....  | 121        |
| 3.3.3. Copolímeros en bloque bifuncionalizados con anhídridos.....  | 122        |
| 3.3.3.1. Caracterización térmica de copolímeros bifuncionalizados con anhídri-<br>dos.....  | 124        |
| 3.4. Síntesis y caracterización de líquidos iónicos.....  | 126        |
| 3.4.1. Síntesis de líquidos iónicos.....  | 126        |
| 3.4.2. Caracterización de líquidos iónicos.....   | 127        |
| 3.4.2.1. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....   | 127        |
| 3.4.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN).....  | 129        |
| 3.5. Evaluación de copolímeros en bloque bifuncionalizados y líquidos iónicos en acei-<br>tes crudos mexicanos.....                       | 132        |
| 3.5.1. Caracterización de crudos mexicanos.....   | 132        |
| 3.5.1.1. Análisis físico.....   | 132        |
| 3.5.1.2. Análisis S.A.R.A .....   | 134        |
| 3.5.1.3. Termogranulometría.....  | 136        |
| 3.5.2. Evaluación de copolímeros en bloque bifuncionalizados mediante pruebas de bote-<br>lla.....  | 139        |
| 3.5.3. Evaluación de líquidos iónicos mediante pruebas de botella.....  | 144        |
| 3.5.4. Evaluación de mezclas mediante pruebas de botella.....   | 147        |
| <b>4. Conclusiones .....</b>  | <b>151</b> |
| Bibliografía.....   | 155        |
| Apéndice.....   | 160        |



## ÍNDICE DE FIGURAS

| <i>FIGURA</i>  | <i>PAGINA</i> |
|--|---------------|
| Fig. 1, Producción primaria del crudo en los yacimientos   | 6             |
| Fig. 2, Producción secundaria para obtener el crudo usando tecnología de inyección de agua   | 7             |
| Fig. 3, Extracción de crudo empleando tecnología de inyección de vapor de agua   | 7             |
| Fig. 4, Extracción de crudo empleando tecnología de inyección de gas   | 8             |
| Fig. 5, Extracción de crudo empleando tecnología de inyección de gas crudo con la ayuda de aditivos químicos   | 8             |
| Fig. 6, Emulsión (fase dispersa y fase continua)   | 10            |
| Fig. 7, Tipos de emulsión; a) W / O b) O / W   | 11            |
| Fig. 8, Emulsiones múltiples o complejas; a) O / W / O b) W / O / W  | 11            |
| Fig. 9, Aplicación del desemulsificante inyectándolo directamente al yacimiento petrolero a través de un capilar   | 16            |
| Fig. 10, Esquema general para el sistema de deshidratado-desalado  | 23            |
| Fig. 11, Sistema de mezclado para deshidratado-desalado de crudo   | 25            |
| Fig. 13, Esquema de operación de un desalador electrostático   | 31            |
| Fig. 14, a) Homopolímero, b) Copolímero, c) Alternante, d) Aleatorio, e) Injerto   | 33            |
| Fig. 15, Ejemplo de éteres cíclicos más utilizados   | 38            |
| Fig. 16, Curvas de distribución: monodispersa (negra) y polidispersa (roja)  | 41            |
| Fig. 17, Distribución de las masas moleculares   | 42            |
| Fig. 18, Técnicas específicas para determinación de la masa molecular  | 42            |
| Fig. 19, Cationes más comunes usados en síntesis de líquidos iónicos A) Tetraalquilamonio, B) tetraalquilfosfonio, C) N-alkilpiridina, D) N,N'-dialquilimidazolio                        | 61            |
| Fig. 20, Aniones más comunes usados en síntesis de líquidos iónicos A) hexafluorofosfato, B) tetrafluoroborato, C) bis{(trifluoromethyl)sulfonil}imida, D) trifluoroacetato, E) triflato | 61            |
| Fig. 21, Diagrama de fases con estado supercrítico   | 62            |
| Fig. 22, Centros de ataque para la reacción de polimerización del Oxido de Propileno   | 73            |
| Fig. 23, Estereoquímica del homopolímero óxido de propileno OP   | 74            |
| Fig. 24, Terminación parcial de la reacción de polimerización viviente del Oxido de Propileno empleando ácido fosfórico  | 74            |
| Fig. 25, Preparación del iniciador. Sal de potasio de etilenglicol   | 75            |
| Fig. 26, Sistema de reacción para efectuar las reacciones de homopolimerización y copolimerización   | 76            |
| Fig. 27. Reacción de copolimerización de OEx-OPy-OEz.  | 77            |
| Fig. 28, Esquema de cadena bifuncionalizada  | 78            |



|   |     |
|---|-----|
| Fig. 29, Reacción de tosilación, sustitución de los grupos terminales OH del copolímero   | 80  |
| Fig. 30, Etapa 2 en la funcionalización de copolímeros, sustitución de tosilatos por aminos.  | 81  |
| Fig. 31, Aminas empleadas en la reacción de funcionalización A) metilpiperazina, B) morfolina   | 82  |
| Fig.32, Reacción de esterificación, para funcionalizar los copolímeros en bloque  | 82  |
| Fig. 33, Anhídridos empleados en la reacción de funcionalización<br>A) Anhídrido succínico, B) Anhídrido ftálico, C) Fenil succínico  | 83  |
| Fig. 34, Reacción de síntesis para dos grupos de líquidos iónicos<br>A) Haloalcanos con misma amina, B) sulfato de dietilo variando la amina  | 85  |
| Fig. 35, Reactor de microondas CEM Discover, para síntesis de líquidos iónicos  | 86  |
| Fig. 36, Emulsión polidispersa agua/aceite  | 91  |
| Fig. 37, Diagrama de Fases en donde se muestra que la temperatura de fusión en equilibrio, se iguala a la presión al interior de la gota de agua $P_{ag}$ , dada por la ecuación de Young – Laplace para una gota esférica. | 94  |
| Fig. 38, Trabajo resultante entre la diferencia de presiones dentro de la gota de agua y la presión del crudo   | 95  |
| Fig. 39, Esquema del funcionamiento de un calorímetro diferencial de barrido (DSC)  | 98  |
| Fig. 40, Termograma de una muestra de petróleo conteniendo agua emulsionada. En la gráfica se muestran la evolución tanto del flujo calórico como de la temperatura en función del tiempo.                                  | 99  |
| Fig. 41, Área bajo la curva del calor absorbido de la muestra de crudo, representando el calor de fusión  | 100 |
| Fig. 42, Área bajo la curva de una muestra de crudo, representando el calor de cristalización   | 100 |
| Fig. 43, Representación de la cadena del homopolímero OP iniciada con sal de potasio del etilenglicol.  | 105 |
| Fig. 44, Masa molecular promedio $M_n$ de una serie de POPs sintetizados utilizando diferentes concentraciones de glicóxido de potasio (iniciador)  | 106 |
| Fig. 45, Espectro de FTIR de polióxido de propileno (POP)   | 108 |
| Fig. 46, Espectro de RMN $^{13}C$ de polióxido de propileno (POP) utilizando glicolato de potasio como iniciador.   | 109 |
| Fig. 47, Elugrama obtenido por CET de un POP  | 109 |
| Fig. 48, Resultado de Termogravimetría de un Polióxido de propileno (POP)   | 110 |
| Fig. 49, Estructura de los copolímeros en bloque ( $OE_x-OP_y-OE_z$ ) sintetizados  | 111 |
| Fig. 50, Masas moleculares obtenidas por CET en la serie de síntesis de los copolimerización ( $OE-OP-OE$ ) utilizando como iniciador sal de potasio de etilenglicol en la homopolimerización del OP.                       | 112 |
| Fig. 51, Espectro de FTIR de copolímeros en bloque poli ( $OE_x-OP_y-OE_z$ ).   | 113 |
| Fig. 52, Espectro de RMN $^{13}C$ de copolímeros en bloque poli ( $OE_x-OP_y-OE_z$ )  | 114 |
| Fig. 53, Termogramas de copolímeros en bloque, CB-1 ( $M_n = 4245$ g/mol), CB-6 ( $M_n = 1470$ g/mol) y CB-9 ( $M_n = 1004$ g/mol)  | 116 |



|   |     |
|---|-----|
| Fig. 54. Reacción de tosilación, sustitución de los grupos terminales OH del copolímero   | 117 |
| Fig. 55, Espectro de infrarrojo del copolímero en bloque tosilado CF-1 poli (OEx-OPy-OEz).  | 118 |
| Fig. 56, Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ del copolímero en bloque tosilado poli (OEx-OPy-OEz)   | 119 |
| Fig. 57. Funcionalización de copolímeros con aminas   | 120 |
| Fig. 58, Termogramas de copolímeros en bloque funcionalizados (CF-1, CF-2, CF-3, CB)  | 122 |
| Fig. 59. Reacción de esterificación, para funcionalizar los copolímeros en bloque   | 123 |
| Fig. 60, Termogramas de copolímeros en bloque funcionalizados (CF-4, CF-5, CF-6)  | 125 |
| Fig. 61. Reacción de síntesis para dos grupos de líquidos iónicos<br>A) Haloalcanos con misma amina, B) sulfato de dietilo variando la amina  | 126 |
| Fig. 62, Espectro de FTIR del líquido iónico 5 para la familia de sulfato de dimetilo   | 128 |
| Fig. 63, Espectro de FTIR del líquido iónico 2 para la familia de haluro de alquilo   | 129 |
| Fig. 64, Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ del líquido iónico 1 para la familia haluro de alquilo   | 130 |
| Fig. 65, Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ del líquido iónico 4 para la familia sulfato de di-metilo  | 131 |
| Fig. 66, Dos muestras de crudo analizadas en el microscopio, A) Gotas grandes y heterogéneas, B) Gotas muy pequeñas y homogéneas (emulsión muy estable)   | 136 |
| Fig. 67, Termograma de la muestra de crudo Ixquic-4   | 137 |
| Fig. 68, Termograma de una muestra de crudo Ixquic-5 para determinar diámetro de gota promedio  | 138 |
| Fig. 69, Evaluación de CF con Mn=4400 g/mol en crudo pesado a 500 ppm y 80 °C.  | 141 |
| Fig. 70, Evaluación de copolímeros bifuncionalizados en el crudo Ixquic-5, 100 ppm, 80 °C, 10 h   | 142 |
| Fig. 71, Evaluación de CF seleccionados a 500 ppm en crudo Ixquic-3, 80 °C, 7 h   | 143 |
| Fig. 72, Evaluación de diversas concentraciones de CF 2 y 3 en crudo Ixquic-5, 80 °C, 7 h   | 143 |
| Fig. 73, Resultados de las pruebas con dosificación de diversas cantidades de copolímero de 2200 g/mol en crudo pesado Ixquic-5, se puede observar que la óptima esta alrededor de las 200 ppm. T = 80 °C, t = 6 h, contenido de agua en el crudo $\Phi_{\text{H}_2\text{O}} = 21.2\%$ v. | 144 |
| Fig. 74, Evaluación de líquidos iónicos en crudo Ixquic-4, 500 ppm, 80 °C, 7 h  | 145 |
| Fig. 75, Evaluación de líquidos iónicos LI-1, LI-2 y LI-5 en crudo Ixquic-4 a 1500 ppm y 80°C.  | 146 |
| Fig. 76, Evaluación de líquidos iónicos en distintas concentraciones sobre crudo Ixquic-2, 80 °C, 7 h   | 146 |
| Fig. 77, Evaluación de formulaciones con LI/CF en crudo Ixquic-3, T= 80 °C, 6 h   | 147 |
| Fig. 78, Evaluación de LI y copolímeros bifuncionalizados puros en crudo Ixquic-4, T= 80 °C, 7 h  | 148 |
| Fig. 79, Evaluación de formulaciones con LI/CF en crudo Ixquic-4, T= 80 °C, 7 h   | 148 |
| Fig. 80, Evaluación de formulaciones con copolímeros funcionalizados en crudo Ixquic-5, T= 80 °C, 7 h   | 149 |



## ÍNDICE DE TABLAS

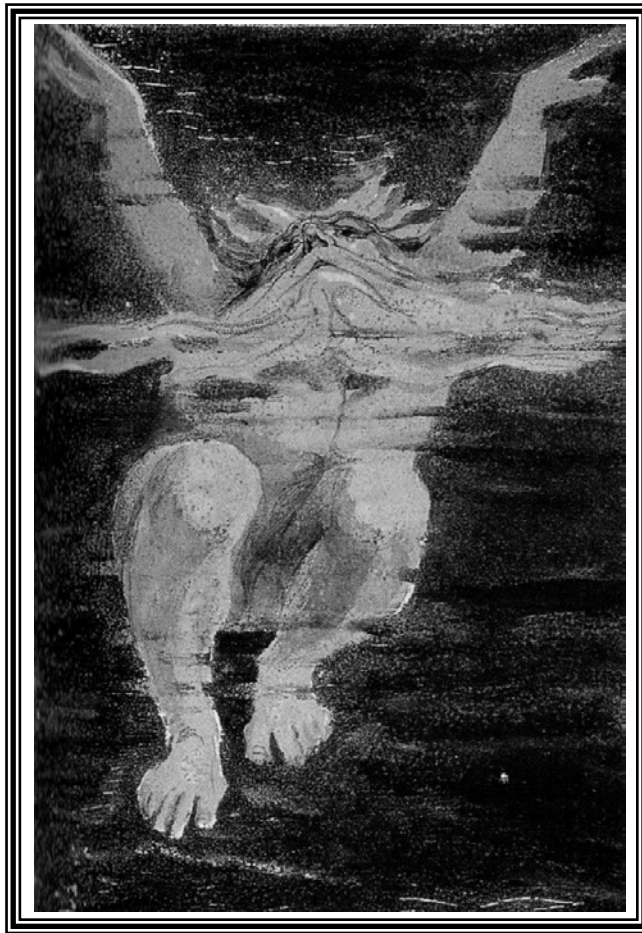
| <i>TABLA</i>   | <i>PAGINA</i> |
|--|---------------|
| Tabla 1, Expresiones para representar la masa molecular de los polímeros   | 40            |
| Tabla 2, Campos y aplicación industrial de los líquidos iónicos  | 67            |
| Tabla 3, Reactivos empleados en las reacciones de síntesis de líquidos iónicos   | 86            |
| Tabla 4, Análisis y métodos para determinar propiedades físicas de los crudos  | 90            |
| Tabla 5, Masas moleculares promedio en número ( $M_n$ ) e índice de polidispersidad ( $I$ ) de copolímeros en bloque poli (OEx-OPy-OEz). | 115           |
| Tabla 6, Rendimiento promedio de copolímeros funcionalizados (CF) con aminas   | 120           |
| Tabla 7, Rendimiento promedio de copolímeros funcionalizados (CF) con anhídridos   | 123           |
| Tabla 8, Estructura y características de la serie de Líquidos Iónicos obtenidos  | 127           |
| Tabla 9, Caracterización física de muestras de crudos mexicanos  | 133           |
| Tabla 10, Caracterización física de muestras de crudos mexicanos Ixquic  | 134           |
| Tabla 11, Composición SARA de muestras de crudos mexicanos   | 135           |
| Tabla 12, Composición SARA de muestras de crudos mexicanos Ixquic.   | 136           |
| Tabla 13, Correlación entre la masa molecular del crudo y masa molecular del copolímero  | 140           |



---

1

## Antecedentes



*Neptuno flotando en el fluido negro de sus sueños,*  
Tomado de W. Blake, *el libro de Urizen*, Lambeth, 1794

*Patria:  
Tu superficie es el maíz  
tus minas el palacio del rey de oros  
y tus cielos las garzas en desliz  
y el relámpago verde de los loros.  
El niño dios te escrituró un establo  
Y los veneros de petróleo el diablo.*

Ramón López Velarde ( 1888 – 1921)

Tras dormir Neptuno largos años en el fluido oscuro de sus  
sueños, de su cuerpo surgieron las aguas superiores  
de la naturaleza.

William Blake (1797-1857)

## 1.1 Deshidratado y desalado de aceites crudos

### 1.1.1 Petróleo

Del griego: πετρόλαιον, "aceite de roca", por poseer la textura de un aceite y encontrarse en yacimientos de roca sedimentaria<sup>1</sup>. Es una mezcla de sustancias químicas, compleja, oleosa, de color variable, en ocasiones ámbar y en otras muy oscuro. Compuesta por moléculas esencialmente con hidrógeno y carbono como parte carburante, además de pequeñas porciones de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales. En él coexisten partes en estado sólido, líquido y gaseoso. En estado líquido es llamado "aceite crudo", y en estado gaseoso.

#### 1.1.1.1 Características del petróleo

El aceite crudo se conforma de miles de compuestos individuales y la mezcla es tan compleja que tratar de estudiar su química es un gran reto, de la misma manera, es químicamente incorrecto referirse al "petróleo", en singular; existen muchos "petróleos", cada uno con composición química particular y propiedades características, por este motivo es habitual clasificarlos dentro de cuatro grandes tipos (alifáticos, parafínicos, nafténicos y mixtos), considerando sus atributos

específicos y los subproductos que suministran<sup>2</sup>. Para ver a qué clase pertenecen, se requiere efectuar pruebas, estas dependerán de las características físicas y químicas que presente cada muestra y deberá realizarse bajo procedimientos estandarizados.

La industria del petróleo maneja sus propios términos para describir las características físicas de un aceite crudo.

#### 1.1.1.1.1 Gravedad específica (ASTM D-287)

Se obtiene al dividir el peso de un volumen de ese compuesto por el mismo volumen de agua. Entre mayor sea la gravedad API, el compuesto es más ligero.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Gravedad \cdot especifica} - 131.5 \quad \text{API del Agua} = 10 \quad (1)$$

En contacto con el agua, petróleos de más de 10 °API flotarán sobre la fase acuosa; a la inversa, petróleos de menos de 10 °API decantarán. Los crudos súper-pesados muestran valores entre 10-20 °API y los extra-pesados de menos de 10 °API. Es importante mencionar que crudos ligeros mexicanos poseen valores de más de 30 °API, mientras que crudos pesados oscilan entre 20 y 30 °API.

#### 1.1.1.1.2 Viscosidad (ASTM D-445)

Es una medida en la velocidad de desplazamiento del crudo a una temperatura dada. El coeficiente de viscosidad ( $\eta$ ) se define como el cociente entre la tensión tangencial (esfuerzo de corte o tensión de cizalladura o corte)  $\tau$ , dividida por la velocidad de deformación  $\gamma$  (velocidad de corte, intensidad de cortadura o cizalladura o gradiente de velocidad).

Generalmente los crudos pesados exhiben una mayor viscosidad, peso específico y mayor contenido de aromáticos y asfáltenos. La unidad más común es SUS (Segundos Saybolt Universal), mide los segundos que tarda un volumen de crudo en caer a un orificio estándar a una temperatura dada.

### **1.1.1.1.3 Punto de escurrimiento (ASTM D-97, ASTM D-6892-03)**

Si el crudo contiene ceras y parafinas puede solidificarse aun a temperatura ambiente, lo que causa problemas en su transportación y manejo. Esta medición se refiere a la temperatura (3 grados arriba) del punto en que el aceite deja de fluir. El punto de escurrimiento es importante para destilados intermedios como el Diesel.

### **1.1.1.1.4 Punto de anilina (ensayo a naftas livianas ASTM D-611)**

Es la temperatura mínima en que son solubles (miscibles) un volumen de muestra y otro de anilina (50/50% vol). Los aromáticos son más solubles en anilina que las parafinas o naftenos. Si hay más parafinas, la temperatura se incrementa para hacerlas solubles. Si la temperatura es menor, hay más aromaticidad.

### **1.1.1.1.5 Salinidad (ASTM D-3230)**

Representa la cantidad de sales, particularmente en forma de cloruros, que contiene un aceite crudo, susceptibles de ionizarse y generar agentes corrosivos durante su procesamiento. Generalmente se expresa en Libras de sal por cada 1000 barriles de crudo (LMB). Este parámetro es muy importante para el desarrollo de esta investigación.

### **1.1.1.1.6 Agua y sedimentos (ASTM D-4007)**

Se determina mediante centrifugación. Se basa en someter una muestra a un movimiento rotativo, que induce a la separación de los componentes en virtud de las distintas masas, inducido por la fuerza centrífuga. Cuando se obliga una masa a desviarse de la trayectoria rectilínea que tiende a seguir, mediante una fuerza en dirección al centro de la curvatura de su trayectoria lo que permite que el agua y sedimentos presentes en la muestra se depositen en el fondo del tubo de centrifugación. Los sedimentos pueden ser arenas, contaminantes emulsionados, metales y contaminantes disueltos como las ceras.

#### 1.1.1.1.7 Residuos de carbón (ASTM D-4530)

El carbón residual de la carga, se define como el residuo carbonoso que se forma después de la destrucción térmica de una muestra e indica la tendencia a formar coque. Se determina por destilación hasta el punto de obtener un residuo de coque. Este parámetro se relaciona con el contenido de asfaltenos.

Existen dos métodos: Ramsbottom y Conradson, ambos pruebas ASTM.

#### 1.1.1.1.8 Azufre (ASTM D-4294)

Los compuestos de azufre determinan la corrosividad potencial del crudo. En las naftas presentan dificultades en cuanto a corrosión, olor y explosiones deficientes de las mismas. Son aislados una gran cantidad de derivados de azufre incluyendo azufre elemental, sulfuro de hidrogeno, mercaptanos, tioéteres, disulfuros y tiofenos. Los compuestos de azufre son complejos y generalmente térmicamente inestables. Los cíclicos como el tiofeno son más estables. Se eliminan craqueandolos durante el proceso de refinación en el cual se forma  $\text{SH}_2$  y compuestos orgánicos simples de azufre.

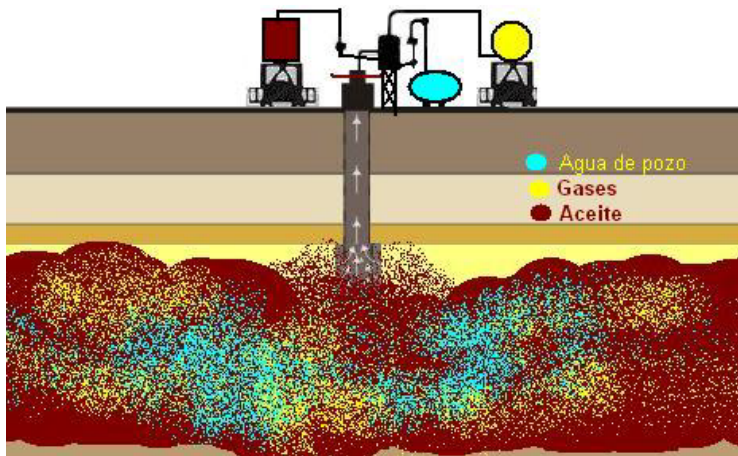
- Menos de 0.5% peso -----> Aceites Crudos Dulces
- Más de 2.5% peso-----> Aceites Crudos Amargos
- Mayor corrosión a altas temperaturas
- Veneno para los catalizadores
- Inestabilidad de los combustibles
- Contaminación en el proceso

#### 1.1.1.2 Procesos de extracción

Desde las primeras perforaciones, la tecnología de la extracción del petróleo ha presentado un notable avance. Actualmente se cuenta con herramientas sofisticadas que aseguran una buena producción en menor tiempo. Sin embargo, la aplicación de estas herramientas acarrea problemas secundarios dando origen a los motivos del presente trabajo.

### 1.1.1.2.1 Producción primaria

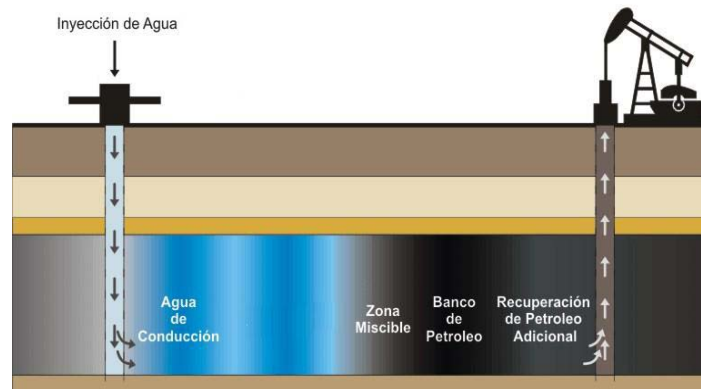
En muchas perforaciones es posible que el crudo brote a la superficie, sin ser necesario el uso de bombas para su extracción, esto solo es posible si el yacimiento cuenta con energía propia asociada con la presión subterránea y con los elementos que acompañan el aceite, como el agua y el gas mismo. Para regular el flujo se instalan válvulas en la cabeza del pozo. Con la producción primaria solo es posible obtener alrededor del 10% del crudo disponible en el depósito.



*Fig. 1. Producción primaria del crudo en los yacimientos*

### 1.1.1.2.2 Producción secundaria

La necesidad de ingresar actividad en el pozo una vez que decae la presión natural del yacimiento, es inevitable y se recurre a medios mecánicos accesibles. Suministrar agua para traer más aceite a la superficie es un método muy recurrente hasta la fecha, esta se inyecta (*Figura 2*) a la formación que contiene crudo para mantener la presión subterránea y empujar mayor cantidad de aceite hacia los pozos. Se emplea la misma agua generada por el pozo y que a su vez se separa casi en su totalidad del aceite. Esto permite disponer del agua de desecho al mismo tiempo que se incrementa el crudo recuperado. Este proceso recupera aproximadamente el 20% del crudo restante de la producción primaria.



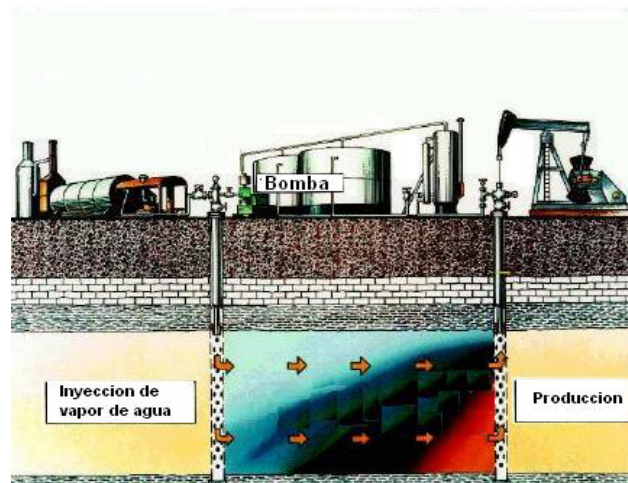
**Fig. 2.** Producción secundaria para obtener el crudo usando tecnología de inyección de agua.

### 1.1.1.2.3 Producción terciaria

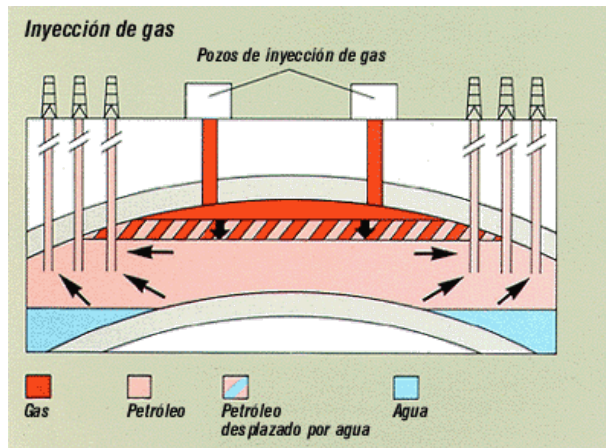
El siguiente y último paso, es emplear una de las numerosas técnicas existentes con el objetivo de conseguir la máxima recuperación posible de aceite, incluso si los recursos económicos empleados son bastante elevados. La producción terciaria raramente permite recuperar el 60% restante de la reserva.

#### 1.1.1.2.3.1 Recuperación térmica

Radica en inyectar vapor (Figura 3) o gas dentro de la formación (Figura 4). El calor del vapor conduce al aceite a fluir más fácilmente y el aumento de la presión lo lleva hacia la superficie.



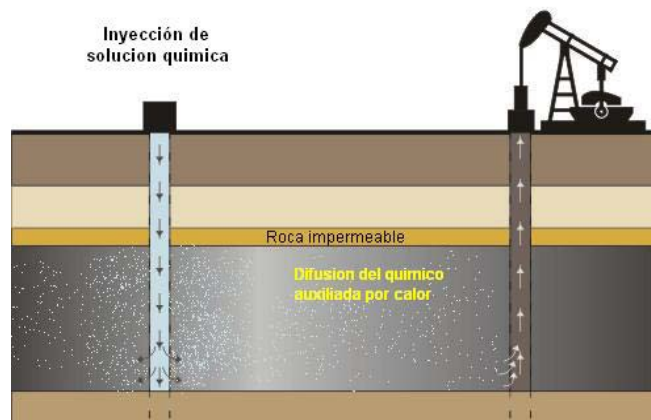
**Fig. 3.** Extracción de crudo empleando tecnología de inyección de vapor de agua



**Fig. 4.** Extracción de crudo empleando tecnología de inyección de gas

#### 1.1.1.2.3.2 Recuperación aplicando agentes químicos

Se emplean polímeros especializados y un disolvente que diluya dicho compuesto para ser inyectado como solución dentro del yacimiento y modifique las propiedades físico-químicas al crudo y aumente su fluidez. Es importante notar que hay diversas clases de agentes químicos que son inyectados, algunos cambian la fluidez, pero otros son indispensables para el pre-tratamiento del proceso de deshidratado que se detallará más adelante.



**Fig. 5.** Extracción de crudo empleando tecnología de inyección de gas crudo con la ayuda de aditivos químicos



### 1.1.2 Principio del deshidratado-desalado de crudo

El deshidratado-desalado de crudo o tratamiento de aceite consiste en la remoción de agua, sales, arenas, sedimentos y otras impurezas del petróleo crudo que vienen desde el pozo. Los procesos de deshidratado-desalado tienen la finalidad de eliminar estos componentes indeseables por medio de la separación de agua, la cual puede ser proveniente del pozo productor o por inyección de la misma para lavado del petróleo<sup>3</sup>. Para lograr esto es necesario comprender; qué es una emulsión, por qué se forma y cómo se puede romper.

Un parámetro importante para los próximos temas a tratar es la velocidad de sedimentación de la gota de agua en una emulsión, se determina usando la ley de Stokes:

$$V = \frac{gd^2(\rho_d - \rho_f)}{18\mu_f} \quad (2)$$

Donde:

V : velocidad de asentamiento o ascenso

g : aceleración debido a la gravedad

d : diámetro promedio de gota

$\rho_d$  : densidad de la fase interna

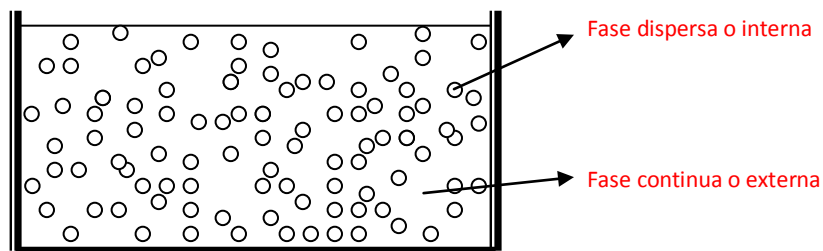
$\rho_f$  : densidad de la fase externa

$\mu_f$  : viscosidad absoluta del fluido

La Ley de Stokes también puede ser usada para determinar los efectos de las propiedades del fluido producido en la estabilidad de la emulsión. Primero, la velocidad de asentamiento es proporcional al cuadrado del diámetro de la gota, por lo tanto, una emulsión puede ser estabilizada reduciendo el diámetro de gota. Las gotas de una emulsión están generalmente en el intervalo de 0.5-50  $\mu\text{m}$ . En cambio, los tamaños de gota entre 10 y 150  $\mu\text{m}$  implican la formación de una dispersión.

### 1.1.2.1 Emulsiones

Cuando se tienen dos líquidos inmiscibles, como aceite y agua, y estos se agitan, se forman gotas de un líquido en otro. Estas gotas de un líquido en otro es lo que se conoce como una emulsión. Técnicamente hablando es una dispersión termodinámica inestable de dos o más líquidos inmiscibles o bien una suspensión cuasiestable de finas gotas de un líquido (fase dispersa, discontinua o interna) dispersos en otro líquido (fase continua o externa)<sup>4</sup>, *Figura 6*.



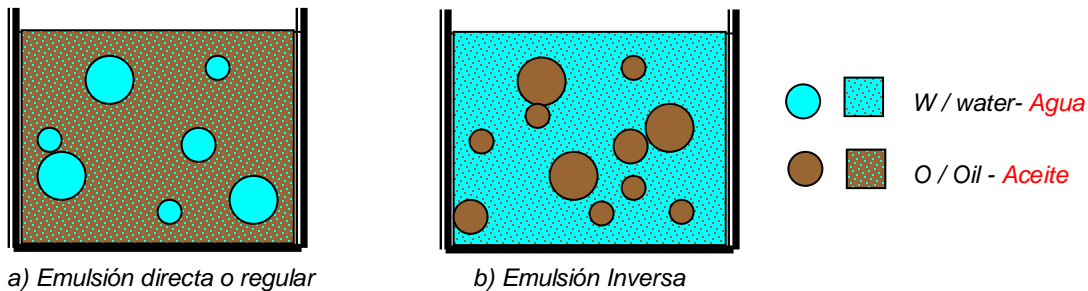
*Fig. 6. Emulsión (fase dispersa y fase continua)*

Teóricamente, el volumen máximo, que puede ser ocupado por partículas esféricas uniformes en la fase dispersa de una emulsión es 74% del volumen total. Se pueden preparar emulsiones que tengan hasta 99% de la fase interna.

En el ejemplo anterior las pequeñas gotitas de aceite se van uniendo unas a otras hasta conseguir en poco tiempo que los dos líquidos estén completamente separados, esto estará en función del tamaño de gota dispersa, considerándose como macro y micro-emulsión a tamaños de gota entre 50-150  $\mu\text{m}$  y 0.5-50  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Ahora bien existen sustancias que se suelen agregar a una de las fases para facilitar la formación de una dispersión estable, se les conoce como agentes tensoactivos, que tienen la capacidad de adsorción en la superficie de las gotas. El tipo de emulsión que se formará, dependerá del balance entre las propiedades del agente emulsificante<sup>5</sup>.

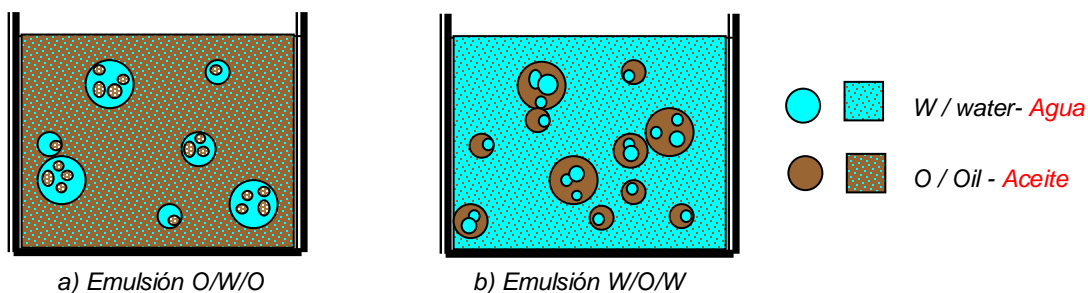
### 1.1.2.1.1 Clasificación de las emulsiones

En la industria del petróleo, las emulsiones pueden ser de dos tipos: una en la cual las gotas (fase dispersa, discontinua o interna) son de agua o solución acuosa y la fase en donde están inmersas las gotas (fase continua o externa) es aceite. El otro tipo de emulsión es la inversa; gotas de aceite en una fase continua acuosa. Las primeras se denotan como emulsiones W/O agua en aceite (W= water, agua / O= oil, aceite), emulsiones directas ó hidro-oleosa y las segundas O/W, aceite en agua, emulsiones inversas o oleo-acuosa. Sin embargo, hay ocasiones en que no está claramente definido el tipo de emulsión, pues la fase interna y externa, en lugar de ser homogénea, contiene porciones de la fase contraria; una emulsión de esta clase se llama emulsión dual<sup>6</sup>.



**Fig. 7.** Tipos de emulsión; a) W / O b) O / W

En el ámbito petrolero también se conoce a las emulsiones agua aceite (W/O) como emulsiones regulares, mientras que las emulsiones aceite agua (O/W) son llamadas emulsiones inversas. Esta clasificación en ocasiones no es acertada, a veces ocurren las conocidas emulsiones múltiples o complejas (O/W/O) ó (W/O/W). Por ser más comunes, este trabajo se orienta hacia estas<sup>7</sup>.



**Fig. 8.** Emulsiones múltiples o complejas; a) O / W / O b) W / O / W

### 1.1.2.1.2 Propiedades de la emulsión

La estabilidad y/o duración de una emulsión dependerá de los siguientes agentes físico-químicos:

- Las propiedades de la fase continua
- La relación entre la fase interna y la externa (incluso las cargas iónicas)
- El tamaño de partícula de la emulsión
- Las propiedades de la fase discontinua
- La diferencia de densidad de ambas fases
- La viscosidad de la fase continua y de la emulsión acabada
- La eficacia y cantidad del emulsivo
- Las circunstancias de almacenamiento, es decir, las temperaturas altas y bajas, la agitación y vibración, la dilución o evaporación
- La incorporación de aire en una emulsión puede tener como consecuencia la reducción notable de la estabilidad
- Puesto que las partículas de una emulsión están suspendidas libremente en un líquido, obedecen la ley de Stokes si no están cargadas, también puede ser usada para determinar los efectos de las propiedades del fluido producido en la estabilidad de la emulsión.

En una emulsión determinada, las propiedades dependen del líquido que forme la fase externa, o si la emulsión es óleo-acuosa o hidro-oleosa. El tipo de emulsión que resulte depende del tipo, cantidad y calidad del emulsivo, así la solubilidad de una emulsión es determinada por la fase continua; si la fase continua es hidrosoluble, la emulsión puede ser diluida con agua, si la fase continua es oleó-soluble, la emulsión se puede disolver en aceite. La facilidad con que se puede disolver una emulsión se puede aumentar si se reduce la viscosidad de la emulsión.

El agua y el aceite son esencialmente inmiscibles, por lo tanto, estos dos líquidos coexisten como dos distintos. La frase: “aceite y agua no se mezclan”, expresa la mutua insolubilidad de muchos hidrocarburos líquidos y el agua. Las solubilidades de hidrocarburos son bajas pero varían dramáticamente, desde 0.0022 ppm para

el tetradecano hasta 1760 ppm del benceno en el agua. La presencia de dobles enlace carbono-carbono (por ejemplo alquenos, di-alquenos y aromáticos) incrementa la solubilidad del agua. El agua está lejos de ser soluble en hidrocarburos saturados (por ejemplo: parafinas o alcanos) y la solubilidad del agua decrece con el incremento de la masa molecular de los hidrocarburos.

### 1.1.2.1.3 Análisis de la emulsión

El análisis de las emulsiones tiene gran relación con sus propiedades, por regla general se emplean métodos analíticos físicos y químicos. Aunque es variable el orden de importancia, según sea la emulsión que se esté analizando, por lo común es aplicable al siguiente orden:

- Tipo de emulsión; es de gran importancia averiguar en primer término si la emulsión es óleo-acuosa o hidro-oleosa, lo cual se logra de diversas maneras.
  - a) El método más sencillo es medir la conductividad eléctrica.
  - b) Otro método para determinar el tipo de la emulsión es buscar su dispersabilidad en agua o en aceite. Las emulsiones oleo-acuosas se dispersan en agua y las hidro-oleosas se dispersan en aceite.
  - c) Un colorante hidrosoluble se dispersa en una emulsión oleo-acuosa y un colorante oleo-soluble se dispersa en una emulsión hidro-oleosa.
- Dispersión *quasi*-elástica de luz
- Ultramicroscopía óptica
- Granulometría
- El pH; siendo fácil determinarlo con un equipo ordinario de electrodo de vidrio con papel pH.
- En algunos casos se requieren análisis de identificación, destilación con disolventes y ensayos similares.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC); Esta técnica de caracterización reciente puede ser empleada para caracterización de emulsiones en lugar

de la dispersión de luz, debido a que la alta opacidad del medio dispersante (petróleo), impide el paso de cualquier rayo de luz<sup>8</sup>.

#### 1.1.2.1.4 Ruptura de las emulsiones

Las emulsiones regulares tratadas en la industria del petróleo pueden ser clasificadas como duras y suaves.

- Emulsiones duras; tienen gran estabilidad y difícilmente se rompen por el tamaño de gota que es muy pequeño.
- Emulsiones Suaves; También conocida como dispersión, esta es inestable y por tanto fácil de romper.

La importancia que posee el tamaño de gota es relevante en la hora de romper una emulsión, a mayor diámetro de gota presente, la separación se realiza con mayor facilidad a causa de la fuerza gravitacional. El agua que se separa en menos de cinco minutos es llamada agua libre.

Los mecanismos de sedimentación, agregación y coalescencia pueden ayudar a la ruptura de una emulsión. La sedimentación se refiere a la caída de las gotas de agua en el aceite crudo, el agrupamiento de dos o más gotas es llamado agregación y por último la coalescencia que ocurre cuando las gotas originales pierden sus identidades y se funden en gotas más grandes reduciendo el área de interfase total. El rompimiento de la emulsión depende de los siguientes parámetros: película interfacial, viscosidad de la fase continua, tamaño de la gota, relación de volumen de fases, temperatura, pH, edad, salinidad de la salmuera y tipo de aceite.

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

Actualmente el 90 % de las técnicas utilizadas para la extracción de petróleo crudo generan o agravan los problemas de emulsión. Importante es decir que las emulsiones se forman en la tubería de producción del pozo y en las instalaciones su-

perficiales, debido al golpeteo (turbulencia) y a la presencia del agua, por lo que es recomendable eliminar el golpeteo y remover el agua del aceite lo más alejado posible de las instalaciones de producción. En pozos fluyentes, una agitación considerable es generalmente causada por el gas saliendo de solución, conforme decrece la presión. Este gas también causa turbulencia cuando fluye a través de accesorios y restricciones en la tubería de producción.

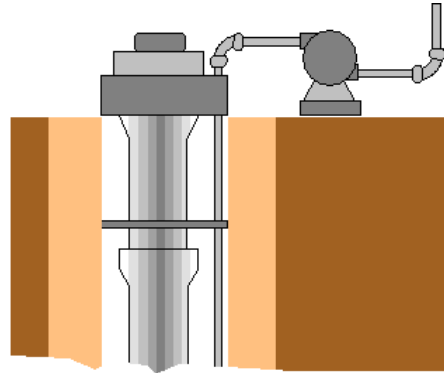
Así mismo, los químicos usados en las fracturas de la formación, estimulaciones de pozos, inhibición de corrosión, etc., frecuentemente causan problemas de emulsión muy severos, por lo que existen también métodos para romperlas, tales como el calentamiento, aditivos químicos, tratamiento eléctrico y asentamiento.

#### 1.1.2.1.4.1 Tratamiento químico

Esta eliminación se realiza en un aparato de deshidratación que pone en juego las fuerzas de sedimentación (calentamiento, campo electroestático) pero también la formulación físico-química o a través de los productos deshidratantes o desemulsificantes. Estos productos son surfactantes poliméricos de tipo hidrofílicos, capaces de combinarse con los surfactantes naturales (asfaltenos, resinas), para obtener una formulación apropiada en la cual la emulsión se romperá más rápidamente. La acción del desemulsificante es a veces misteriosa así como su selección y dosificación, esto ha estado largo tiempo reservado al campo de algunos expertos.

Los desemulsificantes deben ser dosificados en forma continua en la relación determinada por pruebas de botella y/o pruebas de campo. Los rangos de dosificación pueden variar de 2 a 200 ppm, aunque generalmente se dosifican en un rango de 10 a 60 ppm. Generalmente los crudos pesados requieren mayor dosificación que los crudos ligeros. El exceso de dosificación de desemulsificante aumenta los costos de tratamiento, incrementa el aceite contenido en la salmuera separada, puede estabilizar aun más la emulsión regular (agua/aceite) y puede producir emulsiones inversas (aceite/agua). Los desemulsificantes deben ser inyectados tan temprano como sea posible (en el fondo o en la cabeza del pozo). Esto permite más tiempo de contacto y puede prevenir la formación de emulsión corriente

abajo. La inyección de desemulsificante antes de una bomba, asegura un adecuado contacto con el crudo y minimiza la formación de emulsión por la acción de la bomba, *Figura 9*.



**Fig. 9.** Aplicación del desemulsificante inyectándolo directamente al yacimiento petrolero a través de un capilar.

La selección y preparación del tipo de desemulsificante debe coincidir con el recipiente de tratamiento de la emulsión. Los tanques de lavado que tienen largo tiempo de retención (8-24 horas), requieren desemulsificantes de acción lenta. Por otro lado, los tratadores-calentadores y las unidades electrostáticas con corto tiempo de retención (15-60 minutos) requieren desemulsificantes de acción muy rápida. Problemas como precipitación de parafinas en climas fríos, incremento de sólidos por “*corridas de diablo*”<sup>\*</sup>, adición de compuestos químicos para estimulación de pozos, pueden requerir el cambio del desemulsificante de línea.

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

<sup>\*</sup> La operación de Corrida de Diablo tiene como objetivo reparar, cepillar o limpiar la tubería de cualquier material extraño dentro de un ducto o línea.



Obviamente, para el éxito de la prueba de botella se requiere de una buena muestra de la emulsión del sistema. Para que una muestra sea buena, debe reunir las siguientes características:

- Debe ser representativa de la corriente
- Debe ser una mezcla de la producción de los pozos individuales que están alimentando al tratador
- Contener cantidades representativas de los químicos presentes en el sistema, tales como inhibidores de corrosión y parafinas
- Debe ser fresca para evitar la estabilización por envejecimiento de la emulsión.

El tratamiento químico en general ofrece las siguientes ventajas:

- La formación de las emulsiones puede ser completamente prevenida dosificando los desemulsificantes desde una etapa temprana del tratamiento.
- La emulsión puede ser rota en frío, reduciendo los costos de calentamiento de la emulsión y la pérdida de gravedad asociada con el calentamiento.

Las desventajas del tratamiento químico son:

- Una sobredosificación puede producir nuevas emulsiones que son a menudo más difíciles de romper que las emulsiones originales.
- No siempre es económico romper las emulsiones sólo con el tratamiento químico, generalmente es necesario el uso de energía adicional, como calentamiento o electricidad, para reducir los costos del tratamiento químico.

Este proceso ha resuelto el problema, pero se vienen tiempos difíciles para la industria del petróleo; sus productos obtenidos recientemente son difíciles de tratar con los químicos actualmente utilizados para el lavado, llevando esto a una renovación en investigación que tiene que comenzar cuanto antes.

#### **1.1.2.1.4.2 Tratamiento gravitacional**

El asentamiento gravitacional se lleva a cabo en grandes recipientes llamados tanques, sedimentadores, tanques de lavado, “gun barrels” y eliminadores de agua

libre (EAL). Los eliminadores de agua libre (EAL) son utilizados solamente para remover grandes cantidades de agua libre, la cual es agua producida en la corriente, pero que no está emulsionada y se asienta fácilmente en menos de 10-20 minutos. El crudo de salida de un EAL todavía contiene desde 1 hasta 30 % de agua emulsionada.

En el interior de estos recipientes que son de simple construcción y operación, se encuentran baffles para direccionar el flujo y platos de coalescencia. El agua es removida por la fuerza de gravedad y esta remoción provoca ahorros en el uso de combustible de los calentadores. El calentamiento de agua, aparte de que es un desperdicio de energía provoca problemas de incrustación y requiere del uso adicional de tratamiento químico muy costoso para prevenir la incrustación.

Los eliminadores de agua libre (EAL), no son lo mejor ya que ellos solo remueven el agua libre. Los compuestos químicos rompedores de emulsión pueden, ser adicionados a la alimentación del recipiente. Los EAL están protegidos por ánodos de sacrificio y por aditamentos para prevenir la corrosión por el efecto de la salmuera.

Otro sistema que es muy importante mencionar son los tanques de lavado o comúnmente llamados "Gun Barrels"; estos recipientes usualmente operan con media parte de agua y la otra parte lo cubre el aceite, la alimentación de crudo se realiza por la parte inferior por medio de distribuidores de tal manera que el agua que viene con el aceite entre en contacto con el agua del recipiente para que la coalescencia del agua se lleve a cabo, y por la parte superior, está la salida de aceite limpio cumpliendo con especificaciones de sal y de contenido de agua, cabe mencionar que para una mayor eficiencia de separación agua-aceite se usan desmulsificantes químicos.

#### 1.1.2.1.4.3 Tratamiento Térmico

Los tratadores-calentadores pueden ser de tipo *directo e indirecto* en función de la forma en que se aplica el calor. En los de tipo directo, el calor es transferido por contacto directo de la corriente alimentada con el calentador. Aunque este tipo presenta problemas de sedimentos y de corrosión pueden manejar mayores volú-

menes de fluidos con menor gasto de combustible que los calentadores indirectos. Estos calentadores directos operan eficientemente en procesos a baja presión y donde los fluidos manejados no son muy corrosivos.

En los calentadores de tipo indirecto primero se calienta un fluido. Posteriormente a través de un intercambiador de calor el fluido de calentamiento transfiere calor a la corriente de alimentación. En este tipo de calentadores disminuye el riesgo de explosión y son utilizados en instalaciones donde es posible recuperar calor, tales como el gas caliente de salida de las turbinas.

En general el calentamiento ya sea de tipo directo o indirecto tiene las siguientes ventajas:

- Reduce la viscosidad de la fase continua: un incremento en la temperatura de 10 °F baja la viscosidad de la emulsión por un factor de 2.
- Incrementa el movimiento browniano y la colisión de las gotas de agua para su coalescencia.
- Incrementa la diferencia de densidad entre la salmuera y el crudo.
- Promueve una mejor distribución del desemulsificante.
- Disuelve las parafinas cristalizadas que le dan estabilidad a las emulsiones. Esto se logra manteniendo la temperatura del crudo por arriba de su punto de nube.
- Debilita la película de emulsificante que rodea a las gotas de agua.

Sin embargo el calentamiento presenta las siguientes desventajas:

- Provoca la migración de los compuestos más volátiles del crudo hacia la fase gas. Esta pérdida de ligeros en el crudo provoca una disminución de volumen del crudo calentado (encogimiento) y una disminución en su gravedad API.
- Incrementa los costos de combustible
- Incrementa los riesgos en las instalaciones
- Requieren mayor instrumentación y control
- Causa depósitos de coque.

#### 1.1.2.1.4.4 Tratamiento Electrostático

La velocidad de asentamiento por gravedad es muy lenta, tal como se expone en la ley de Stokes. Por ejemplo una gota de agua de 20 micras de diámetro en un crudo de 33 °API a 100 °F y una viscosidad de 6.5 cp se precipita a una velocidad de 0.07 ft/hr. La molécula de agua es polar, por lo tanto, un campo eléctrico incrementa la coalescencia de las gotas dispersas en el aceite, por dos mecanismos que actúan simultáneamente:

1. Sometidas a un campo electrostático, las gotas de agua adquieren una carga eléctrica neta. 2. La distribución al azar de las gotas de agua en el seno del aceite, al pasar por el campo electrostático se alinean con su carga positiva orientada al electrodo cargado (negativo) sólo en el caso de corriente directa.

La fuerza de atracción entre dos gotas de agua con cargas opuestas es, de acuerdo con la ley de Coulomb. Estas fuerzas de atracción electrostática pueden ser mucho más grandes que la fuerza de gravedad presente. La relación de fuerza electrostática con la fuerza de gravedad es de aproximadamente de 1000 para gotas de agua de 4 micras de diámetro en crudo de 20° API expuesto a un gradiente eléctrico típico de 5 kV/in.

Los tratadores electrostáticos son usados generalmente cuando existen las siguientes circunstancias:

- Cuando el gas combustible para calentar la emulsión no está disponible o es muy costoso.
- Cuando la pérdida de gravedad API es económicamente importante.
- Cuando grandes volúmenes de crudo deben ser tratados en una planta a través de un número mínimo de recipientes.

Las ventajas del tratamiento electrostático son:

- La emulsión puede ser rota a temperaturas muy por abajo que la que requieren los tratadores-calentadores.

- Debido a que sus recipientes son mucho más pequeños que los tratadores-calentadores, eliminadores de agua libre y gun-barrels, son ideales para plataformas petroleras marinas.
- Pueden remover mayor cantidad de agua que otros tratadores.
- Las bajas temperaturas de tratamiento provoca menores problemas de corrosión e incrustación.

La mayor desventaja de los tratadores electrostáticos es el gasto adicional del sistema eléctrico requerido, sistemas de control y de mantenimiento.

En general se puede decir que el uso de un tratador electrostático de determinadas dimensiones procesará el doble que un tratador de otro tipo que tenga las mismas dimensiones. Además el uso de la electricidad permite la deshidratación a bajas temperaturas<sup>9</sup>.

#### **1.1.2.1.5 Desalado residual del crudo**

Después de la deshidratación o del rompimiento de la emulsión, el petróleo crudo aún contiene un pequeño porcentaje de agua remanente. Los tratamientos típicos del aceite anteriormente mencionados (adición de desemulsificantes, calentamiento, sedimentación y tratamiento electrostático) pueden reducir el porcentaje de agua del crudo a rangos de 0.1-1.0 % volumen. Este valor de 0.1-1.0 % agua consiste en numerosas gotitas de agua dispersas en el seno del crudo.

Las sales minerales están presentes en el crudo en diversas formas, tales como: iones solubilizados en agua emulsionada, productos de corrosión o incrustación insolubles en agua y compuestos órgano-metálicos como las porfirinas o los nafenatos y pares iónicos.

Después del proceso de rompimiento de la emulsión y deshidratación, el desalado consiste de los siguientes pasos:

- Adición de agua de dilución (o menos salina) al crudo.
- Mezclado del agua de dilución con el crudo.

- Deshidratación (tratamiento de la emulsión) para separar el aceite crudo y la salmuera diluida.

La salinidad de la salmuera producida puede variar desde 1,000 ppm hasta la saturación, que es de 300,000 ppm (30 % peso); sin embargo lo usual es encontrar salmueras en el rango de 20,000-150,000 ppm ( 2 a 15 %peso). Por comparación, el agua de mar contiene de 30,000-43,000 ppm (3-4.3 % peso) de sales disueltas. El contenido de sal en el crudo normalmente es medido en libras de cloruros, expresado como cloruro de sodio equivalente, por 1000 barriles de crudo limpio (Libras por Mil Barriles – LMB-, Pounds per Thousand Barrels –PTB).

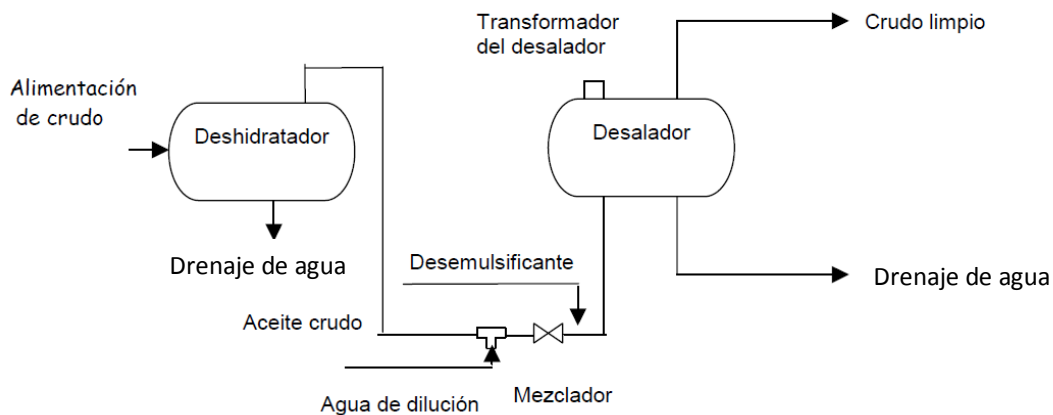
Cuando el crudo es procesado en las Refinerías, la sal puede causar numerosos problemas operativos. Las incrustaciones de sal en los equipos causa disminución de flujo, taponamiento, reduce la transferencia de calor en los intercambiadores, tapona los platos de las fraccionadoras. La salmuera es también muy corrosiva y representa una fuente de compuestos metálicos que puede envenenar los costosos catalizadores. Por lo tanto, las refinerías usualmente desalan el crudo de entrada a menos de 1 Libra por Mil Barriles (LMB). Esta corrosividad de la salmuera producida ha resultado también en especificaciones en el contenido de salinidad del crudo de 20-30 LMB para la transportación en carros tanque o ductos.

El desalado en campo reduce la corrosión corriente abajo (bombeo, ductos, tanques de almacenamiento, carros tanque). Adicionalmente la salmuera producida puede ser adecuadamente tratada para que no cause los daños mencionados en los equipos y sea inyectada al yacimiento, resolviendo un problema ambiental. En la década de los 70, en el medio oriente se producía crudo seco, libre de sal; sin embargo ésta situación ha cambiado. El envejecimiento del yacimiento y la inyección de agua de mar para mantener la presión del yacimiento han ocasionado el incremento en el corte de agua del crudo producido por lo que se ha requerido desalar en el campo.

### **1.1.3 Proceso de deshidratado-desalado de aceite crudo**

El equipo convencional para el deshidratado-desalado incluye<sup>9,10,14</sup>.

- Un equipo convencional de deshidratación (eliminador de agua libre, tratador- calentador o unidad electrostática).
- Una “te” para inyectar el agua de dilución.
- Un mecanismo que mezcle adecuadamente el agua de dilución con el agua y las sales del crudo.
- Un segundo tratador (tipo electrostático o tratador-calentador) para separar nuevamente el crudo y la salmuera. Con base en el desalado de una etapa, el requerimiento del agua de dilución es usualmente de 5-7 % con respecto de la corriente de crudo. Sin embargo, si el agua de dilución es escasa, el desalado en dos etapas reduce el requerimiento del agua de dilución a 1-2 % con respecto de la corriente del crudo. A continuación se muestra un diagrama de flujo de un sistema convencional de deshidratación y desalado.



**Fig. 10.** Esquema general para el sistema de deshidratado-desalado.

La variable más importante para reducir el requerimiento de agua de dilución es el nivel de deshidratación.

$$LMB = 1000 \left( \frac{\% \text{ agua}}{100 - \% \text{ agua}} \right) (350 * g_{e_{\text{agua}}}) \left( \frac{pp\text{ peso}}{1 * 10^6} \right) \quad (3)$$

Usando la base convencional de 1,000 bls de crudo limpio, la ecuación 3 se utiliza para calcular el contenido de sal en el crudo para un nivel de deshidratación/desalado expresado como %vol. remanente de agua y salinidad. Se muestra

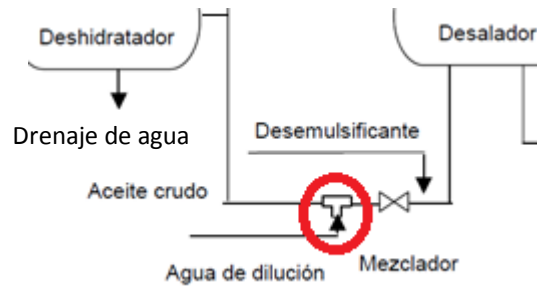
claramente que la dilución de la salmuera de entrada, para alcanzar la especificación de salinidad requerida es inversamente proporcional al nivel de deshidratación alcanzado. Es importante reducir el % de agua del crudo deshidratado para mantener baja la salinidad del crudo. Esto explica el uso frecuente de los tratadores electrostáticos para reducir el % agua remanente en el crudo a valores de 0.1-0.15 % volumen, ya que sin el campo electrostático, el porcentaje de agua remanente en el crudo varía entre 0.2-1.0 %vol. En muchos casos es muy difícil alcanzar valores de 0.5 % de agua sin el uso de los tratadores electrostáticos.

Un parámetro aún importante y sin mencionar hasta el momento es la eficiencia de mezclado. Después de la deshidratación el % de agua remanente en el crudo existe como pequeñas gotas de agua dispersas de modo uniforme en el seno del crudo. Un completo mezclado de todas esas gotas no es posible. Por lo tanto, es una práctica estándar asumir que una fracción,  $E$ , del agua de dilución se mezcla completamente con las pequeñas gotas del % de agua remanente en el crudo, mientras que la porción restante,  $(1-E)$  del agua de dilución pasa a través del equipo desalador sin sufrir ningún cambio. Generalmente “ $E$ ” se considera como la eficiencia de mezclado. En la práctica la eficiencia de mezclado varía con el % de agua del crudo, el volumen del agua de dilución y la intensidad de la compatibilidad del crudo con el agua de dilución.

Los métodos utilizados para el mezclado son los siguientes<sup>14</sup>:

1. Bombear el agua de inyección al crudo a través de una “te”, *Figura 11*.
2. Inyectar el agua de dilución a través de una “te” y posteriormente provocar el mezclado con una válvula tipo globo parcialmente abierta con una caída de presión de 15-25 psi.
3. Bombear el agua de dilución a través de unas boquillas y posteriormente con una válvula de control provocar una caída de presión de 5-15 psi.
4. Adicionar mezcladores estáticos los cuales requieren altas velocidades de flujo

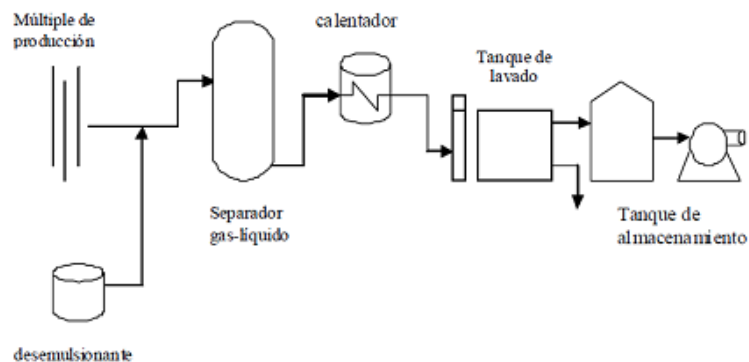




**Fig. 11.** Sistema de mezclado para deshidratado-desalado de crudo.

### 1.1.3.1 Unidades de separación

Después de la extracción del crudo, la producción proveniente de los diferentes pozos pasa a través de un proceso complejo, pero antes de todo ello, la mezcla pasa por el múltiple: sistema que dependiendo de la presión, si es baja, alta o de prueba, es seleccionada para ser enviada a un tratamiento adecuado; cada una de estas líneas recorrerán tuberías de 6 pulgadas de diámetro a través de las cuales circula la mezcla gas-crudo-agua que es canalizada a los separadores gas-líquido donde se elimina el gas disuelto. Luego, la emulsión pasa a un separador gravitacional para eliminar el agua libre y el crudo no emulsionado. La emulsión restante se lleva al sistema de tratamiento seleccionado para la aplicación de calor y/o corriente eléctrica, y finalmente el crudo separado pasa a un tanque de almacenamiento<sup>10</sup>.



**Fig. 12.** Esquema de una estación para deshidratar crudo

### 1.1.3.1.1 Separadores gas-líquido

Los separadores horizontales o verticales sirven para separar el gas asociado al crudo que proviene desde los pozos de producción. El procedimiento consiste en que la mezcla de fluidos entrante choca con las placas de impacto o baffles desviadores a fin de promover la separación gas-líquido mediante la reducción de velocidad y diferencia de densidad.

### 1.1.3.1.2 Separadores gravitacionales

Su funcionamiento consiste en que la emulsión entra al área de desgasificación, donde se produce la liberación del gas remanente a través del sistema de venteo. En seguida, la fase líquida desciende por el tubo desgasificador y entra a la zona del agua de lavado a través de un distribuidor, que se encarga de esparcir la emulsión lo más finamente posible a fin de aumentar el área de contacto entre el agua de lavado y la emulsión, favoreciendo así la coalescencia de las partículas de agua. La emulsión fluye a través del agua en el interior del tanque de lavado siguiendo la trayectoria forzada por baffles internos que permiten incrementar el tiempo de residencia. El petróleo, por ser más ligero que la emulsión, asciende pasando a formar parte de la zona correspondiente al petróleo deshidratado.

### 1.1.3.1.3 Calentadores

Los tratadores-calentadores pueden ser de tipo directo e indirecto en función de la forma en que se aplica el calor.

**Calentadores de tipo directo:** el calor es transferido por contacto directo de la corriente alimentada con la superficie interna del calentador. Aunque este tipo presenta problemas de sedimentos y de corrosión, puede manejar mayores volúmenes de fluidos con menor gasto de combustible que los calentadores indirectos. Operan eficientemente en procesos de baja presión y donde los fluidos manejados no son muy corrosivos. Los más utilizados son los calentadores de fuego directo con cajas de fuego de tipo vertical. El diseño normal de un calentador tipo vertical cumple las siguientes funciones:

- Desgasificado de la emulsión de entrada
- Remoción de arenas, sedimentos y agua libre previo al calentamiento
- Lavado con agua y calentamiento de la emulsión
- Coalescencia y asentamiento de las gotas de agua.

El crudo deshidratado caliente puede ser usado para precalentar la emulsión de entrada usando un intercambiador de calor. Los calentadores no son recomendables para remover grandes cantidades de agua libre, debe usarse un separador EAL o FKW.

Las mismas funciones básicas son previstas en un calentador directo tipo horizontal. La alimentación es parcialmente desgasificada, luego es direccionada hacia la parte de abajo del equipo para la separación del agua libre y la arena. Después, la alimentación es calentada y sufre una última desgasificación. Posteriormente, a través de un distribuidor pasa a un baño de agua para finalmente pasar a la sección de coalescencia.

Las partículas sólidas, tales como arena, escama, productos de corrosión se depositarán en la parte inferior de estos equipos. Si estos sedimentos no son removidos puede causar los siguientes problemas:

- Acumularse y ocupar un volumen importante en el recipiente y eventualmente bloquear la corriente de alimentación
- Bloquear la transferencia de calor, ocasionando finalmente el colapso del equipo de calentamiento
- Interferir en los controles de nivel, ánodos, válvulas, medidores y bombas
- Asimismo pueden incrementar el crecimiento bacteriano y la velocidad de corrosión.

Para prevenir el depósito de estos sedimentos se pueden instalar “hidrojets” que operando a 30 psia por arriba de la presión de operación del calentador, remueven los sedimentos para su posterior drenado por la parte inferior del recipiente. Otra alternativa es usar inhibidores de corrosión.

**Calentadores de tipo indirecto:** el proceso de transferencia de calor se efectúa mediante un baño de agua caliente, en el cual se encuentra sumergida la tubería que transporta la emulsión. Este tipo de calentadores disminuye el riesgo de explosión y son utilizados en instalaciones donde es posible recuperar calor, tales como el gas caliente de salida de las turbinas.

#### 1.1.3.1.4 Coalescedores electrostáticos

Un deshidratador electrostático está dividido en 3 secciones. La primera sección ocupa aproximadamente el 50% de su longitud y es llamada “*Sección de calentamiento*”. La segunda sección es llamada “*Sección central o control de nivel*” y esta ocupa alrededor del 10% de su longitud ubicada adyacente a la sección de calentamiento. La tercera sección ocupa el 40% de la longitud del deshidratador y es denominada “*Sección de asentamiento*” del agua suspendida para producir crudo limpio. Las parrillas de electrodos de alto voltaje están localizadas en la parte superior del recipiente, arriba de la interfase agua-aceite.

Por ser un separador muy empleado, se dedica un apartado a sus características y funcionamiento en la siguiente sección.

#### 1.1.3.2 Desaladoras

El desalado es el medio fundamental para purificar el petróleo crudo antes de su refinación; siendo su objetivo principal la eliminación máxima de sal y reducir la cantidad máxima de contaminantes que contiene el crudo de cargas tales como: ácidos, bases, metales y sólidos suspendidos o filtrables mediante la deshidratación del crudo por medio de Desaladoras en serie o en paralelo. Antes de entrar a estas, un desemulsificante se dosifica en la corriente del crudo, cuya función es la de romper la emulsión y facilitar eficientemente la separación del agua, sal y sedimentos, ya que estos y los contaminantes orgánicos, por su paso a través del tren de precalentamiento promueven el ensuciamiento de los equipos de intercambio de calor y además dan a la formación de agentes corrosivos en particular HCl.

El desalado recurre al uso de equipos denominados *deshidratadores electrostáticos* y consiste en aplicar un campo eléctrico para acelerar el proceso de aproximación de las gotas de la fase dispersa<sup>11</sup>. El propósito de este proceso es eliminar las sales e impurezas que tienen los petróleos crudos, los cuales son enviados a las unidades despuntadoras. Los sólidos en suspensión y las sales disueltas en las minúsculas gotas de agua dispersas en el seno del petróleo, son extraídos en los desaladores porque es antieconómico decantarlas y eliminarlas por gravedad en los tanques de almacenamiento<sup>12</sup>.

### **1.1.3.2.1 Tipos de Desaladoras<sup>13</sup>**

Existen varios tipos de Desaladoras que difieren básicamente en la localización de la distribución de la emulsión agua-aceite, y cada una es capaz de adaptarse a cualquier situación de desalado, sin embargo, sus características particulares hacen que su funcionamiento sea mayor para ciertos servicios específicos.

#### **1.1.3.2.1.1 Cieléctrica**

Es una desaladora de un solo paso, elimina sales como cloruro de sodio en un porcentaje del 90%, no permite la adecuada remoción de sales hidrolizables de calcio y magnesio, tiene un distribuidor ajustable que proporciona un flujo horizontal de la emulsión en el campo eléctrico, se recomienda para crudos pesados y maneja flujos variables.

#### **1.1.3.2.1.2 Baja velocidad**

Alimenta la emulsión en la fase acuosa de donde ésta fluye verticalmente hacia el campo eléctrico, opera mejor para crudos ligeros y medios, el desalado lo hace en dos etapas en el mismo recipiente o bien en dos desaladoras en serie.

El agua de lavado fresca se alimenta a la segunda etapa, de la cual se manda a la primera. Remueve el 90% de sales en la primera etapa y el restante en la segunda, así mismo, la remoción de los sedimentos en un 90% y sólidos suspendidos de 10 a 40%. Su eficiencia de desalado es de 94-96% obteniéndose menos de 1 LMB a la salida como cloruros.

### 1.1.3.2.1.3 Dieléctrica

Alimenta dos corrientes de la emulsión agua-aceite entre tres electrodos, permitiendo una mayor capacidad por unidad de volumen de recipiente que las desaladoras de flujo vertical. Su eficiencia de desalado es de 98-99%, soporta más altas cantidades de sales a la entrada, hasta 100 LMB, y con contenido de sales a la salida menor a 1 LMB, removiendo de 10-15% de sólidos, disminuyen el consumo de aditivos y considerablemente el arrastre en el agua de salmuera.

Básicamente el proceso de desalado consiste en precalentar el crudo para disminuir su viscosidad, inyectar agua de lavado o excenta de sales, producir una mezcla íntima entre ambos, ponerla en contacto con el agua residual del crudo y, posteriormente, separar el agua conteniendo una mayor proporción de impurezas. En definitiva se lleva a cabo la disolución de las sales presentes en el crudo, generándose pequeños electrolitos (gotas), sensibles a las variaciones de un campo eléctrico<sup>14</sup>.

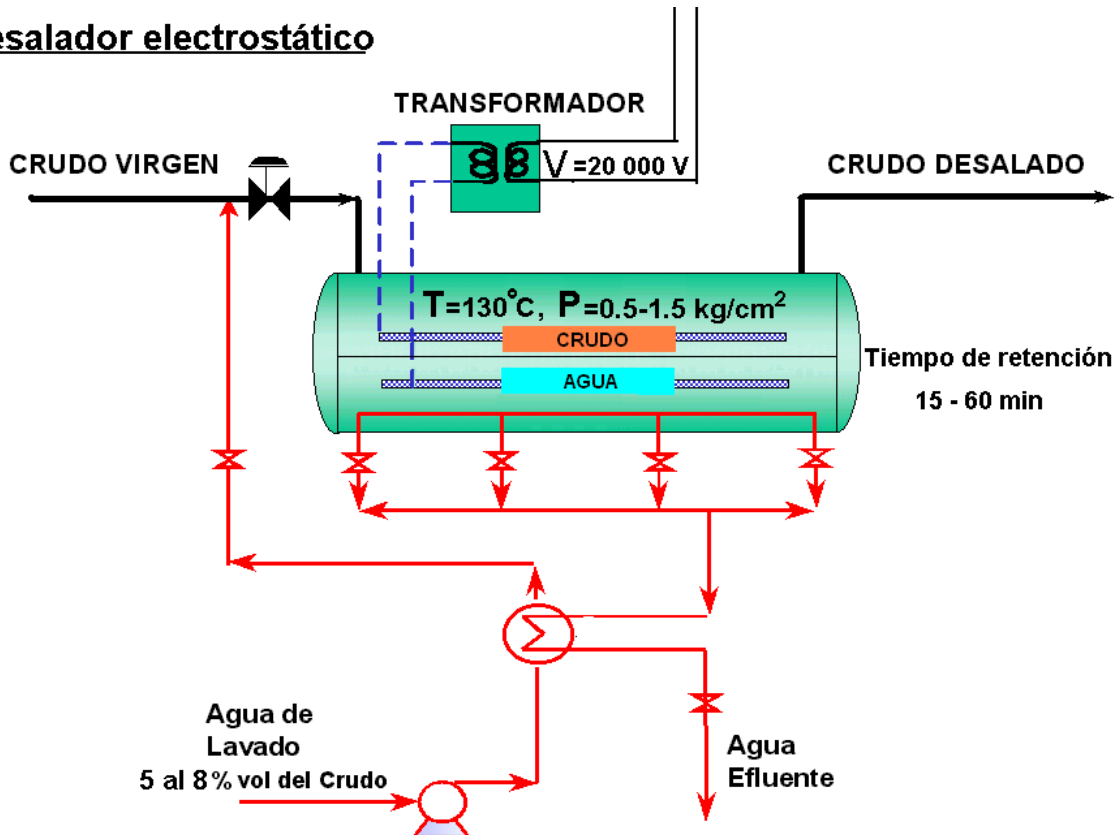
Para lograr la mezcla se usan válvulas emulsificadoras o mezcladores estáticos. Posteriormente se la envía a un acumulador, donde se hace fluir la corriente uniformemente a través de un campo eléctrico de alto voltaje (20.000 V), generado por pares de electrodos<sup>15</sup>. Las fuerzas eléctricas dentro del campo provocan que las pequeñas gotitas de agua coalezcan, formando gotas más grandes que se pueden decantar en el equipo. El crudo libre de sales (crudo desalado) sale por la parte superior del equipo.

La coalescencia de las gotas en el desalador es provocada por fuerzas eléctricas generadas entre las gotas de agua. El campo eléctrico induce a que las pequeñas gotas se conviertan en dipolos eléctricos, que interactúan entre sí, es algo discutible si se generan atracciones entre ellas, forzándolas a agruparse en gotas mayores, que pueden ser decantadas por gravedad<sup>16</sup>. El efecto del campo alterno hace que las gotas se muevan (vibrando) en fase con el campo, lo que favorece la coalescencia de las gotas.

Los parámetros a controlar dentro de una desaladora son<sup>17</sup>:

- Gasto de crudo y agua, así como del producto desemulsificante.
- Temperatura en el sistema
- Presiones en diferentes puntos del sistema
- Posiciones de válvulas (abierto-cerrado), del sistema.
- Voltaje en el recipiente interno de coalescencia electrostática.

### Desalador electrostático



*Fig. 13. Esquema de operación de un desalador electrostático.*

Las especificaciones del agua de lavado del crudo a la entrada de las desaladoras deben ser:

- pH                                    6.0 – 7.5 máx.
- Cloruros                              < 30 ppm
- Sólidos totales                      < 70 ppm
- Oxígeno disuelto                  0

---

|   |               |            |
|---|---------------|------------|
| ➤ | Aceite        | 0          |
| ➤ | Sedimentación | 0.1 % vol. |
| ➤ | Alcalinidad   | 96         |
| ➤ | Conductividad | 140 máx.   |
| ➤ | Amoniacales   | < 10ppm    |

## 1.2 Polímeros desemulsificantes de aceites crudos

Para lograr entender el universo de los polímeros, ha sido necesario crear una nueva rama en la ciencia de los materiales<sup>18</sup>, se denomina entonces ciencia de los polímeros y sus fundamentos están basados principalmente en la física, la físico-química, la ingeniería química y la ingeniería mecánica. La unión de las ramas de estas disciplinas, ayudan a estudiar la diversidad de propiedades de clase; origen, dureza, morfología, comportamiento térmico, composición, isomería, mecanismo de reacción, etc., no obstante, en este trabajo se hablará tan solo de lo concerniente al tema de estudio.

### 1.2.1 Polímeros

Denominados así por locución greco-latina; *πολυ* (poly, muchos); *meros* (simple), indicando sustancias químicas con una estructura molecular en la que existe la repetición de unidades simples de masa molecular relativamente baja denominadas monómero. Los polímeros tienen la peculiaridad de ser moléculas sumamente grandes (macromoléculas), puede poseer una masa molecular de entre  $1 \cdot 10^4$  y  $1 \cdot 10^{10}$  g/mol, cuando la molécula está constituida con pocas unidades monoméricas su valor no supera los 10,000 g/mol y se le designa el nombre de oligómero. Es adecuado ahora enfatizar el valor que representa la masa molecular dentro del campo de los polímeros, pues una gran parte de su aplicación depende de esto.

#### 1.2.1.1 Composición química de los polímeros

El monómero es una molécula química, sencilla o compleja pero única, y con ella se constituye un polímero, ahora bien, ¿es posible tener diferentes monómeros

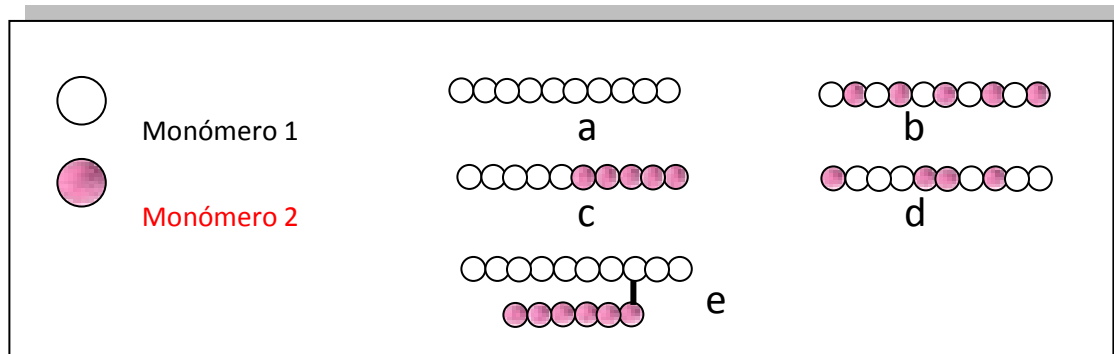


para formar un polímero? Desde luego es factible solo sí los monómeros cuentan con las características químicas para reaccionar entre ellos y poder formar cadenas.

El nombre que reciben las macromoléculas acorde a su cantidad de monómeros presentes es definido para cada uno, agregando un prefijo a la palabra polímero se conoce:

- Homopolímero: Un solo monómero conforma su estructura.
- Copolímero: Constituido con dos monómeros diferentes.
- Terpolímero: Formado con tres monómeros diferentes.
- Cuaterpolímero: Se crea a partir de cuatro monómeros diferentes.
- Heteropolímero: Se considera un polímero formado por varios tipos de monómeros, tomando desde 2 hasta n monómeros empleados.

Las combinaciones que muestra un polímero conformado con dos o más monómeros en la estructura molecular, es de varios tipos, siendo un factor importante para las propiedades finales del material, *Figura 14*.



**Fig. 14.** a) Homopolímero, b) Copolímero, c) C-bloques, d) C-Aleatorio, e) C-Injerto

### 1.2.1.2 Reacciones de polimerización

La reacción química por la cual se obtienen los polímeros se denomina *polimerización*. Existen muchas de estas reacciones y son de distintas clases. Pero todas las polimerizaciones tienen un detalle en común: comienzan con moléculas pequeñas, que luego se van uniando entre sí para formar macromoléculas<sup>19</sup>.

### 1.2.1.2.1 Polímeros de condensación

Polímeros formados mediante la reacción entre grupos funcionales complementarios, normalmente de distinta naturaleza como un grupo carboxilo y un alcohol, generalmente existe la eliminación de una molécula pequeña como el agua o HCl, después el grupo resultante de la reacción pasa a formar parte en la cadena principal del polímero, repitiéndose a lo largo de ella.

### 1.2.1.2.2 Polímeros de adición

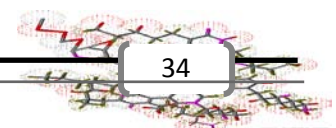
El crecimiento en cadena como también se le conoce, principia con la ruptura del iniciador formando un centro activo nombrados catión, anión y radical libre. Ocurre por la propagación del centro por las adiciones sucesivas de gran número de moléculas de monómero a la cadena de reacción, generalmente son más rápidas que las reacciones de condensación. La unidad repetitiva tiene la misma composición que la del monómero.

Características de esta reacción de polimerización:

- Se presenta en tres etapas: *Iniciación, propagación y terminación.*
- El grado de polimerización puede ser muy elevado.
- El monómero se consume lentamente, pero la masa molecular crece rápidamente.
- La rapidez de polimerización aumenta rápidamente cuando se genera el iniciador activo y se mantiene relativamente constante hasta que se termina el monómero.
- Generalmente requiere de la apertura de un doble enlace del monómero para iniciar y propagar la reacción.

#### 1.2.1.2.2.1 Polimerización por radicales libres

Un radical libre es una especie química en donde uno o varios átomos, tienen un electrón desapareado y no están cargados eléctricamente. Su estabilidad dentro del medio reaccionante debe ser suficientemente grande para que un cierto núme-



ro de moléculas de monómero pueda reaccionar. Su desaparición está relacionada con la probabilidad de encuentro con otro radical. Debido a su rápida combinación es difícil determinar la concentración, por el corto tiempo de vida<sup>20,21</sup>.

#### 1.2.1.2.2.2 Polimerización por coordinación

Descubierta por Ziegler y Natta en los años 50. Se inicia por catalizadores organometálicos de metales de transición. Estos compuestos se coordinan con el monómero y la cadena polimérica. Las ventajas de estos sistemas radican en que:

- Permiten la obtención de polímeros altamente estéreo-regulares.
- Permiten polimerizar alfa-olefinas que no reaccionan con otros sistemas.
- Permiten obtener polietileno lineal cristalino (alta densidad).
- Pueden conseguirse polimerizaciones regulares de dienos conjugados.

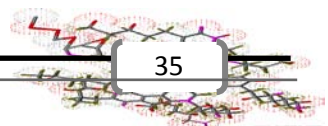
Un catalizador Ziegler – Natta es una combinación de:

- Un haluro de metal de transición de un elemento de los grupos IV a VIII (Ti, V, Cr, Zr, Mo). Catalizador.
- Un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III (Al, Mg, Zn). Co-catalizador.

#### 1.2.1.2.2.3 Polimerización catiónica

A diferencia del sistema radicalario, en la *polimerización iónica*, los iniciadores actúan en presencia de contraiones, la presencia de estos puede influir en el avance de la polimerización. Este tipo de polimerización es más complejo que el radicalario, sin embargo son más versátiles por su estereoquímica. A pesar de las ventajas, comercialmente, están más extendidas las polimerizaciones radicalarias.

En la *polimerización catiónica* las especies que se propagan son carbocationes, generados por adición electrófila del iniciador al monómero. La rapidez de polimerización es muy alta y en muchas ocasiones no se puede controlar. Se requiere un disolvente y ausencia de impurezas. Los iniciadores más frecuentes son ácidos



fuerzas como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que dan aniones poco nucleófilos. Generalmente, la cadena pierde su actividad por alguna reacción de transferencia al monómero, que compite con la propagación. También se emplean agentes de terminación, como agua, aminas, sulfuros y éteres que producen cationes estables no reactivos<sup>22</sup>.

#### 1.2.1.2.2.4 Polimerización aniónica

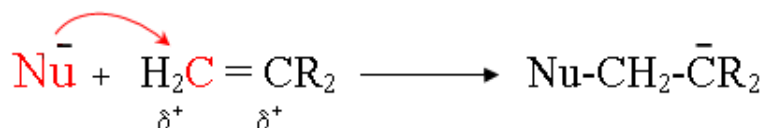
La *Polimerización aniónica*, conocida también como polimerización viviente, es de gran importancia debido a las posibilidades que brinda de obtener materiales con una menor dispersión de masas moleculares, lo que significa gran homogeneidad en las moléculas. La polidispersidad típica para este tipo de polimerización,  $I = M_w/M_n$  se encuentra entre 1.01 y 1.40<sup>23,24</sup>.

#### 1.2.1.3 Técnica de polimerización aniónica

##### 1.2.1.3.1 Mecanismo general de la polimerización aniónica

Dentro del mecanismo de polimerización aniónica descrito a continuación, se incluye la *polimerización aniónica de apertura de anillo*. Este proyecto se enfocó a la polimerización de éteres cíclicos, específicamente los óxidos de propileno y etileno. Finalmente, se destacará la importancia del polímero obtenido a partir de este primer monómero.

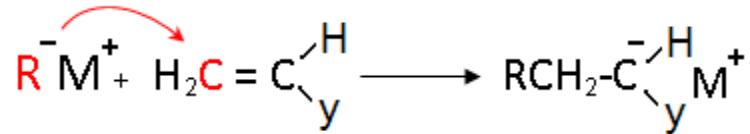
Las especies que se propagan son carbaniones, generados por adición nucleófila del iniciador al monómero.



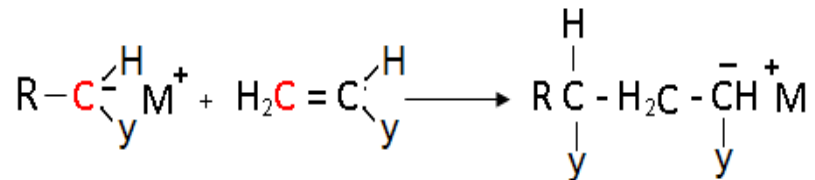
Los monómeros deben tener grupos funcionales capaces de estabilizar el carbanión, por ejemplo:  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ , vinilo, fenilo. Los iniciadores más frecuentes son reactivos organometálicos (fenil-litio), alcóxidos alcalinos y amidos alcalinos.

Consta de 3 etapas:

Iniciación; Se produce una especie inicial con un grupo electronegativo unido directamente al carbanión.



Propagación; En una polimerización en solución, la polaridad del disolvente influye notablemente en la rapidez de la inserción. En general las polimerizaciones son más rápidas en disolventes polares.

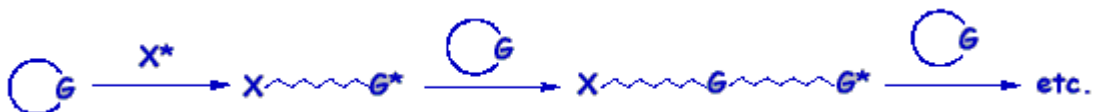


*Terminación:* Al poseer los extremos de cadena cargas de igual signo no tiene lugar el acoplamiento. La terminación por abstracción de un hidruro al metileno contiguo al carbanión es muy improbable. La transferencia de un hidruro al monómero también lo es. La terminación puede darse por reacción con impurezas como H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>. Se pueden evitar las terminaciones utilizando monómeros muy puros.

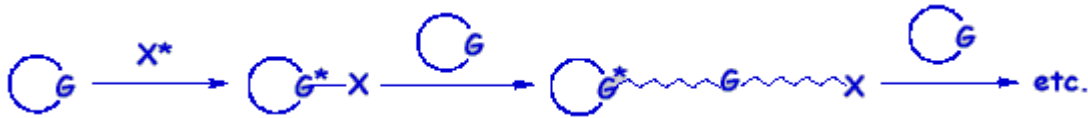
#### 1.2.1.3.1.1 Polimerización aniónica de apertura de anillo

La apertura de anillo se puede iniciar por cationes, aniones o por catalizadores coordinativos. Los procesos de polimerización utilizadas solo son en masa y en solución. El mecanismo de polimerización varía con el tipo de monómero y de iniciador, pero puede seguir uno de estos esquemas generales<sup>25,26</sup>.

- *El monómero es atacado por el catalizador y se produce la apertura del anillo. La especie intermedia formada ataca a otra unidad cíclica, que es el caso que nos interesa.*



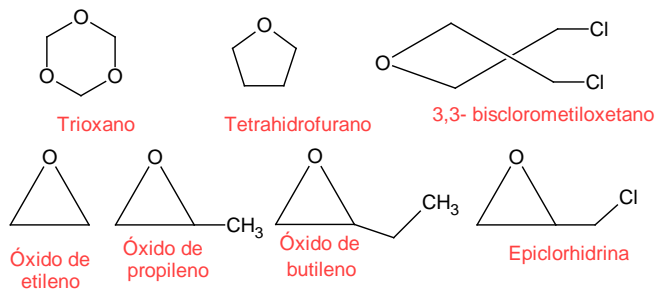
- El catalizador ataca al monómero y forma una especie de coordinación, que reacciona con un segundo monómero, abriéndose el ciclo.



El ejemplo específico de las etapas de polimerización del óxido de propileno, uno de los monómeros más empleados a nivel industrial, se da en el capítulo de la parte experimental.

### 1.2.1.3.1.2 Polimerización aniónica de éteres cíclicos

Los éteres cíclicos muestran una tendencia a polimerizar según el tamaño del anillo en el siguiente orden  $3 > 4 > 8 > 7 > 5 > 6$ , por ello los epóxidos son muy reactivos, uno de los más utilizados es el *óxido de propileno* que presenta propiedades similares a las del óxido de etileno pero es menos volátil y su actividad biológica es menor, a las temperaturas normales es un gas incoloro, muy inflamable y de olor similar al del éter. Licúa a  $34.23\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se congela a  $-112.13\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La polimerización de estos puede iniciarse aniónica, catiónicamente o por coordinación<sup>27,28</sup>.



**Fig. 15.** Ejemplo de éteres cíclicos más utilizados

La polimerización aniónica de éteres cíclicos para generar poliéteres se obtiene a través de la reacción de apertura de anillo revisada en el subtema anterior. Las características de esta reacción son:

- Se utilizan iniciadores básicos como alcóxidos o hidróxidos pudiendo ser KOH, RbOH, CsOH, NaOH y LiOH<sup>29</sup>.

- Se obtienen polímeros de baja masa molecular. Esto es debido a que la etapa de iniciación es muy rápida respecto a la de propagación.
- El extremo de la cadena en crecimiento permanece activo si no interviene alguna impureza que provoque terminación.

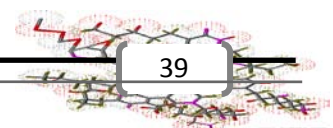
#### 1.2.1.4 Masa molecular de los polímeros

Debido a las características propias de los polímeros en cuanto a su formación, y a diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas, una muestra de polímero está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos pero con distinta longitud de cadena y, en consecuencia, de diferente masa molecular. A este tipo de polímeros se les considera materiales polidispersos. Así, la masa molecular de un polímero es realmente la masa molecular media de la mezcla de moléculas de tamaños diferentes que forman el material.

##### 1.2.1.4.1 Expresiones de masa molecular

La masa molecular promedio en número,  $M_n$ , no es muy difícil de entender. Es solamente la masa total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividido por el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra. Generalmente se determina experimentalmente por propiedades coligativas como la presión osmótica que cuenta el número de moléculas presentes.

La masa molecular promedio en peso  $M_w$ , es un poco más complicada. Está basada en el hecho de que una molécula más grande contiene más de la masa total de la muestra polimérica que las moléculas pequeñas. Muchas veces se determina experimentalmente a partir de dispersión de luz, el cual es un método que depende del tamaño de las moléculas más que del número.



La masa molecular promedio en viscosidad,  $M_v$ , la cual puede calcularse a partir de la viscosidad de una solución polimérica. El principio es muy simple: las moléculas poliméricas más grandes forman una solución más viscosa que las moléculas pequeñas. Obviamente, la masa molecular obtenida por medición de la viscosidad, es distinta de la masa molecular promedio en número o en peso, pero se acerca más al promedio en peso que al promedio en número. Se obtiene a partir de medidas de viscosidad y es muy útil por la facilidad de su determinación.

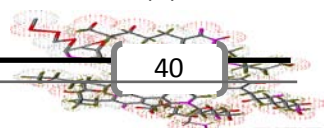
**Tabla 1.** Expresiones para representar la masa molecular de los polímeros<sup>19,44</sup>

| PROMEDIO             | SÍMBOLO   | TÉCNICA                             | DEFINICIÓN   |
|----------------------|-----------|-------------------------------------|--|
| En número            | $M_n$     | Osmometría                          | $M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$  |
| Viscosimétrico       | $M_v$     | Viscosimetría Capilar               | $M_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$ |
| En peso              | $M_w$     | Dispersión de luz                   | $M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$                                    |
| z, Tercer promedio   | $M_z$     | Ultracentrifugación y Difusión      | $M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$                                  |
| z+1, Cuarto promedio | $M_{z+1}$ | Ultracentrifugación y Sedimentación | $M_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3}$                              |

En  $M_v$ ,  $\alpha$  es un parámetro comprendido entre 0.5 y 1 que se obtiene por medidas de viscosidad en disolución.

Siendo  $N_i$  el número de macromoléculas de masa molecular  $M_i$ . Teniendo en cuenta que la fracción en peso de cada macromolécula es:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i} \tag{4}$$



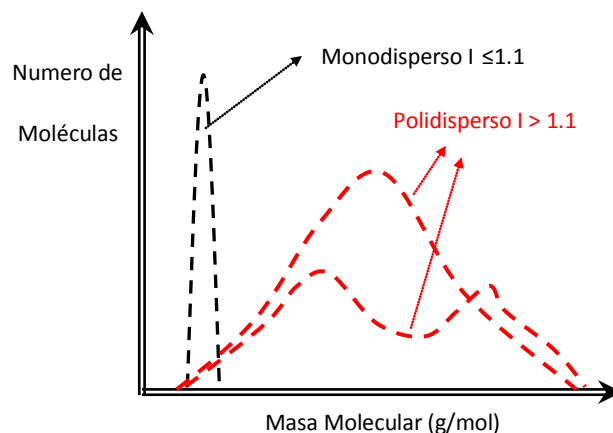


Los promedios en número y en peso se pueden calcular también como:

$$M_n = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} \quad ; \quad M_w = \sum_i w_i M_i \quad (5)$$

#### 1.2.1.4.2 Índice de polidispersidad

Frecuentemente tras el proceso de polimerización se obtiene una mezcla de cadenas moleculares que teniendo todas las mismas estructuras químicas, difieren en su tamaño o grado de polimerización, es decir los polímeros son *polidispersos*. Sin embargo, cuando el polímero tiene un tamaño molecular bien definido y único para todas sus cadenas, se dice que es *monodisperso*.



**Fig. 16.** Curvas de distribución: monodispersa (negra) y polidispersa (roja)

Los polímeros monodispersos se obtienen generalmente en condiciones especiales (polímeros biológicos). Los polímeros sintéticos son generalmente polidispersos.

La relación entre los valores de los distintos promedios ( $M_n/M_w$ ) y ( $X_w/X_n$ ) se conoce como *índice de polidispersidad* ( $I$ ) y se utiliza a menudo para dar una idea de la heterogeneidad de la masa molecular en las muestras de polímeros, o lo que es lo mismo, para evaluar la anchura de la curva de distribución de las masas mole-

culares. Para valores de  $I \leq 1.10$  la muestra es monodispersa, cuanto más alejado se encuentre  $I$  de este valor, más polidispersa es la muestra y más ancha la distribución.

Para un polímero polidisperso el valor relativo de cada uno de los promedios es:

$$M_n < M_v < M_w < M_z < M_{z+}$$

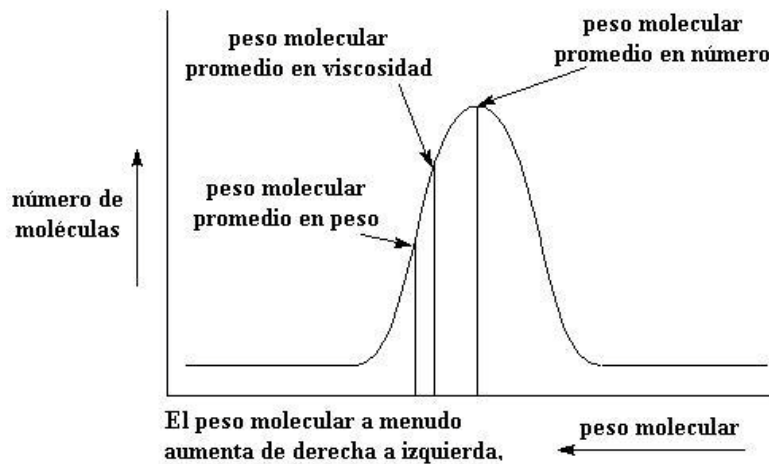


Fig. 17. Distribución de las masas moleculares

### 1.2.1.4.3 Métodos para determinar la masa molecular

Entre las técnicas de determinación de la masa molecular podemos citar; la dispersión de luz, ebulloscopía, crioscopía, ultracentrifugación, análisis de grupos terminales, viscosimetría, rayos gamma, entre otras. La Figura 18 muestra un panorama de las principales maneras de determinar conforme las características.

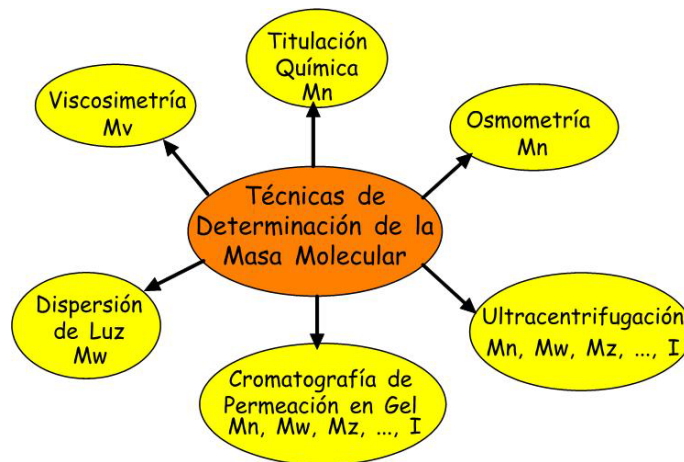


Fig. 18. Técnicas específicas para determinación de la masa molecular

Por otro lado, la técnica que proporciona mayor información sobre las masas moleculares es la Cromatografía de Exclusión de Tamaño. La determinación de la polidispersidad a partir de la determinación de  $M_w$  y  $M_n$  se realiza habitualmente mediante esta técnica basada en los principios del fraccionamiento en función del tamaño de las macromoléculas<sup>30</sup>. A continuación se mencionarán las más utilizadas para el presente proyecto.

#### 1.2.1.4.3.1 Viscosimetría

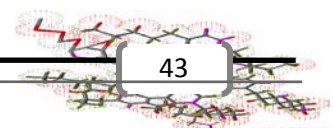
Una técnica muy empleada, fue desarrollada por Staudinger en 1930. Es una técnica fácil y rápida, además requiere de una instrumentación mínima que permite conocer la masa molecular promedio viscosimétrico ( $M_v$ ). Cuando el polímero es poco polidisperso,  $M_v$ , corresponde aproximadamente a  $M_w$ <sup>31</sup>.

Una de las características más obvias de las disoluciones de polímeros es su alta viscosidad (propiedad de un fluido que caracteriza su comportamiento al flujo), incluso cuando la cantidad de polímero añadida es pequeña<sup>32</sup>.

Para la medición de viscosidades de polímeros se preparan soluciones diluidas de los mismos. La viscosidad de una solución está dada por dos contribuciones, la del disolvente y la del polímero o soluto, por lo que ambos efectos tienen que ser separados para determinar la masa molecular. Las mediciones de viscosidad se realizan por comparación del tiempo de flujo requerido por un volumen específico de la solución de polímero.

Las mediciones de viscosidad de un polímero da información acerca de:

- La masa molecular promedio viscosimétrico ( $M_v$ ).
- La distribución de masa molecular y las dimensiones de las cadenas.
- Las características de viscosidad para el comportamiento de fluidez.



#### 1.2.1.4.3.2 Cromatografía de exclusión de tamaño

Técnica eficaz confiable, muy empleada para la determinación de la masa molecular, además de datos relevantes para un estudio más profundo de los materiales.

Se basa en la exclusión por tamaño molecular de los componentes a analizar. La fase estacionaria suele consistir en pequeñas esferas de dextrano o partículas de cristal con poros y canales de tamaño comparable al de las moléculas de la muestra. La fase móvil puede ser líquida o gaseosa. Las moléculas más pequeñas penetran en los poros tardando así más tiempo en atravesar la fase estacionaria, mientras que las más grandes no penetran en dichos poros, tienen menor recorrido, saliendo de la columna con más rapidez. Según su tamaño, las partículas que penetran en los poros, migrarán con mayor o menor velocidad.

Las separaciones en cromatografía de partición y en cromatografía de intercambio iónico se logran con diferentes interacciones de solutos con la fase móvil y la fase estacionaria. En contraste, la separación en cromatografía de exclusión por tamaño se lleva a cabo por diferencias en tamaño molecular y la habilidad de diferentes moléculas para penetrar los poros de la fase estacionaria a diferentes tamaños o magnitudes.

La cromatografía de exclusión por tamaño se usa extensivamente para las separaciones preparativas de macromoléculas de origen biológico, así como para la purificación de polímeros orgánicos sintéticos y determinación de su masa molecular.

#### 1.2.1.4.3.3 Titulación química

Realmente es una técnica de titulación indirecta donde no se titula la cantidad de ácido presente sino un exceso de sosa que no se neutraliza con el ácido presente. El proceso consiste en tener dos soluciones ácido-base; una con el titulante que se añade a la segunda con el reactivo a determinar, esto se logrará mediante la relación estequiométrica con la solución en la que conocemos su concentración hasta el punto de neutralizar<sup>33</sup>.

Se agrega un indicador a la solución que se titulará para percibir el vire entre un medio ácido y un medio básico, esto dependerá de la concentración de iones  $H^+$ . La solución vira en el punto en el que estequiométricamente se equilibran los grupos ácidos con los básicos.

#### 1.2.1.4.3.4 Osmometría

Basado en la diferencia de altura o presión osmótica ( $\Pi$ ) que se crea entre dos capilares que están conectados uno a un compartimiento con el solvente y el otro al compartimiento con solución de un polímero, que están separados por una membrana permeable al solvente pero no al soluto.

Como la presión osmótica es una propiedad coligativa, la masa molecular resultante será el promedio en número  $M_n$ . Este método permite medir masas moleculares entre  $1 \cdot 10^4$  y  $1 \cdot 10^6$ . Masas menores pueden permear la membrana y dar resultados inexactos; masas mayores dan una presión osmótica demasiado pequeña para ser medida con exactitud ya que  $M_n$  es inversamente proporcional a la presión osmótica.

Para una muestra de  $M_n = 1 \cdot 10^4$  g/mol la presión osmótica es alrededor de  $1 \cdot 10^4$  dinas/cm<sup>2</sup> que equivale a una altura aproximadamente de 20 cm, mientras que para una muestra de  $M_n = 1 \cdot 10^6$  g/mol la presión osmótica es de  $1 \cdot 10^2$  dinas/cm<sup>2</sup> que representa una altura aproximada de 0.4 cm.

Precisamente de los métodos para medir masas moleculares basados en propiedades coligativas, el de la presión osmótica es el que permite un mayor rango ya que soluciones diluidas dan alturas de varios centímetros, que pueden medirse con exactitud. Mientras que el método ebulloscópico mide  $1 \cdot 10^{-4}$  °C, la osmometría por presión de vapor  $1 \cdot 10^{-4}$  mm de mercurio, la crioscopía  $5 \cdot 10^{-4}$  °C, por lo que los métodos basados en estas propiedades no pueden medir masas moleculares que excedan de 20—30000 g/mol<sup>34</sup>.

### 1.2.1.5 Otras técnicas de caracterización de polímeros

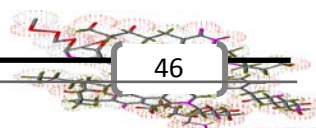
La caracterización de polímeros abarca desde su estructura microscópica, hasta sus propiedades útiles como materiales. La composición y estructura química, el tamaño y forma macromolecular, la morfología en estado sólido, el comportamiento frente a temperatura, frente a esfuerzos o en flujo, las reacciones que pueden sufrir, etc.; todos estos son aspectos de la caracterización de polímeros.

Por lo tanto, no es extraño observar que existen cuantiosas técnicas que son eficaces para obtener un estudio detallado de un material específico. De las técnicas más conocidas están: características generales de los polímeros y copolímeros; masa molecular: promedio y distribución; conformaciones; análisis de la composición de polímeros; pirólisis; Cromatografía de gases; técnicas espectroscópicas; Ultravioleta-visible; espectroscopía Infrarroja (IR) y Raman; resonancia magnética nuclear; resonancia paramagnética de espín; solubilidad y fraccionamiento; cromatografía de exclusión por tamaños; osmometría; viscosimetría; difusión de luz; naturaleza del estado sólido en polímeros; microscopía; métodos de difracción y dispersión; análisis térmico (DTA, DSC); análisis termogravimétrico (TGA); análisis termomecánico (TMA) y termomecánico dinámico (DMTA); momento dipolar y relajación dieléctrica (DMTA); propiedades mecánicas. Elasticidad de elastómeros; reología y viscoelasticidad; medidas dinámicas; viscosidad de fundidos y finalmente cromatografía de gases inversa<sup>35</sup>.

Las técnicas de caracterización utilizadas en el desarrollo de este proyecto se seleccionaron por las características del material y para la aplicación solicitada.

#### 1.2.1.5.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

La energía electromagnética infrarroja provoca movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los átomos de una molécula orgánica. Ésta, al absorber esa radiación, la convierte en movimiento vibracional-rotacional que al ser registrada y cuantificada, muestra un espectro de bandas y líneas características de



ciertos compuestos que permiten observar los grupos funcionales que conforman la estructura de la muestra. El espectro de un polímero puede variar dependiendo del estado cristalino o amorfo, debido a que pueden existir interacciones intermoleculares que dan lugar a la agudización o separación de ciertas bandas.

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

La intensidad de estas bandas representadas puede expresarse como transmitancia (T) o absorbancia (A)<sup>36</sup>.

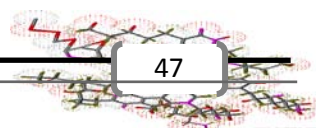
#### 1.2.1.5.2 Espectroscopía Raman

Con la aplicación de las transformadas de Fourier se ha aceptado la espectroscopía Raman como una técnica de rutina en los laboratorios. Esta técnica es muy sensible a las moléculas simétricas para las cuales el IR no lo es, es por ello que usando ambas técnicas puede obtenerse más información que con una sola.

El equipo cuenta con una radiación láser del infrarrojo cercano para excitar la muestra y entonces medir la luz emitida por la misma. La emisión tiene dos características importantes:

- Las frecuencias a las que la muestra emite la radiación.
- Las intensidades de la emisión.

Al determinar las frecuencias se posibilita la identificación de los grupos funcionales de la muestra, los cuales son conocidos al emitir frecuencias específicas.



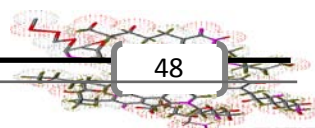
En espectroscopía Raman se obtiene un espectro en el que en el eje Y se grafica la intensidad y en el eje X la frecuencia, expresada en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). En Raman el eje X se convierte en un “desplazamiento Raman” que mide la diferencia entre las bandas espectrales observadas y la longitud de onda de la radiación usada por la fuente. La luz de la radiación se dirige a la muestra y cuando la alcanza, ésta la dispersa. De hecho la muestra se convierte en la fuente de radiación. Esta radiación que viaja al través de las rejillas ópticas es codificada por el interferómetro y, finalmente, llega al detector donde es transformada en un espectro para su posterior estudio<sup>37</sup>.

#### 1.2.1.5.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Método espectroscópico de análisis no destructivo. La resonancia magnética nuclear es un método espectral basado en las propiedades magnéticas de los núcleos y, en su aplicación más común, con propiedades del núcleo de hidrógeno. Afortunadamente, los electrones producen modificaciones débiles pero observables, siendo esos efectos electrónicos los que dan lugar a los desplazamientos químicos y a las constantes de acoplamiento, permitiendo así el estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas. Posteriormente el receptor traslada los datos para ser procesados y mostrar un espectro para estudiarlo y, finalmente, identificar la molécula, razón del éxito de la RMN en química orgánica<sup>38</sup>.

#### 1.2.1.5.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Utilizada para determinar la diferencia de energía recibida en una muestra, en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante. Durante este proceso el estado físico de un polímero puede cambiar de cristalino a viscoelástico (transición vítrea). Este parámetro define en gran medida la aplicación final del material. Por regla general, si se desea un polímero duro es necesaria una temperatura de transición vítrea mayor que la temperatura ambiente, por el contrario si se desea un polímero suave, la temperatura de transición vítrea tendrá que ser menor que la temperatura ambiente<sup>39</sup>.





### 1.2.1.5.5 Termogravimetría (TG)

La Termogravimetría, está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo análisis térmico diferencial (ATD) o calorimetría diferencial de barrido (DSC), ya que el empleo de ambas permite obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

### 1.2.2 Surfactantes

Un surfactante es una sustancia química anfifílica: posee doble afinidad en su estructura molecular, por una parte es polar (hidrofílica) y por otra apolar (lipofílica), tiene actividad inter-facial y se adsorbe a una interfase líquido/líquido o a una superficie sólido/fluido en forma orientada, disminuyendo la tensión interfacial o superficial<sup>40</sup>. Los surfactantes son efectivos si tienen alto peso molecular, que son comparables a los surfactantes naturales, y usados como emulsificadores; los desemulsificantes tienden a producir emulsiones inversas (W/O). Una teoría tradicional acerca de cómo trabajan los desemulsificantes, es que ellos “neutralizan” a los agentes emulsificadores; en otras palabras, rompen las emulsiones W/O, al tender en forma natural a formar emulsiones W/O. Otra explicación es que los desemulsificantes hacen que la película que rodea a la gota de agua se vuelva muy rígida o se contraiga para finalmente romperse.

Se explicó anteriormente que uno de los tratamientos son con compuestos químicos, también se mencionó que estos compuestos se nombran desemulsificantes; son agentes activos de superficie, similares a los emulsificadores, y realmente son moléculas poliméricas. Ahora se detallará por qué los desemulsificantes deben poseer ciertas características para ser empleados en la deshidratación del crudo.

Para que un buen agente desemulsificante sea útil en el proceso, tiene que cumplir tres acciones principales:

- Fuerte atracción hacia la interfase aceite-agua; deben desplazar y/o neutralizar a los emulsificadores presentes en la película de la interfase.
- Floculación: neutralizan las cargas eléctricas repulsivas entre las gotas dispersas, permitiendo el contacto de las mismas.
- Coalescencia: permiten que pequeñas gotas se unan a gotas más grandes que tengan suficiente peso para asentarse. Para esto se requiere que la película que rodea y estabiliza las gotas sea rota.

El reactivo además de tener un fuerte poder de atracción en la interfase, tiene influencia en la floculación y la coalescencia. Debe ser capaz de humectar a los sólidos con el objeto de poderlos pasar a la fase acuosa y así contar con el aceite tratado sin contaminantes que excedan a las especificaciones del crudo. El punto de inyección de este material es a la salida donde son mezclados los crudos de los pozos de producción, antes de los separadores.

### 1.2.2.1 Tipos de surfactantes

Los desemulsificantes se preparan a partir de bases tenso-activas. El éxito para obtener una formulación efectiva depende de la correcta selección y proporción que guarden entre ellos. La clasificación usualmente empleada para los tenso-activos depende de la porción hidrofílica de la molécula, es decir, son aquellos compuestos que son solubles o parcialmente solubles en agua y se divide en:

#### 1.2.2.1.1 Aniónicos

En su estructura el grupo hidrofílico posee una carga negativa. Existen dos clases de agentes aniónicos: los alifáticos y los aromáticos; los primeros son de mayor importancia técnica por su aplicación y disponibilidad, en este grupo se encuentran los jabones de ácidos grasos, alcoholes y ácidos grasos sulfatados, así como otros grupos.

### 1.2.2.1.2 Catiónico

El grupo hidrofílico posee una carga positiva, estos están formados por cadenas de 8 a 25 átomos de carbono, en su mayoría los tenso-activos catiónicos están constituidos por sales de amonio o de alquilamidas. La principal función de estos agentes de actividad superficial, es como inhibidores de corrosión, emulsionantes y dispersantes.

### 1.2.2.1.3 Anfotéricos

El comportamiento de estos depende del disolvente en que se encuentren. La característica principal de estos tenso-activos es que pueden tomar cualquier sentido eléctrico, se ionizan para obtener aniones o cationes activos, esto depende únicamente del pH de la solución en la que se encuentren disociados: en medio ácido tienen un comportamiento parecido al de los tenso-activos catiónicos y por el contrario en medio básico su comportamiento será tenso-activo aniónico.

### 1.2.2.1.4 No iónicos

Son de los más numerosos. Estos no tienen en su molécula una carga iónica, lo que los hace que sean pocos solubles en agua y la diferencia entre la porción hidrofóbica y la hidrofilia es menos marcada que en los tenso-activos mencionados anteriormente. Son derivados del etileno y el propileno principalmente, frente a la mayoría de los productos químicos tienen mucha estabilidad, se representan por compuestos etoxilados: productos obtenidos en la reacción de moléculas de óxido de etileno y compuestos de hidrógeno activo. Su mayor aplicación es en fluidos de perforación y en la formación de emulsiones. Este tipo de surfactantes son recomendados para el desalado electrostático porque no forman iones que afecten la corriente eléctrica de los electrodos en esos equipos<sup>41</sup>.

Un solo compuesto químico no puede proveer las tres acciones requeridas anteriormente citadas, por lo que los desémulsificantes comerciales son una mezcla de

varios desemulsificantes básicos (30-60 %) más la adición de un solvente adecuado para obtener un líquido que fluya a la menor temperatura esperada.

### 1.2.3 Concepto de HLB

La naturaleza del sistema tenso-activo o desemulsionante depende de factores físicos, especialmente aquellos que han actuado durante su formación, así como de factores fisicoquímicos; la influencia de estos últimos corresponde al efecto de las variables de formulación, es decir, de la naturaleza de las sustancias que conforman el sistema, y de sus respectivas concentraciones o proporciones. Adicionalmente, se considera la influencia de la temperatura, la que puede afectar notablemente las interacciones fisicoquímicas. En un compuesto desemulsificante es esencial disminuir la tensión superficial, y un adecuado balance en su afinidad hacia lo acuoso o bien hacia lo oleoso; puede resultar útil para la síntesis y formulación de un compuesto que sea de ayuda para el tratado en el deshidratado de crudos.

En 1949, Griffin notó que existía una relación entre la naturaleza de un surfactante y sus propiedades como agente tenso-activo y emulsionante. Introdujo el concepto de HLB (Balance Hidrofílico-Lipofílico) que, en esta época, revolucionó los métodos de formulación de las emulsiones y el manejo de los surfactantes<sup>42</sup>. El concepto HLB se basa en un método experimental que consiste en atribuir un cierto número HLB a los agentes emulsionantes a partir de datos relativos a la estabilidad de una emulsión. Este número HLB representa implícitamente varios parámetros y da cuenta del balance hidrofílico-lipofílico del sistema.

Griffin utilizó este procedimiento para emulsionar un aceite dado en el agua.

1. Escogió dos surfactantes de referencia, el ácido oleico y el oleato de potasio, para los cuales los números HLB fijados arbitrariamente fueron 1 y 20. Todos los otros números HLB se derivaron de estos dos estándares primarios. Se puede, sin embargo, comentar que en realidad estos números de 1 y 20 no se fijaron de manera absolutamente arbitraria,

pues Griffin tomó como HLB de un surfactante etoxilado la quinta parte de su proporción en peso de óxido de etileno; sin embargo, y por razones comerciales, él ocultó este hecho y presentó el concepto de manera axiomática.

2. En seguida se supone que los dos surfactantes utilizados como referencia primaria, como cualquier otro surfactante, pueden mezclarse siguiendo una regla lineal basada en las fracciones en peso:

$$HLB_M = X_1 HLB_1 + X_2 HLB_2 \quad (6)$$

$HLB_1$  y  $HLB_2$ ; números HLB de los surfactantes 1 y 2

$x_1$  y  $x_2$ ; fracciones en peso en la mezcla de los surfactantes 1 y 2

$HLB_M$ ; Resultado del HLB de la mezcla de surfactantes.

Variando las fracciones "x", se puede obtener una serie continua de HLB entre los valores extremos. La regla de mezcla permite, igualmente, extender la escala fuera de los límites 1-20 que corresponden a los dos surfactantes de referencia.

Para tener una idea más clara, se mencionarán algunos grupos que sean útiles para promover más una parte hidrofílica ó hidrofóbica (lipofílica);

### 1.2.3.1 Grupos hidrofílicos

Los grupos hidrofílicos pueden estar cargados eléctricamente, debido a la presencia de un par de iones de carga opuesta o bien pueden presentar cargas residuales positivas y negativas que ponen de manifiesto la presencia de un dipolo.

- Grupos ácidos; Carboxilo, mono-estersulfurilo, sulfónico, fosfato.
- Grupos básicos; Amina primaria, secundaria, terciaria, amonio cuaternario, piridinio.
- Grupos no iónicos; Ester, amida, imida. éter, alcohol.

### 1.2.3.2 Grupos Hidrofóbicos o lipofílicos

La parte lipofílica de la molécula puede estar constituida por una variedad de estructuras alifáticas aromáticas puesto que las materias primarias utilizadas en su preparación son hidrocarburos alifáticos, saturados o insaturados, ramificados o lineales e hidrocarburos aromáticos formados por anillos simples o condensados.

- Cadenas alquílicas lineales de 8-18 carbonos, derivados de ácidos grasos naturales.
- Cadenas alquílicas de 3 a 8 carbonos, frecuentemente unidos a núcleos aromáticos como benceno o naftaleno.
- Cadenas alquílicas-olefínicas de 8 a 18 carbonos o más, obtenidas por polimerización de propeno, isobuteno e isómeros de penteno y hexeno.
- Hidrocarburos lipofílicos derivados del petróleo, en el rango de 8-20 carbonos o más, obtenidos a partir de fracciones de kerosina, aceites ligeros y ceras de parafina.
- Cadenas fluorocarbonadas.
- Cadenas que contienen en su estructura silicón.

El concepto de HLB es esencialmente fisicoquímico, en el sentido que él indica un balance entre las tendencias hidrofílicas y lipofílicas del emulsionante. Si se estudia la estabilidad de algunas emulsiones preparadas con un aceite idéntico y dos series de surfactantes diferentes, se observará el máximo de estabilidad para un mismo valor de HLB en las dos series. Sin embargo, el valor absoluto de la estabilidad puede ser considerablemente diferente de una serie a la otra. En general, se observa que la estabilidad absoluta de las emulsiones es superior para mezcla de surfactantes diferentes, que para surfactantes puros o mezclas de surfactantes de HLB vecinos<sup>43</sup>.

### 1.2.4 Polímeros aplicados a la industria del petróleo

Para las múltiples etapas de extracción, refinación y petroquímica, la industria del petróleo emplea un gran número de productos químicos, muchos de ellos constituidos por moléculas poliméricas.

Los fluidos de perforación requieren para su formulación de modificadores reológicos como las poliacrilamidas y goma xantana entre muchos. En el caso de la recuperación mejorada de hidrocarburos es indispensable la adición de surfactantes, espumantes, modificadores de la mojabilidad y de geles con diversos grados de entrecruzamiento capaces de resistir las altas condiciones de salinidad y temperatura de los yacimientos. Otra aplicación es hacia la pérdida en la estabilidad de los asfáltenos dispersos en el crudo, ésta tiene solución mediante la adición de polímeros estabilizadores de asfáltenos. Así mismo, el incremento drástico de la viscosidad en los crudos mexicanos necesita de formulaciones que reducen la viscosidad y el punto de escurrimiento. En el caso de procesos de endulzamiento, se ha observado un aumento en el empleo de membranas poliméricas para eliminar el ácido sulfhídrico en las corrientes de hidrocarburos. A lo anterior se le añade la necesidad que requiere toda la infraestructura petrolera de recubrimientos anticorrosivos, basados todos ellos en polímeros. Sin embargo, uno de los campos de aplicación de materiales poliméricos en la industria del petróleo, es para el desalado y deshidratado de aceites crudos.

#### **1.2.4.1 Polímeros para deshidratado-desalado de aceites crudos**

El problema del deshidratado-desalado como ya se comentó, proviene desde la extracción. Las emulsiones agua/aceite se forman en las redes de tubería de producción del pozo y en las instalaciones superficiales, esto debido a la turbulencia en el flujo y a la presencia del agua. Las emulsiones formadas, pueden ser rotas con la adición de compuestos químicos desemulsificantes que son agentes activos de superficie, similares a los emulsificantes. Las teorías de cómo actúan los desemulsificantes aún no son precisas. Estas teorías fallan al pretender explicar el funcionamiento de los diferentes tipos de compuestos químicos. Sin embargo, dos generalidades son válidas: primero, los desemulsificantes efectivos sintéticos generalmente son comparables a los surfactantes naturales; Segundo, usados como emulsificantes, los desemulsificantes tienden a producir emulsiones inversas (W/O). Una teoría tradicional acerca de cómo trabajan los desemulsificantes, es que ellos “neutralizan” a los agentes emulsificantes; en otras palabras, rompen las

emulsiones W/O, al tender en forma natural a formar emulsiones W/O. Otra explicación es que los desemulsificantes hacen que la película que rodea a la gota de agua se vuelva muy rígida o se contraiga, para finalmente romperse. En la gran gama de productos químicos que se usan como desemulsificantes están<sup>44</sup>:

- *Ésteres*; son buenos deshidratadores, provocan un asentamiento lento de las gotas de agua, pero al sobredosificarse provocan emulsiones inversas (O/W).
- *Di-epóxicos*; son excelentes deshidratadores, pero provocan un asentamiento lento de las gotas de agua.
- *Uretanos*; buenos deshidratadores, provocan un asentamiento lento de las gotas de agua.
- *Resinas*; son buenos deshidratadores, provocan un asentamiento rápido de las gotas de agua, dan un agua separada limpia.
- *Polialquilenos*; pobres deshidratadores, lento asentamiento de las gotas de agua.
- *Glicoles*; requieren mezclarse con otros para aplicarse
- *Sulfonatos*; buenos humectantes de sólidos y tienen capacidad para el asentamiento de las gotas de agua, sobre dosificándose no causa emulsiones inversas (O/W), pero pueden causar la precipitación de partículas de sulfuro de hierro en el agua separada.
- *Poliesteraminas*; agentes de superficie activa violentos, deshidratan en bajas dosificaciones, al sobredosificarse producen emulsiones inversas (O/W).
- *Oxialquilados*; buenos agentes humectantes, son usados en mezclas.
- *Poliaminas*; son lentos en el asentamiento de las gotas de agua.
- *Alcanolaminas*; son rápidos en el asentamiento de las gotas de agua.

Los desemulsificantes para emulsiones regulares W/O, son insolubles en agua y muy solubles en aceite para que puedan difundirse rápidamente a través de la fase aceite y alcancen las gotas de agua. Por el contrario, los desemulsificantes para emulsiones inversas O/W son muy solubles en agua, comúnmente son poliami-



nas cuaternarias de amonio de alto peso molecular mezcladas con aluminio, hierro o cloruro de zinc.

Finalmente es importante resaltar que el exceso de dosificación de desemulsificante incrementa los costos de tratamiento, aumenta el contenido de aceite en la salmuera separada, y sobre todo, puede estabilizar aún más la emulsión regular (agua/aceite) e, incluso, producir emulsiones inversas (agua/aceite).

### **1.3 Líquidos Iónicos**

Actualmente existe una preocupación por el medio ambiente, la ciencia se ha dado a la tarea de disminuir estos efectos por el lado de los solventes. La necesidad de reemplazar los procesos existentes a nuevas tecnologías, ocasiona que se esté llevando a cabo en todas las áreas, y particularmente las ciencias químicas orientadas al diseño, desarrollo e implementación de procesos que resulten más económicos, que utilicen menos cantidad de energía y de materias primas, pero sobre todo que el daño ambiental sea mínimo. Los solventes orgánicos que actualmente se manejan como medios de reacción y extracción en la industria química son un gran problema cuando se habla de cuidado ambiental, además de generar costos elevados en el tratado posterior a su uso y sobre todo constituyen la mayor parte de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos a la atmósfera (aproximadamente un 27% del total), los cuales llevan asociados numerosos riesgos para el medioambiente y la salud, entonces, ¿por qué seguir usando solventes?, las razones para el empleo de disolventes son: disuelven sustancias, permiten crear dispersiones homogéneas, permiten un transporte de materia eficaz, pueden modificar la reactividad química y permiten la sedimentación de sólidos.

En los últimos años, ha emergido un interés al desarrollo de procesos libres de disolvente o bien procesos que empleen nuevos disolventes, que dañen en menor proporción el ambiente. Los líquidos iónicos (LIs) representan una alternativa a ello con enorme potencial.

### 1.3.1 ¿Qué son los Líquidos Iónicos?

Los líquidos iónicos (LIs) se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100°C, es decir, son sales fundidas, están presentes líquidos a temperaturas mucho menores que las sales inorgánicas fundidas. Realmente la mayoría de los líquidos iónicos que aparecen en la literatura son líquidos a temperatura ambiente. De hecho, la principal característica de los líquidos iónicos, que comparten con las sales fundidas, es el amplio intervalo de temperatura en el que se presentan líquidos.

A estos nuevos disolventes se les ha atribuido el calificativo de “verdes” por el hecho de presentar una presión de vapor despreciable a temperatura ambiente<sup>45</sup>, por lo que son considerados disolventes benignos comparados con los disolventes orgánicos volátiles, presentan una alta estabilidad química y térmica, lo que permite que puedan ser utilizados a altas temperaturas, y sobre todo son fáciles de reciclar y reutilizar. Sin embargo, su repercusión en cuanto a su efecto en los vertidos no están claras, ya que los estudios sobre su toxicidad y biodegradabilidad son todavía escasos. Este es un campo en el que existe un creciente interés y la información sobre estos aspectos se incrementa a un buen ritmo. Su uso en los medios de reacción y separación podría ofrecer una solución a los problemas de emisión de disolventes y la generación de residuos<sup>46</sup>.

### 1.3.2 Antecedentes

A mediados del siglo XIX, en el transcurso de una reacción de Friedel-Crafts se obtuvo una fase líquida, a la que se denominó licor rojo. Posteriormente, por técnicas de RMN, se descubrió que este licor rojo era una sal, más concretamente, un líquido iónico. La mayoría de los actuales líquidos iónicos derivan directamente de las sales fundidas a alta temperatura<sup>47</sup>.

A principios del siglo XX, se sintetizaron algunos nitratos de alquilamonio líquidos<sup>48</sup>. En los años 60, John Yoke, de la Universidad del Estado de Oregón

comprobó que las mezclas de cloruro de cobre (I) y cloruros de alquilamonio eran a menudo líquidas<sup>49</sup>.

En 1963 el Mayor (Dr) Lowel I A. King de la academia de las fuerzas aéreas de los Estados Unidos, iniciaba un proyecto de investigación dirigido a remplazar en las baterías térmicas las sales fundidas LiCl/KCl. Aunque la mezcla eutéctica LiCl/KCl tiene una temperatura de fusión baja (355°C) para ser una sal inorgánica, esta temperatura puede dañar las baterías<sup>50</sup>. Los cloroaluminatos, que son sales fundidas mezcla de un haluro alcalino y cloruro de aluminio, surgieron como sustituyentes de las anteriores sales fundidas, ya que tiene una temperatura de fusión mucho más baja que casi todas las demás sales eutécticas inorgánicas. De hecho, la sal eutéctica NaCl/AlCl<sub>3</sub> tiene un punto de fusión de 107 °C<sup>51</sup>. Las investigaciones llevadas a cabo en este sentido culminaron con la consecución de una patente para baterías térmicas utilizando NaCl/AlCl<sub>3</sub> como electrolito, de las que se fabricaron pocas unidades. Desde entonces, el programa de investigación sobre sales fundidas/líquidos iónicos, fue continuado por tres investigadores principales: King, John Wilkes y Richard Carlin. Durante el transcurso de sus investigaciones en la búsqueda de nuevos electrolitos para baterías encontraron una patente donde se describía la conductividad iónica de mezclas de AlCl<sub>3</sub> y halogenuros de 1-etilpiridinio, principalmente bromuros<sup>52,53,54</sup>. Seguidamente se encontró que la mezcla de cloruro de 1-butilpiridinio/AlCl<sub>3</sub> tenía mejor comportamiento que la de haluros descubierta anteriormente<sup>55</sup>.

En los años 70, Jerry Atwood de la Universidad de Alabama descubrió una clase inusual de sales líquidas que llamó "liquid clathrates"<sup>56</sup>. La formulación de estos compuestos era M[Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>X], donde M se refería a un catión orgánico o inorgánico y X era un halogenuro. Ninguno de los compuestos que acaban de describirse son los antecesores directos de la actual generación de líquidos iónicos.

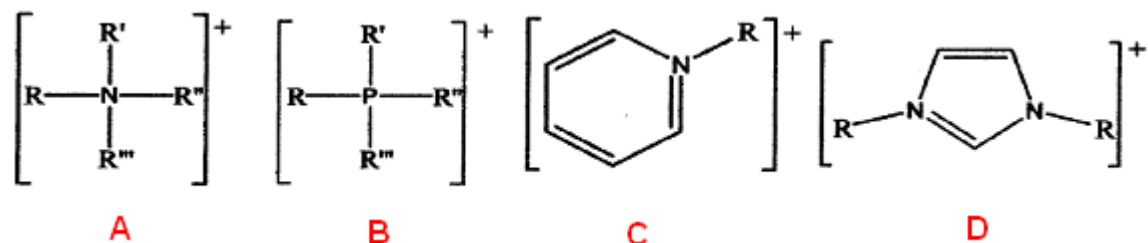
En 1990, Mide Zaworotko, durante su estancia en la academia de las fuerzas aéreas, preparó y caracterizó nuevas sales basadas en cationes dialquilimidazolio y aniones del tipo tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, sulfato y acetato que

eran estables frente a la hidrólisis al menos a temperatura ambiente<sup>57</sup>. Así, estas nuevas sales se impusieron como las mejores candidatas para ser utilizadas como electrolitos en baterías. Cuando Zaworotko dejó la academia de las fuerzas aéreas, Joan Fuller continuó durante varios años extendiendo el catálogo de líquidos iónicos estables en agua, descubriendo mejores rutas para su preparación. Joan Fuller sintetizó un gran número de líquidos iónicos basados en el catión dialquilimidazolio, ampliando las series a los mono y trialquilimidazolio, combinando estos cationes con los aniones mencionados en el párrafo anterior más el bromuro, cianuro, bisulfato, yodato, trifluorometilsulfonato, tosilato, fenilfosfonato y tartrato. Como fruto de esta investigación se obtuvo una gran serie de nuevos líquidos iónicos con aniones desde tamaño relativamente pequeños a muy grandes. Este punto es el comienzo de la era moderna para los líquidos iónicos, ya que a partir de ese momento surge por parte de los químicos un gran interés por estos nuevos disolventes totalmente iónicos.

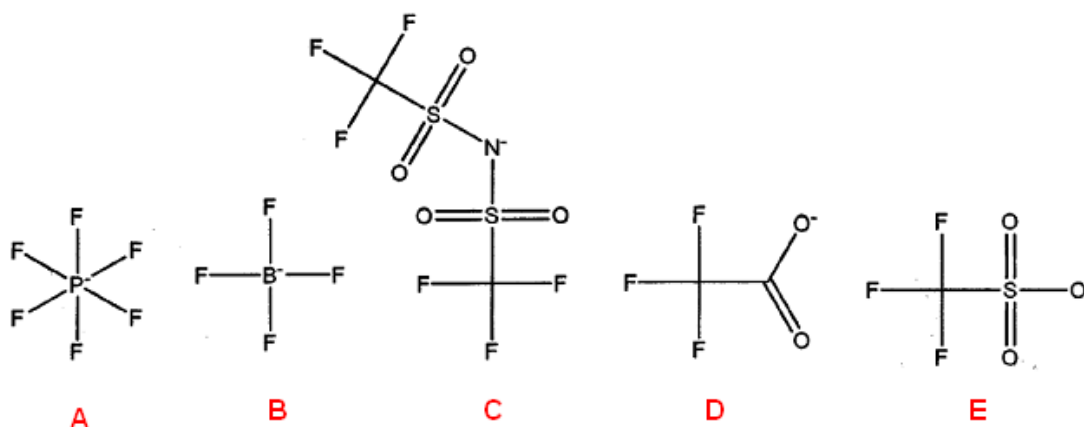
Los LIs han suscitado un gran interés en los últimos años debido principalmente a que estos materiales, usados primeramente en aplicaciones electroquímicas, presentan una gran utilidad como medios de reacción tanto en procesos químicos, bioquímicos y como agentes de extracción.

### 1.3.3 Composición química

La definición dada hasta ahora se basa únicamente en la temperatura de fusión. Respecto a su composición química puede afirmarse, de forma general, que están compuestos por un catión orgánico siendo los más comunes los de tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, N-alkilpiridina y N,N'-dialquilimidazolio (*Figura 19*), y un anión poliatómico entre los que destacan el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis{(trifluorometil)sulfonil}imida, trifluoroacetato y triflato, *Figura 20*.



**Fig. 19.** Cationes más comunes usados en síntesis de líquidos iónicos A) Tetraalquilamonio, B) Tetraalquilfosfonio, C) N-alquilpiridina, D) N,N'-dialquilimidazolio



**Fig. 20.** Aniones más comunes usados en síntesis de líquidos iónicos A) Hexafluorofosfato, B) Tetrafluoroborato, C) Bis((trifluorometil)sulfonil)imida, D) Trifluoroacetato, E) Triflato

Las propiedades de los LIs son flexibles y están dadas por una selección adecuada del anión y catión constituyentes de la estructura<sup>58, 59</sup>, esto da la oportunidad de diseñar LIs para una aplicación particular, también es posible el diseño de líquidos iónicos de baja toxicidad y alta degradabilidad<sup>60, 61, 62</sup>

Así, descubrir un nuevo líquido iónico es relativamente fácil. Sin embargo, determinar su utilidad como disolvente requiere un profundo estudio de sus propiedades físico-químicas. Lo ideal, en todos los casos, sería encontrar un método que predijese la composición de un líquido iónico y las propiedades intrínsecas del mismo. Para ello sería necesario un mejor entendimiento de la relación entre las propiedades de los líquidos iónicos y su estructura, así como el desarrollo de mejores herramientas de cálculo.

### 1.3.3.1 Propiedades

Los líquidos iónicos poseen una serie de propiedades que los hacen muy interesantes. Así, desde el punto de vista de sus aplicaciones potenciales, lo que hace a los líquidos iónicos realmente valiosos, es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas<sup>63,64</sup>.

#### 1.3.3.1.1 Fluidos supercríticos

Por encima de su presión y temperatura críticas los compuestos se encuentran en una fase que no es líquida ni gaseosa, sino que comparte las propiedades de ambas; fluye como un gas y es capaz de disolver sustancias como un líquido. En estas condiciones los fluidos poseen algunas propiedades muy interesantes, ya que carecen de tensión superficial y viscosidad, son totalmente miscibles con los gases y no presentan limitaciones de transporte de masa. Muchos de ellos son inertes y no tóxicos, lo que permite clasificarlos como disolventes verdes. Sus propiedades son ajustables mediante variaciones de presión<sup>65</sup>. El uso de fluidos supercríticos presenta numerosas ventajas, pero tiene el inconveniente del costo de las instalaciones y del costo energético necesario para su generación.

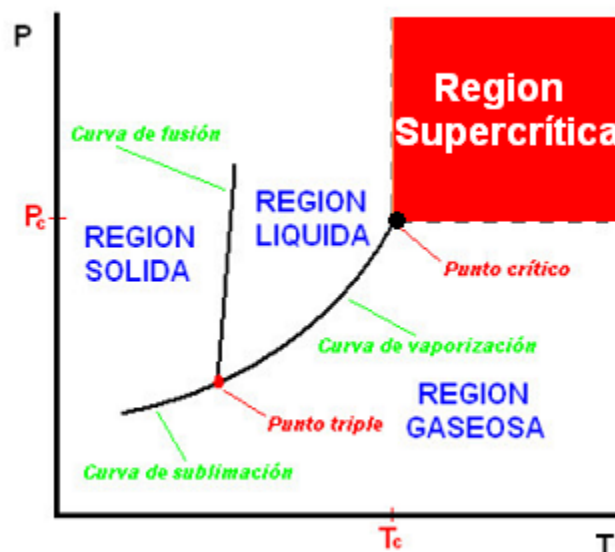


Fig. 21. Diagrama de fases con estado supercrítico

### 1.3.3.1.2 Presión de vapor baja

Una de las propiedades que hacen a los LIs especialmente atractivos como sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles es su baja presión de vapor, presentan una débil interacción coulombica entre iones, que tiene una dependencia en el tamaño de estos, necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que estas sustancias tienen presión de vapor muy baja o indetectable. Esta característica los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, y permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido, etc.

### 1.3.3.1.3 Estabilidad térmica

Se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que los disolventes moleculares convencionales. El límite superior de temperatura está determinado normalmente por la temperatura de descomposición térmica del mismo, que normalmente se encuentra entre 350 y 400 °C para procesos de pirólisis en líquidos iónicos que contienen cationes inorgánicos. La temperatura de descomposición depende de la naturaleza de los iones, catión y anión, que conforman el líquido iónico.

### 1.3.3.1.4 Estabilidad química

Los líquidos iónicos basados en el catión 1,3-dialquilimidazolio son compuestos no inflamables y químicamente inertes, a diferencia de los líquidos iónicos basados en cloro-aluminatos que son muy sensibles a la humedad y, por tanto, necesitan ser protegidos de ella y de otras impurezas de óxido. Además, muchos complejos de metales de transición y sustratos orgánicos no son inertes a los cloro-aluminatos, pudiendo reaccionar con ellos, reaccionan de manera muy exotérmica con el agua, produciendo HCl y un precipitado blanco, que se redissuelve por agitación.

### 1.3.3.1.5 Bajo punto de fusión

Los LIs tienen un punto de fusión bajo, normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El punto de fusión depende de forma muy importante del tamaño de líquido iónico, de su carga y de la distribución de la misma. Al aumentar el tamaño del anión y del catión disminuye el punto de fusión y un incremento en la simetría de los iones, supone un aumento del punto de fusión por el fácil empaquetamiento de los mismos. En el caso de cationes imidazolio con sustituyentes alquilo, un incremento en la longitud de cadena del mismo supone una disminución en el punto de fusión por cuestiones de empaquetamiento, llegando a una situación de mínimo sobre los 6-8 átomos de carbono, donde la tendencia se invierte debido a la importancia de las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas sustituyentes. En relación a la dependencia del punto de fusión con la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización de carga conducen a un aumento del punto de fusión.

### 1.3.3.1.6 Densidad mayor al agua

Los valores de densidad para los líquidos iónicos medidos hasta el momento varían entre  $1.12\text{ g/cm}^3$  para  $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]^+[\text{NTf}_2]^-$  y  $2.24\text{ g/cm}^3$  para  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{Br}/\text{AlBr}_3$  (34/66 mol%). Es importante destacar que la densidad es la propiedad física menos sensible a la variación de la temperatura. Además, la presencia de impurezas tiene mucha menos influencia en los valores de esta propiedad que en la viscosidad.

### 1.3.3.1.7 Alta viscosidad

En general los LIs poseen mayor viscosidad que los disolventes moleculares convencionales, está comprendida entre 10-500 cP. Para dar idea del orden de magnitud, la viscosidad del agua a temperatura ambiente es de 0.890 cP. La viscosidad en los líquidos iónicos presenta una fuerte dependencia con la temperatura y se afecta por la presencia de impurezas. Los parámetros determinantes de la viscosidad son el tamaño del anión y la basicidad del mismo.



Así, la disminución en el tamaño del anión disminuye las interacciones de tipo van der Waals, incrementando la interacción electrostática a través de puentes de hidrógeno. Los valores de viscosidad en los líquidos iónicos también se ven afectados por la naturaleza del catión orgánico. Esta tendencia no está correlacionada con el tamaño del anión, ya que le afectan otros fenómenos como el establecimiento de puentes de hidrógeno con el catión. Aunque la influencia del catión en la viscosidad es menor, se ha observado que un aumento en la longitud de cadena del sustituyente alquílico del catión imidazolio supone un aumento en los valores de viscosidad, pudiendo ser ésta disminuida por el uso de cadenas muy ramificadas.

#### **1.3.3.1.8 Propiedades electroquímicas**

Los líquidos iónicos poseen una serie de propiedades que los hacen ser disolventes adecuados en procesos electroquímicos, tales como gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y relativamente buena conductividad eléctrica. Además permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas, como ya se ha comentado.

#### **1.3.3.1.9 pH**

Su acidez varía de unos a otros, pudiendo encontrar líquidos iónicos ácidos, neutros o básicos.

#### **1.3.3.1.10 Color**

Son incoloros en estado puro. A veces presentan ciertas tonalidades, siendo ciertas impurezas con frecuencia las causantes de las mismas.

#### **1.3.3.1.11 Disolución**

Los líquidos iónicos son considerados como disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta u otros disolventes apróticos polares como DMSO (dimetilsulfóxido) ó DMF (dimetilformamida). Ésta suele ser intermedia entre la del agua y la de los

disolventes orgánicos clorados y varía dependiendo de la naturaleza del líquido iónico. Así, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas, inorgánicas como organometálicas.

#### **1.3.3.1.12 Solubilidad en disolventes orgánicos**

La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el líquido iónico.

#### **1.3.3.1.13 Hidrofilicidad / Hidrofobicidad**

La miscibilidad de los líquidos iónicos con agua, es una propiedad particularmente interesante. Mientras algunos son miscibles con agua en todas las proporciones, otros se saturan con agua, formando entonces un sistema bifásico<sup>66</sup>. La solubilidad de los líquidos iónicos con agua depende en gran medida de la naturaleza del anión, debido a la fuerte interacción por puentes de hidrógeno que se produce entre éste y el agua; el catión tiene un efecto secundario en esta propiedad<sup>67</sup>. Aun así, la lipofilicidad de las sales de dialquilimidazolio, se puede incrementar mediante el aumento en la longitud de cadena de los grupos alquílicos<sup>68, 69</sup>.

#### **1.3.3.1.14 Polaridad**

Los efectos de los disolventes en la reactividad química apuntan a la polaridad del disolvente como una de las propiedades determinantes de la misma. La forma más común de medida de la polaridad es mediante la constante dieléctrica. Sin embargo, su medida requiere que el medio sea no conductor, que no es el caso de los líquidos iónicos.

### **1.3.4 Aplicación industrial**

El campo de los líquidos iónicos crece rápidamente, esto era impredecible hace 5 años. De su amplia diversidad surgen cooperaciones entre academias e industria<sup>70</sup>. La comercialización de los líquidos iónicos, ha tenido un considerable

progreso en los últimos años. Las empresas que comercializan estos nuevos compuestos están creciendo debido a su gran aplicación en varios campos: (Merck<sup>71</sup>, Solvent Innovation<sup>72</sup>, Strem Chemicals<sup>73</sup>, Sigma-Aldrich-Fluka<sup>74</sup>, Degussa<sup>75</sup>, Cytec Industries<sup>76</sup>). Es interesante notar que el auge que han tenido, originan que el precio de los líquidos iónicos está disminuyendo notablemente. Además, la demanda de nuevos líquidos iónicos está creciendo debido a las nuevas aplicaciones industriales que se han encontrado.

**Tabla 2.** Campos y aplicación industrial de los líquidos iónicos <sup>47,50,60,70</sup>

| <b>Campo</b>                 | <b>Aplicaciones</b>   |
|------------------------------|---|
| <b>Ingeniería</b>            | Recubrimientos, lubricantes, plastificantes, agentes dispersantes, compatibilizantes                                  |
| <b>Fisicoquímica</b>         | Índice de refracción, termodinámica, sistemas binarios y ternarios  |
| <b>Electroquímica</b>        | Baterías electrolíticas, chapados de metal, paneles solares, celdas de combustible, electro-óptica, propulsión de ion |
| <b>Usos biológicos</b>       | Procesos de biomasa, dosificantes de droga, biocidas, cuidados personales, embalsamientos                             |
| <b>Analítica</b>             | Matrices para espectroscopia de masas, columnas de cromatografía de gas, fase estacionaria para HPLC                  |
| <b>Solventes y catálisis</b> | Síntesis, catálisis, química de microonda, nano química, reacciones multifásico y extracción.                         |

Otro campo de investigación es enfocado hacia procesos de separación y purificación<sup>77</sup>, ya que extraen selectivamente un compuesto específico de una mezcla gaseosa o líquida<sup>78</sup>. Por consiguiente, el empleo de LIs ha permitido la eliminación de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno de un gas natural<sup>79</sup> mediante extracción selectiva.

Más recientemente los LIs han sido utilizados en membranas líquidas soportadas con propósitos de separación<sup>80,81</sup>. Como fase estacionaria en cromatografía de gases. Por su gran estabilidad térmica que presentan con temperaturas superiores a los 300° C sin descomponerse, se emplean como lubricantes. Sales como las dialquilimidazolio, presentan dos características que les permiten ser considerados

como una buena alternativa a los fluidos de intercambio de calor, esas dos características son el amplio rango en el que se encuentran en estado líquido y las buenas propiedades de estabilidad térmica. Así los LIs poseen el potencial para competir en el mercado de los fluidos de transferencia de calor, frente a los fluidos orgánicos sintéticos y los basados en siliconas de mayor éxito.

Algunas medidas preliminares sugieren que las capacidades caloríficas de los líquidos iónicos son similares a las de los hidrocarburos petrolíferos pesados y a las de los disolventes orgánicos convencionales. Sin embargo, aún es necesario continuar en la investigación de las propiedades de los LIs; capacidades caloríficas, conductividades térmicas, corrosividad, toxicidad, velocidades de descomposición en función de la temperatura, y el efecto de impurezas, como el agua, etc.

### **1.3.5 Aplicación en el deshidratado-desalado de aceites crudos**

Debido a sus propiedades físicas y químicas, los líquidos iónicos se pueden aplicar a gran variedad de procesos químicos como se ha visto. La fisicoquímica de las emulsiones requiere de compuestos que disminuyan la tensión superficial como parte más importante en el tratamiento de estas. En los LIs se observa el enorme efecto de la polaridad entre sus iones; pues de ahí el nombre, esto origina un carácter anfifílico. Gran número de LIs son higroscópicos, mientras algunos son miscibles en agua en todas las proporciones, otros se saturan con agua formando un sistema bifásico. Previamente se detalló que la solubilidad de los líquidos iónicos con agua, depende en gran medida de la naturaleza del anión, consecuencia de la fuerte interacción de los puentes de hidrógeno que se produce entre éste y el agua; el catión tiene un efecto secundario en esta propiedad. Aún así, la lipofilidad, se puede incrementar mediante el manejo de las variables como son: aumento en la longitud de cadena de los grupos alquílicos ó una selección adecuada de los iones (tamaño, polaridad, volumen hidrodinámico o impedimento estérico, grupos funcionales, distancia de la cadena, etc.). Tomando lo anterior en consideración, así como una adecuada formulación referida al balance HLB y una dosificación óptima, se ha propuesto en la presente

investigación sin encontrar evidencias bibliográficas de que estos compuestos pueden operar como agentes desemulsificantes para ser empleados en el proceso de deshidratado-desalado de aceites crudos en la industria del petróleo en Mexico como nueva tecnología que sea más económica y eficiente.

---

## Referencias del capítulo 1

---

- 1 <http://es.wikipedia.org/wiki/Petroleo>
- 2 Elfers, B. Sager, H. Vogel, *Petroleum Emulsion breakers*, US Pat 5445765, **1995**
- 3 Patentes de desalado: U.S. 3,505, 194; 4,188, 277; 4,581, 134; 4, 992, 210; 5, 017, 294; G.B. 1, 593, 696; EUR. 142, 278; 184, 434; 414, 424.
- 4 Breen. J, *demulsifier performance with crude oil composition*, Petroleum Science and Technology, **2003**, 3, 437, Yen. A, Tapp. J, "Demulsification of asphaltene-stabilized emulsions-correlations of -447.
- 5 S. Newman, C. Hahn, C. McClain, *Environmentally friendly demulsifiers for crude oil emulsions*, US pat 20060135628. **2006**.
- 6 Schramm, Laurier L. "Petroleum Emulsions", **1992**
- 7 S. L. Kokal, *Crude Oil Emulsions*, Petroleum engineering handbook. Vol 1. Chapter 12
- 8 Cendejas G, *Síntesis y caracterización de poliéteres bifuncionalizados con aplicaciones desemulsificantes y desalantes en crudo pesado*, Tesis doctoral, IMP, México, **2008**.
- 9 Lucas R. N. *Electrical dehydration and desalting of crude Oil*, **1976**
- 10 Marfisi S., Salager J.L., *Deshidratación de crudo, principios y tecnología*, Facultad de ingeniería química, Universidad de los andes, **2003**, V.2, 25-35.
- 11 Burris D.R., *Dual polarity oil dehydration*, Petroleum Engineer, August, pp. 31-36, **1977**
- 12 Sjoblom, O, Seather, O. Midttum, O. Urdahl, H. Fordedal, *Asphaltenes and resin stabilized crude oil emulsions*, in Encyclopedic handbook of emulsion technology. Mullins and Sheu, Plenum Press, **1998**, 373-377.
- 13 Gonzales A. J., Villaseñor M. N, *Formulación de un desemulsificante para la deshidratación y desalado de crudo maya*, Tesis de licenciatura, IPN, México, **2002**.
- 14 Guzmán C., Ramos L.R., Morataya C., Layrisse I. *Criterios para el Diseño Conceptual de Procesos de Deshidratación/desalación Electroestática*. Revista Visión Tecnológica, Vol. Nº 3, 35-43, **1996**.
- 15 Hirato T., Koyama K., Tanaka T., Awakura Y., Majima H. *Demulsification of Water-in-Oil Emulsion by an Electrostatic Coalescence Methodology*. Mater. Trans. 52, 257, **1991**.
- 16 Salager J.L. *Formulación, Composición y Fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte A: Introducción y conceptos de formulación físicoquímica. Cuaderno FIRP 747-A, Módulo de enseñanza en Fenómenos Interfaciales*, Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida, **1999**
- 17 <http://gustato.com/petroleo/destilacion.html>
- 18 Smith W. F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. McGraw-Hill, 2ª edición, México, **1993**. pp. 21-23.
- 19 Odian. G, *Principles of Polymerization*. 3rd. Edition. Wiley Interscience, NY. **1991**, 452-455
- 20 Uribe Velasco. Miguel, *Los Polímeros. Síntesis y Caracterización*. Ed. Limusa. México. Primera edición. **1980**, 234-256
- 21 [http://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/tema\\_polimeros.pdf](http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/tema_polimeros.pdf)
- 22 Young. R.J., Novell. P.A, *Introducción a los polímeros*. Chapman & Hall. México. **1991**
- 23 A. Lucas, L. Rodríguez, M. Pérez, P. Sanchez, J.Rodríguez, *Synthesis of polyols by anionic polymerization determination of kinetic parameters of propylene oxide polymerization using cesium and potassium alcoholates*, Polymer International. **2002**, 51, 1066-1071.

- 24 Rodríguez, F. *Principios de Sistemas de Polímeros*. Ed. El Manual Moderno. México. Segunda edición. **1984**, 90-98.
- 25 Quirk, RP. *Applications of Anionic polymerization research*, American Chemical Society, Washington, **1996**, 236-245
- 26 G. Cendejas, C. Flores, N. Huitrón, R. Herrera, L. Zamudio, H. Beltran, F. Vázquez, *Theoretical and experimental studies of the initiator influence on the anionic ring opening polymerization of propylene oxide*. J. Mol. Struc. **2008**, 879, 40-52
- 27 M. Akatsuka, A. Takuzo, S. Inoue. *High-Speed polymerization of Epoxides Initiated with Aluminum Porphyrin. Acceleration of Propagation and Chain- Transfer Reactions by Lewis Acid.*, **1994**, 27, 2820-2825
- 28 F. Heatley, J. Ding, G. Yu, C. Booth, *Anionic copolymerization of ethylene oxide and propylene oxide investigation of double bond content by NMR spectroscopy*, Eur. Polym. **1995**, 31, 6, 589-593
- 29 G. Cendejas, F. Arreguín, C. Flores, S. Zamudio and F. Vázquez, *Study of The Anionic Ring Opening Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Aromatic Alcoholates*, in: Macro 2006. World Polymer Congress Memories, Rio de Janeiro, Brasil 16-21 July 2006 ed. E. Biasotto Mano, Associacao Brasileira de Polímeros, (ABPol), **2006**, 98
- 30 Llorente. M. A., Horta A. *Técnicas de Caracterización de Polímeros*. UNED. España. **1991**, 54-62
- 31 Krevelen, Van. *Polymer Properties*. Van Nostrand, Amsterdam. **1987** pp. 173-195
- 32 Sun. F, *Physical chemistry of macromolecules*. John Wiley & Sons, NY. **1994**, 1-19
- 33 Y. Wang, S. Chen, J. Huang., *Synthesis and Characterization of a Novel Macroinitiator of Poly(ethylene oxide) with a 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinylloxy End Group: Initiation of the Polymerization of Styrene by a Living Radical Mechanism*, **1999**, 32, 2480-2483.
- 34 Uribe, M, Mehrenberg, P, *Los Polímeros, Síntesis, Caracterización y Reología*, Ed. Instituto Politécnico Nacional de México D.F. **1996**.
- 35 <http://labquimica.wordpress.com/2007/10/06/los-fundamentos-espectroscopia/>
- 36 Silverstein, R., Clayton Bassler, G. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5a ed. Ed. John Wiley. **2005**. pp. 43-46
- 37 Schlotter N.E. *Raman Spectroscopy*. Bell Communications Research, U.S.A. Segunda edición. **1988**. pp. 100-101
- 38 F. Heatley, YZ. Luo, J. Ding, R. Mobbs, C. Booth, *A <sup>13</sup>C Nuclear magnetic Resonance Study of the triad sequence structure of block and statistical copolymers*, Macromolecules. **1988**, 21, 2713-2721.
- 39 Fischer, R. y Peters, D. *Análisis Químico Cuantitativo*. 3a ed. Ed. Interamericana. México D.F. **1970**. pp. 78-80
- 40 Matsumoto S, Rung, W. W., *formation and application of multiple emulsions* J. Dispersion Sci. Technol., **1989**, 10 (485), 483.
- 41 Cruz P. J., Tesis de maestría, *Ingeniería para una planta piloto de deshidratación y desalado de petróleo crudo*,
- 42 GRIFFIN W. C., J. Soc. Cosm. Chem., **1949**, 1, 311
- 43 Salager J. L., *Formulación HLB, PIT, R de Winsor*, Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos, Facultad de ingeniería química, Universidad de los Andes, **2002**, pp 4-8.
- 44 Smith, H. Vernon y Kenneth E. Arnold, "Crude oil emulsions", **1987**
- 45 R. Sheldon, *Catalytic reactions in ionic liquids*, Chem. Commun. 23, **2001**, 2399-2407.
- 46 Chuan w., jiajian P., jiayung L., et al., *Synthesis of poly(ethylene glycol) (PEG) functionalized ionic liquids and the application to hydrosilylation*, Catalysis Communications, 10, **2008**, 248-250.

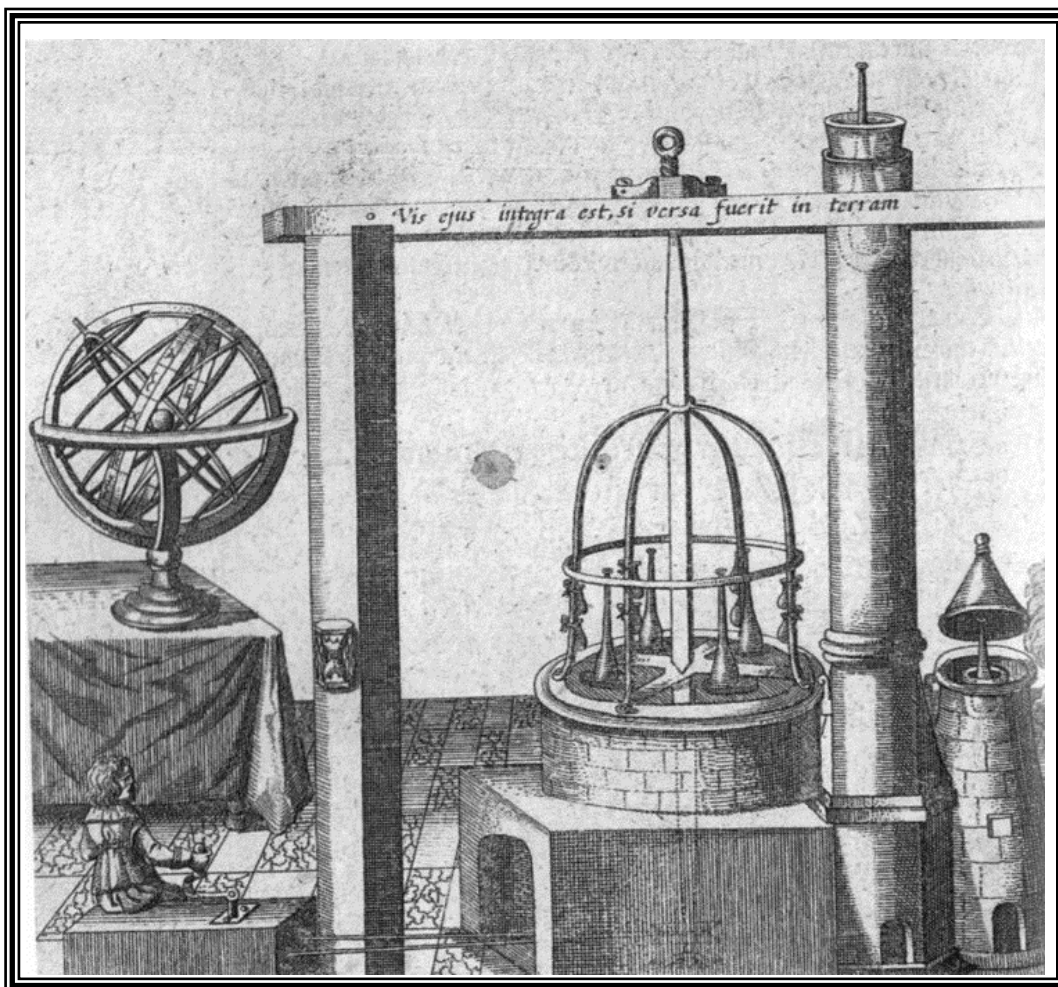
- 47 Pérez R. A, *Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de trans-esterificación enzimáticas*, Tesis doctoral, Universidad de Murcia, España, **2007**.
- 48 P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
- 49 J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, *Reactions of triethylamine with copper (I) and copper (II) halides*, *Inorg. Chem.* **2**, **1963**, 1210-1212.
- 50 Wasserscheid P., Welton T., *ionic liquids in synthesis*, Ed. Eiley-VCH, London, UK, **2003**
- 51 G. Mamantov, In *Materials for Advanced Batteries* (D.W. Murphy, J. Broadhead and B.C. H. Steele eds.), Plenum Press, New York, **1980**, 111-122.
- 52 F. H. Hurley, U.S. Patent, **1948**, 4, 446, 331.
- 53 T.P. Jr. Wier, US Patent, **1948**, 4,446, 350
- 54 T. P. Jr. Wier, F. H. Hurley, U.S. Patent, **1948**, 4, 446, 349
- 55 R. J. Gale, B. Gilbert, R.A. Osteryoung, *Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures*, *Inorg. Chem.* **17**, **1978**, 2728-2729.
- 56 J. L. Atwood, J. D. Atwood, *Advances in Chemistry Series No.150*, American Chemical Society: Washington DC, **1976**, 112-127.
- 57 J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-ethylimidazolium based ionic liquid*, *Chem. Commun.* **13**, **1992**, 965- 967.
- 58 S. Dzyuba, A. Bartsch, *Recent advances in applications of room-temperature ionic liquid-supercritical carbon dioxide systems*. *Angew. Chem. Int. Edit.* **42**, **2003**, 148-150.
- 59 J.M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C.M. Forsyth, G.B. Deacon, J.L. Scott, D.R. MacFarlane, *The effect of anion fluorination in ionic liquids - physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts*, *New J. Chem.* **27**, **2003**, 1504-1510.
- 60 H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions*, *J. Mol. Catal. A* **182-183**, **2002**, 419-437.
- 61 P. Wasserscheid, T. Welton, Eds. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VHC Verlag: Weinheim, Germany, **2003**.
- 62 M. J.Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P.N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *The distillation and volatility of ionic liquids*, *Nature* **439**, **2006**, 831-834.
- 63 A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *Polarity study of some 1-alkyl-3- ethylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile red*, *J. Phys. Org. Chem.* **13**, **2000**, 591-595.
- 64 R. Hagiwara, Y. Ito, *Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions*, *J. Fluorine Chem.* **105**, **2000**, 221- 227.
- 65 Luque de Castro M.D., Valcárcel M., Tena M.T., *Extracción con Fluidos supercríticos en el proceso analítico*, Ed. Reverté, Barcelona, España, **1993**.
- 66 J.L. Anthony, E.J. Magnin, J.F. Brennecke, *Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water*, *J. Phys. Chem. B* **105**, **2001**, 10942.
- 67 L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Molecular states of water in room temperature ionic liquids*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, **2001**, 5192-5200.
- 68 J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **3**, **2001**, 156 -164.
- 69 S.V. Dzyuba, A. Bartsch, *New room-temperature ionic liquids with C2-symmetrical imidazolium cations*, *Chem. Commun.* **16**, **2001**, 1466-1467.
- 70 Natalia V., Plechkova, Kenneth R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, *Chemical Society Reviews*, ago **2007**.



- 71 *Ionic liquids database Merck, Ionic liquids: New materials for new applications*, <http://ilddb.merck.de/ionicliquids/en/startpage.htm>
- 72 Ionic liquids database Solvent Innovation, [http://www.solventinnovation.com/tech\\_properties.php](http://www.solventinnovation.com/tech_properties.php)
- 73 Strem Chemicals Inc., <http://www.strem.com/code/index.ghc>
- 74 Sigma-Aldrich-Fluka, <http://www.sigmaaldrich.com>
- 75 Degussa, Product information on Ionic Liquids, <http://productkaleidoscope.degussa.com/productkaleidoscope/en/productkaleidoscope.html>
- 76 Cytec Industries, Cytec's Phosphine and Phosphorus Specialties (Ionic Liquids), [www.cytec.com/business/Phosphine/Applications/IonicLiquids.htm](http://www.cytec.com/business/Phosphine/Applications/IonicLiquids.htm)
- 77 J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing*, *AIChE J.* 47, **2001**, 2384-2389.
- 78 H. Zhao, S. Xia, P. Ma, *Use of ionic liquids as green solvents for extractions*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, **2005**, 1089-1096.
- 79 J. L. Anthony, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture*, *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 4, **2004**, 105-115.
- 80 R. Fortunato, C. A. M. Afonso, M. A. M. Reis, J. G. Crespo, *Supported liquid membranes using ionic liquids: Study of stability and transport mechanisms*, *J. Membrane Sci.* 242, **2004**, 197-209.
- 81 M. Matsumoto, Y. Inomoto, K. Kondo, *Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids*, *J. Membrane Sci.* 246, **2005**, 77-81.

---

## 2 Parte experimental



70

*Instrumentos de laboratorio, tomado de Oswald Croll, Chymisch Kleinod, Francfort, 1647*

---

*If you can't describe what you are doing as a process, you don't know what you are doing*  
William Edwards Deming (1900 -1993)

*It is not enough to do your best; you must know what to do, and THEN do you best.*  
William Edwards Deming (1900 -1993)

## 2.1 Materiales empleados

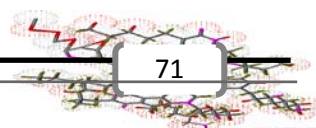
Para sintetizar y evaluar el producto, se emplearon sustancias químicas<sup>82</sup>, equipo de reacción, equipo de caracterización y material genérico de laboratorio. En el apéndice se encuentra clasificado detalladamente.

## 2.2 Síntesis y caracterización de copolímeros

Las características físicas y químicas de un copolímero, están determinadas principalmente por la naturaleza de los monómeros, la distribución de masas moleculares, la composición y arreglo de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena<sup>30</sup>.

El arreglo de los monómeros en un copolímero puede tomar varias formas de acuerdo a la clasificación y acorde a la composición monomérica puede ser: al azar, alternante, de bloque y de injerto<sup>19</sup>. El hecho de que los copolímeros en bloque tengan la habilidad de participar en diferentes fases, ha despertado el interés de sintetizar nuevos materiales poliméricos con propiedades destinadas a usos específicos y a bajo costo<sup>83,84</sup>.

La definición propuesta por la IUPAC solo menciona que un copolímero en bloques, no es otra cosa que un arreglo lineal de los bloques, variando únicamente la composición del monómero la nomenclatura para di-bloques, A-B y para el caso de un tribloque, A-B-A. Para un desemulsificante la composición de los monómeros en arreglo tribloque, es fundamental porque está íntimamente ligado al balance hidrofílico/hidrofóbico, así modificando el tamaño de las cadenas la aplicación



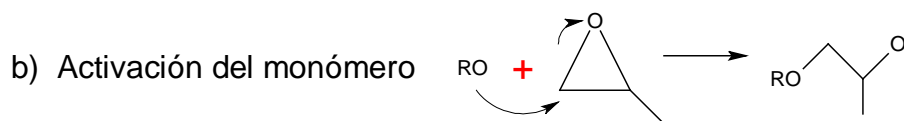
puede variar convirtiéndose en emulsificante, agente de mojado, dispersantes, lubricantes, etc <sup>16,19</sup>.

La presente investigación está encaminada a la síntesis de un copolímero tribloque bifuncionalizado, en este proceso de reacción figuran tres etapas, la homopolimerización del polióxido de propileno, posteriormente la copolimerización con polióxido de etileno, quedando este en los extremos de las cadenas y finalmente la funcionalización donde moléculas orgánicas sustituyen a los grupos hidróxido finales de la cadena de los copolímeros.

## 2.2.1 Síntesis de copolímeros bifuncionalizados

### 2.2.1.1 Etapa 1. Polimerización del óxido de propileno

Iniciación:

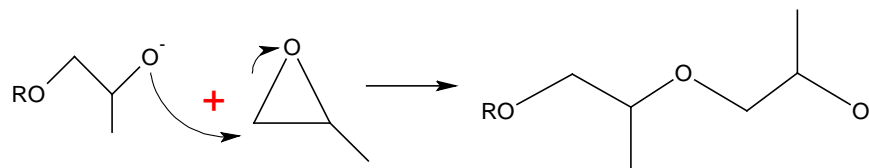


Dependiendo del tipo de iniciador empleado, se ha observado que diversas reacciones de transferencia de cadena pueden tomar lugar durante la polimerización del óxido de propileno. La transferencia de cadena conduce a la formación de nuevos centros activos, los cuales contienen dobles enlaces alifáticos <sup>85,86</sup>. El iniciador empleado en la polimerización del polióxido de propileno para esta investigación fue glicóxido de potasio.

Las reacciones de transferencia durante la polimerización del óxido de propileno inciden drásticamente en los valores del índice de polidispersidad, por lo cual deben ser controladas cuidadosamente.

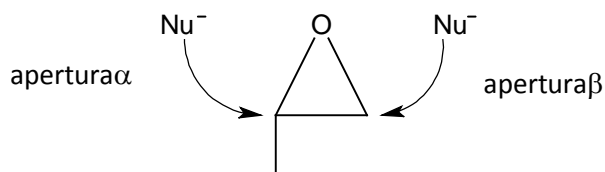
Según la literatura, la propagación durante la polimerización aniónica viviente del óxido de propileno sigue una cinética de primer orden con respecto al monómero, ya sea que la reacción se efectúe en masa o en solución.

Propagación:



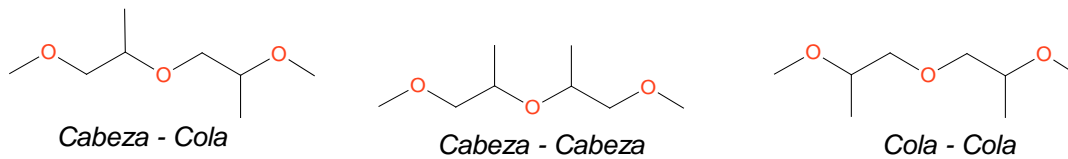
En este mecanismo, la especie en propagación el nucleófilo que se forma, realiza un ataque  $S_N2$ .

En una cadena de poliéter en crecimiento, la incorporación de un nuevo monómero puede producirse bien por ataque al carbono más sustituido (ataque  $\alpha$ ) o bien por ataque al carbono menos sustituido (ataque  $\beta$ ), esto dependerá del carácter nucleófilo del iniciador empleado<sup>87</sup>.



**Fig. 22.** Centros de ataque para la reacción de polimerización del Oxido de Propileno

Si los monómeros se incorporan exclusivamente mediante el ataque  $\beta$ , se obtienen polímeros regioregulares. En estos últimos, únicamente se encuentran presentes las denominadas uniones cabeza-cola. Si por el contrario, los monómeros se incorporan por cualquiera de las dos posibilidades, además de las uniones cabeza cola se obtiene las uniones cabeza-cabeza y cola-cola, dando lugar a polímeros regioirregulares<sup>88</sup>.

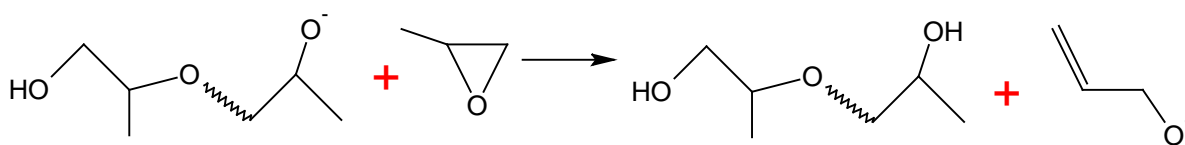


**Fig. 23.** Estereoquímica del Homopolímero Oxido de propileno OP

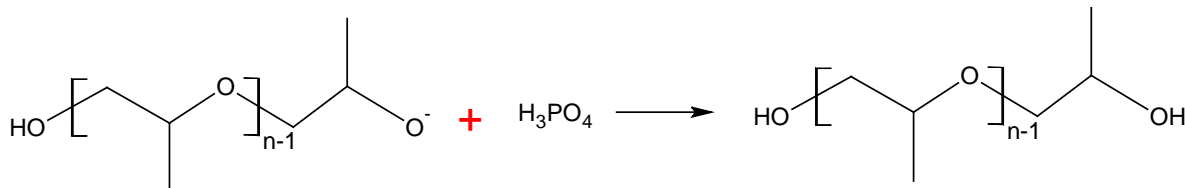
Terminación:

La polimerización aniónica habitualmente procede como una polimerización por etapas, en la que la masa molecular del polímero se incrementa de manera lenta, pero progresivamente con la conversión. Si no existen reacciones de intercambio con el medio, ni reacciones de transferencia de cadena con el monómero como se muestra en la *Figura 24*, la polimerización sigue un modelo viviente en el que existe un estricto control tanto de la masa molecular como de la conversión y el polímero resultante posee una polidispersidad cercana a la unidad<sup>89</sup>.

La terminación puede darse por reacción con impurezas como H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>. Se pueden evitar las terminaciones utilizando monómeros muy puros.



Para propósito de la síntesis del copolímero a realizar, la terminación parcial del POP, se efectuará mediante la adición de ácido fosfórico.

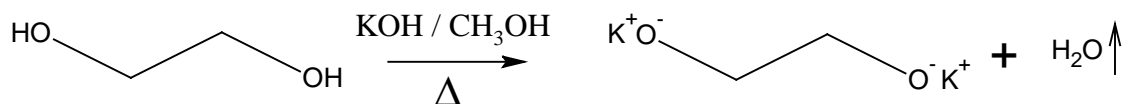


**Fig. 24.** Terminación parcial de la reacción de polimerización viviente del Oxido de Propileno empleando ácido fosfórico.

### 2.2.1.1.1 Procedimiento experimental de la homopolimerización<sup>90</sup>

#### 2.2.1.1.1.1 Preparación del iniciador

En un matraz balón equipado con termómetro, agitación magnética, una trampa de DeanStark y condensador, se colocan cantidades estequiométricas de etilenglicol con hidróxido de potasio, se disuelven en 50 ml de metanol, se agitan y se les hace reaccionar durante 1 hora a una temperatura de 80 °C. A la mezcla de reacción se le adiciona 1 ml de benceno para eliminar el agua formada durante la reacción. Una vez concluido el tiempo de reacción, el metanol es eliminado por destilación, hasta obtener el glicóxido de potasio.



**Fig. 25.** Preparación del iniciador. Sal de potasio de etilenglicol

#### 2.2.1.1.1.2 Reacción de homopolimerización

Una vez obtenida la sal de potasio de etilenglicol, se procede a efectuar la reacción. En un reactor Parr® de un litro de capacidad con controles digitales de la velocidad de agitación (todas las reacciones fueron agitadas a 70 rpm), presión y temperatura, se agrega el glicolato de potasio (iniciador) y el óxido de propileno (monómero). Estas cantidades se manejaron en un rango entre 2.0 y 11.0 g de iniciador por cada 100 ml de óxido de propileno.

Posteriormente el reactor es drenado y presurizado con nitrógeno para garantizar una atmósfera inerte. La reacción se lleva a cabo en una temperatura entre 70 y 80 °C para garantizar el buen curso de la polimerización.



**Fig. 26.** Sistema de reacción para efectuar las reacciones de homopolimerización y copolimerización.

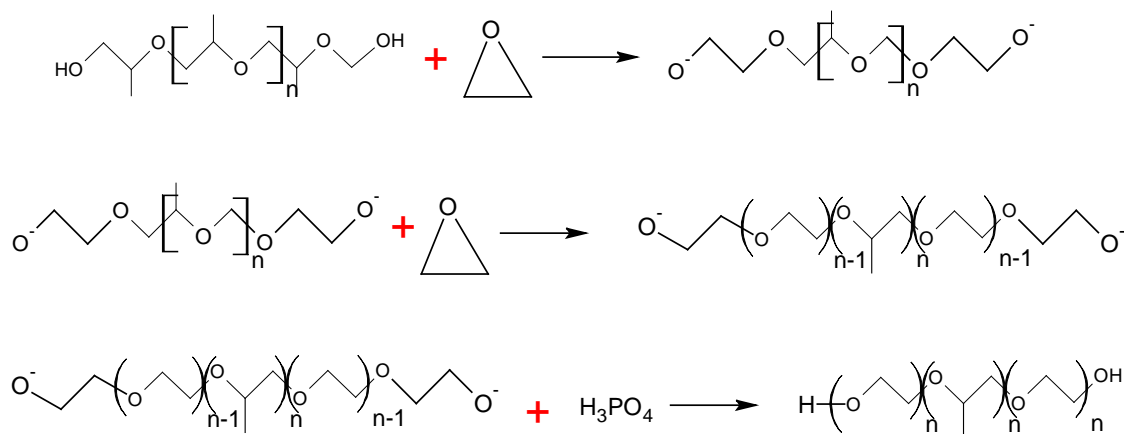
Después de 14 horas de reacción, el polímero obtenido es purificado utilizando una solución de ácido fosfórico al 85% (70ml), preparada estequiométricamente con respecto al KOH utilizando en la síntesis del iniciador, seguida de 70 ml de hexano. Consecutivamente, el material polimérico fue separado mediante extracción líquida en la fracción orgánica y lavado una vez más con 70 ml de agua bidestilada. Por último, la fracción orgánica fue llevada a un rotavapor para eliminar los solventes y obtener el polímero purificado seco.

Los rendimientos de las reacciones fueron determinados por técnicas gravimétricas, estas consisten en determinar el peso húmedo de la muestra con todos los componentes presentes (durante el curso de la reacción). Después de obtener el peso, se introduce en un rotavapor ó en una estufa a 120 °C durante 10-15 min. Pasado el tiempo se retira, dejándola enfriar para nuevamente tomar el peso seco y poder realizar los cálculos.



### 2.2.1.2 Etapa 2. Reacción del polióxido de propileno con óxido de etileno para obtener copolímeros tribloque (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>)

El desarrollo de una síntesis de copolimerización en bloques, dependerá de los extremos de la cadena principal del homopolímero y la reactividad que posea el comonomero a emplear<sup>91</sup>. El óxido de etileno como se ha comentado en su apartado, es un epóxido considerablemente reactivo y una vez convocado a la reacción con un polímero viviente se anclará a la cadena como se muestra en la *Figura 27*.



**Fig. 27.** Reacción de copolimerización de OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>.

Es importante tener en cuenta que para obtener un copolímero tribloque, la cadena principal, es decir, el homopolímero (POP) necesariamente debe contener en sus extremos como partes vivientes, grupos funcionales que sean suficientemente reactivos para realizar la post-reacción<sup>92</sup>.

#### 2.2.1.2.1 Procedimiento experimental para sintetizar copolímeros tribloque (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>)

Se seleccionan los homopolímeros sintetizados en la etapa anterior, de acuerdo a sus masas moleculares, para proceder a una adición lenta del óxido de etileno en cantidades estequiométricas dentro del reactor principal a una temperatura de 40-60 °C. El reactor es drenado y presurizado con nitrógeno para garantizar una

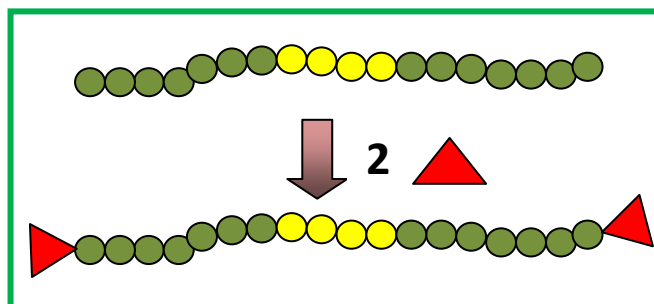
atmósfera inerte. La relación de alimentación se llevó a cabo variando la cantidad de óxido de etileno (OE), acorde a la masa molecular deseada.

Una vez concluida la adición y el tiempo de reacción que fue de 4.5 horas, el copolímero es purificado utilizando una solución de ácido fosfórico al 85% v/v, seguido de dos volúmenes de cloruro de metilo, todo ello con el fin de separar el polímero hacia la fase orgánica. El copolímero es lavado con agua bidestilada, separándose las fases. Una vez eliminada el agua, la fase orgánica se lleva a un rotavapor para eliminar el cloruro de metilo y obtener el polímero purificado y seco.

Los rendimientos de la reacción fueron determinados por técnicas gravimétricas.

### 2.2.1.3 Etapa 3. Bifuncionalización de los copolímeros tribloque ( $OE_x-OP_y-OE_z$ )

La funcionalización de copolímeros derivados del óxido de propileno y etileno, favorecerá notablemente la capacidad deshidratante para las cuales estos materiales fueron desarrollados. Es importante remarcar que con funcionalización se refiere a la selección del derivado orgánico colocado en los extremos del polímero, en este caso es la sustitución del grupo hidróxido terminal.



*Fig. 28. Esquema de cadena bifuncionalizada*

Las ventajas ofrecidas por los materiales funcionalizados son múltiples, y sus aplicaciones se han hecho extensivas a diversas áreas, inclusive algunas veces se prefiere reducir o eliminar las interacciones del grupo hidroxilo con el agua y mantener otros parámetros como puede ser el tamaño de la cadena que mejore el desempeño de algunos surfactantes. Otro factor importante a considerar cuando

se esta trabajando con copolímeros en bloque se refiere a que se puede variar o estimar la polaridad del surfactante.

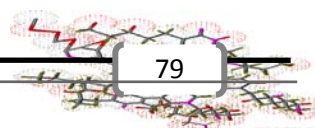
En forma general existen dos tipos de preparación de polímeros funcionalizados:

- *Por polimerización o copolimerización de monómeros que contienen los grupos funcionales deseados:* Algunos de los monómeros clásicos más usados contienen grupos funcionales carboxilos, hidroxilos u otros grupos en adición al doble enlace. Estos dos últimos, permiten su posterior copolimerización.
- *Modificación química de polímeros:* Esta vía tiene a su vez dos posibilidades:
  - A partir de un polímero al que sus grupos funcionales terminales son susceptibles de reaccionar y llevar a cabo su funcionalización. Por ejemplo, la que se realiza sobre polímeros como el polioxido de etileno, polióxido de propileno, y policloruro de vinilo, con el fin de introducir en su cadena hidrocarbonada, diferentes grupos funcionales.
  - A partir de materiales entrecruzados y por lo tanto, insolubles. En este caso, se aplica la modificación química sobre soportes poliméricos con el fin de pegar un ligando bioespecífico ó un fármaco, para su uso en afinidad cromatográfica ó como dosificador de liberación controlada, respectivamente.

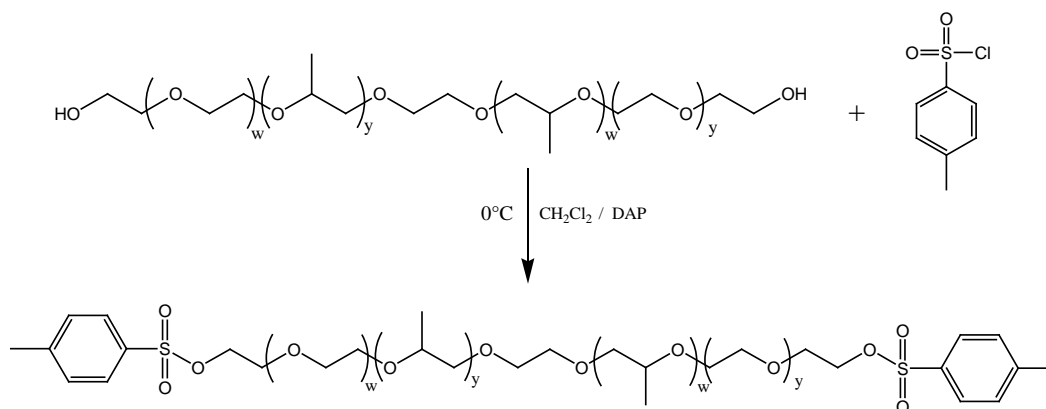
De los dos tipos de preparación de copolímeros funcionalizados, el segundo es más utilizado, permite partir de un material con propiedades y características ya conocidas. En esta investigación se hará uso de la segunda ruta sintética. De esta manera, se deben seleccionar los grupos sustituyentes para poder proponer la síntesis. Se eligieron tosilos, aminas y anhídridos.

#### **2.2.1.3.1 Reaccion de tosilación de los copolímeros tribloque**

Para esta síntesis, la reacción es en una sola etapa, radica en la conversión de los grupos hidroxilos terminales de los copolímeros mediante la reacción denominada



tosilación, en la que los grupos hidroxilos se sustituyen en los tosilatos correspondientes, ver *Figura 29*.



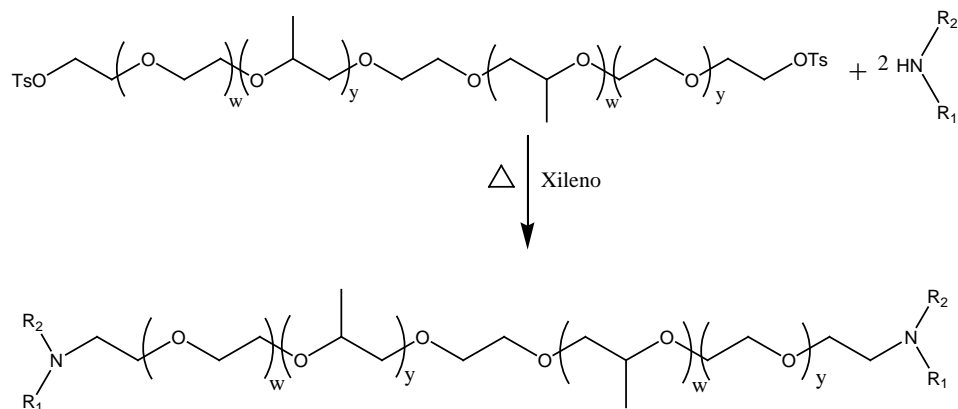
**Fig. 29.** Reacción de tosilación, sustitución de los grupos terminales OH del copolímero.

#### 2.2.1.3.1.1 Procedimiento experimental para la reacción de tosilación de los copolímeros tribloque.

En un matraz bola provisto con agitador magnético, embudo de adición y termómetro se colocaron 9.1 mmoles del copolímero en bloques, se adicionaron 50 mL de una mezcla (1:1) de diclorometano:tolueno y se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Posteriormente, el matraz de la reacción se colocó en un baño de hielo y cuando la temperatura alcanzó el intervalo entre 0°C y 5°C, se vertieron lentamente 27.3 mmoles de trietilamina, se agregaron 21.4 mmoles de cloruro de tosilato y 0.9 mmoles de dimetilaminopiridina. La reacción se agitó en esas condiciones durante 6 horas. Al término de ese tiempo la reacción fue lavada sucesivamente con agua (3 X 50 mL de agua destilada) y con HCl 0.1N (2 X 25 mL) se reporto el pH. Finalmente la fase orgánica fue separada adicionando 2 volúmenes de 40 ml de diclorometano y posteriormente, fue concentrada a presión reducida utilizando un rotavapor. Los rendimientos obtenidos están comprendidos en el intervalo 80 a 90 %. Los productos fueron caracterizados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ , infrarrojo y TGA.

### 2.2.1.3.2 Bifuncionalización de copolímeros POE-POP-POE con aminas

La síntesis de esta familia de compuestos consta de dos etapas, la primera es una conversión de los grupos hidroxilos terminales de los copolímeros en un mejor grupo saliente, lo que se logra con la reacción de tosilación, *ver Figura 29*. La segunda etapa consiste en la sustitución nucleofílica de los tosilados por aminas, *Figura 30*.



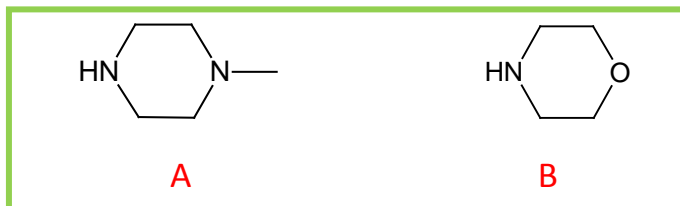
**Fig. 30.** Etapa 2 en la funcionalización de copolímeros, sustitución de tosilados por aminas.

#### 2.2.1.3.2.1 Procedimiento experimental para bifuncionalizar con aminas

En la síntesis para funcionalizar copolímeros con aminas, es indispensable realizar el procedimiento anterior. Una vez obteniendo el producto, se desarrolla la segunda etapa, que es reemplazar los grupos tosilos por grupos amina.

En un matraz bola provisto con agitador magnético y condensador, se colocaron 6.1 mmoles del copolímero  $\alpha,\omega$ -ditosil-ester de poli(óxido de etileno)<sub>w</sub>-poli(óxido de propileno)<sub>y</sub>-poli(óxido de etileno)<sub>z</sub> y se disolvieron en 50 mL de tolueno, se añadieron 15.7 mmoles de la amina secundaria. Se calentó a reflujo durante 20 horas. Al concluir el disolvente fue eliminado a presión reducida y, subsecuentemente, se redisolvió en diclorometano (50 mL). La mezcla reaccionante se lavó con agua destilada (3X50 mL); el disolvente fue eliminado a presión reducida empleando un rotavapor.

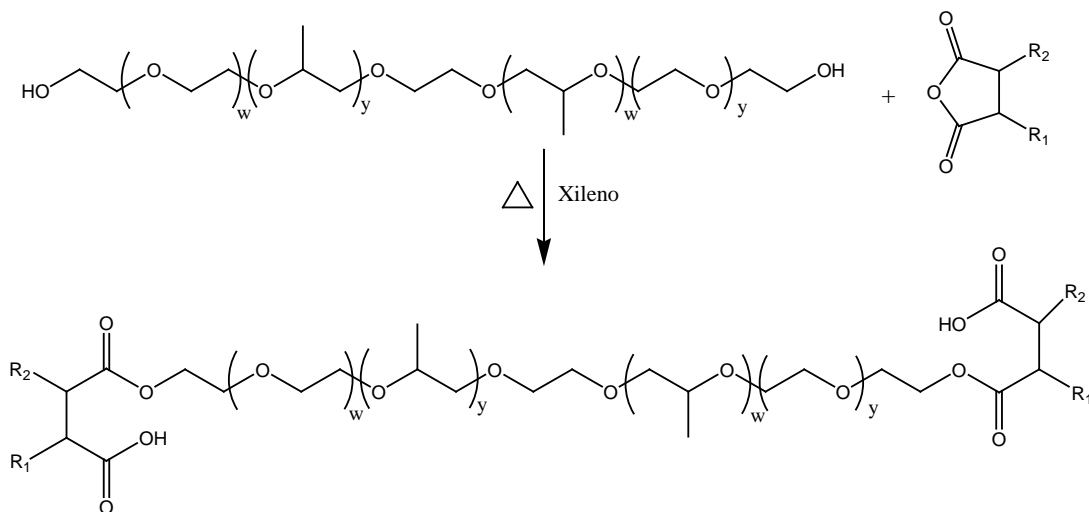
Los rendimientos obtenidos están comprendidos en el intervalo 80 a 85 %. Los productos fueron caracterizados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ , infrarrojo y TGA.



**Fig. 31.** Aminas empleadas en la reacción de funcionalización A) metilpiperazina, B) morfolina

### 2.2.1.3.3 Bifuncionalización de copolímeros POE-POP-POE con anhídridos.

El proceso de síntesis está basado en una reacción de esterificación, se lleva a cabo por la reacción de los grupos hidroxilo del polímero y los grupos carbonilo de los anhídridos utilizados para obtener los  $\alpha,\omega$ -diésteres de copolímeros de poli(óxido de etileno)<sub>w</sub>-poli(óxido de propileno)<sub>y</sub>-poli(óxido de etileno)<sub>z</sub>.



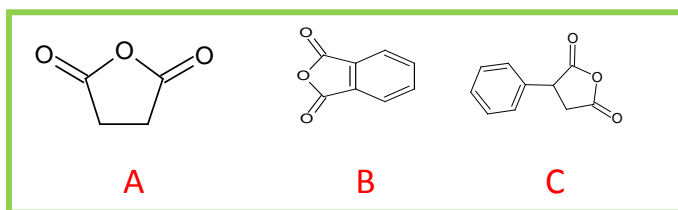
**Fig.32.** Reacción de esterificación, para funcionalizar los copolímeros en bloque

#### 2.2.1.3.3.1 Procedimiento experimental para bifuncionalizar con anhídridos

En un matraz bola provisto con agitador magnético y condensador se colocaron 6.1 mmoles del copolimero de poli(óxido de etileno)<sub>w</sub>-poli(óxido de propileno)<sub>y</sub>-poli(óxido de etileno)<sub>z</sub>, los cuales se disolvieron en 50 mL de tolueno, se añadió el

anhídrido calculado en relación molar. Se calentó a reflujo durante 20 horas. El disolvente fue eliminado a presión reducida y se redisolvió en diclorometano (50 mL): La mezcla reaccionante se lavó con agua destilada (3X50 mL) y el disolvente fue eliminado a presión reducida mediante un rotavapor.

Los rendimientos obtenidos están comprendidos en el intervalo 80 a 90 %. Los productos fueron caracterizados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ , infrarrojo y TGA.



**Fig. 33.** Anhídridos empleados en la reacción de funcionalización  
A) Anhídrido succínico, B) Anhídrido ftálico, C) Fenil succínico

## 2.2.2 Caracterización de copolímeros

Los copolímeros sintetizados se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas IRTF y RMN <sup>36,37, 38</sup>, para determinar y confirmar la estructura química de los productos obtenidos, así como para detectar reacciones de transferencia de cadena.

- *Infrarroja por transformada de Fourier (IRTF)*, se realizaron 20 barridos, colocándose la muestra en una celda para soluciones.
- *Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN)*, los espectros fueron obtenidos de muestras con 150 mg de polímero disueltos en 0.5 ml de cloroformo deuterado.

Por otro lado se utilizó:

- *Cromatografía de exclusión de tamaños (CET)*<sup>30</sup> para determinar la masa molecular de los productos sintetizados, se disolvieron en THF con una concentración de  $1.5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Las masas moleculares promedio  $M_n$ ,  $M_w$  y el índice de polidispersidad, fueron calculados con los datos arrojados por

GPC. La calibración se realizó con un conjunto de estándares de poliestireno. También se determinaron con esta técnica las masas moleculares promedio e índices de polidispersidad de una serie de estándares internos de POP distribuidos por Aldrich ( con  $M_n=600$ , 1000 y 2500 g/mol), para verificar que la calibración con los estándares de poliestireno fuera apropiada.

**Nota:** En el pasado se utilizó el término cromatografía de permeación en gel (GPC) para denominar esta técnica. A partir del año 2000 este término fue oficialmente discontinuado por la IUPAC y reemplazado por cromatografía de exclusión de tamaños (Conferas IUPAC compendium of chemical Terminology, the gold book, disponible en <http://goldbook.iupac.org/s05705.html>)

- *Análisis Termogravimétrico (TGA)*, para determinar el intervalo de temperaturas de aplicación de los productos, sin que pierdan sus propiedades físico-químicas, tanto como sea posible cuando se somete a calentamiento. Tanto la temperatura de inicio de descomposición ( $T_d$ ) como la pérdida de peso porcentual a 500 °C de los copolímeros, se obtuvieron con muestras de 5 a 10 mg, en un intervalo de temperatura de 50 a 550 °C, a una razón de calentamiento de  $dq/dt = 1$  °C/min, bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

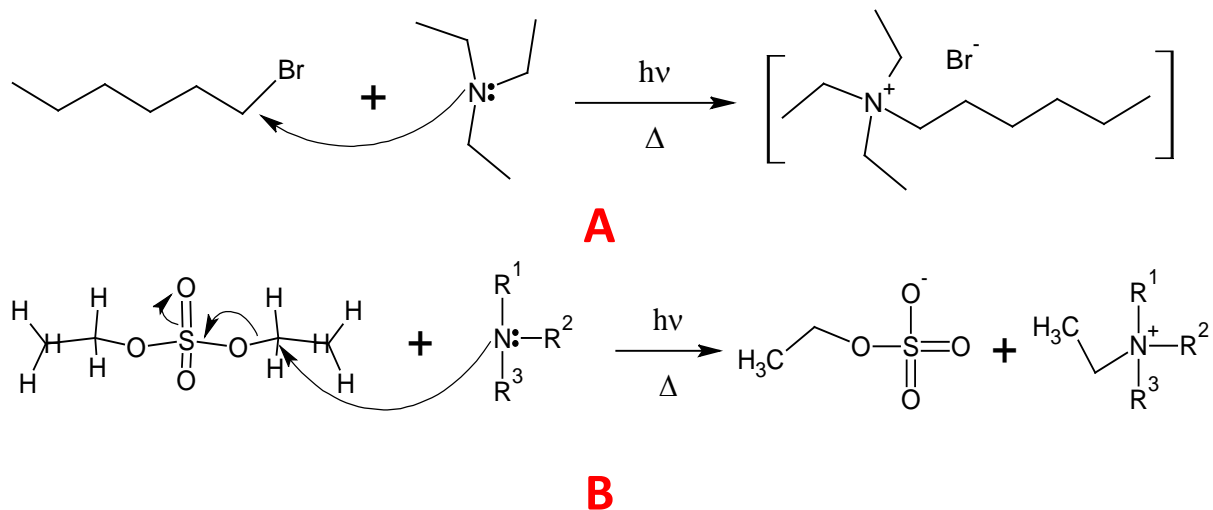
## 2.3 Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos (LIs).

### 2.3.1 Síntesis de Líquidos Iónicos

Con el objetivo de encontrar productos que posean actividad desemulsificante, se trabajó en la síntesis de dos familias de líquidos iónicos con carácter anfífilo, *Tabla 3*. Una familia de reactivos compuesta por haloalcanos de longitud de cadena variable que se hicieron reaccionar con aminas. Otra familia con sulfato de dietilo que reaccionan con aminas de sustituyentes variables. Finalmente solo para identificar la influencia del sulfato de dietilo se hizo reaccionar con el ácido glutámico. De esta manera, las tres clases de reactivos generaron siete compuestos al llevarse a cabo las reacciones de intercambio. Debido a sus largas cadenas hidrocarbonadas le confieren el carácter anfífilico a estos compuestos.



Los mecanismos de reacción se desarrollan por ácido/base de Lewis, al generarse un átomo con enlace excedente se forma una carga positiva y el perteneciente contra-ión para formar el enlace iónico, *Figura 34*.



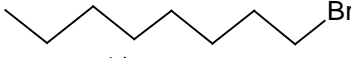

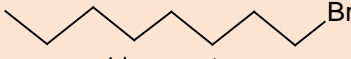
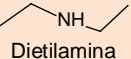
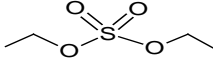

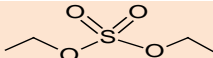
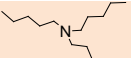
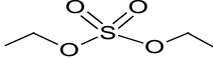
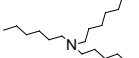
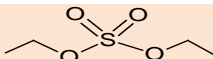
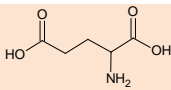


**Fig. 34.** *Reacción de síntesis para dos grupos de líquidos iónicos*  
 A) Haloalcanos con misma amina, B) Sulfato de dietilo variando la amina

### 2.3.1.1 Procedimiento experimental

En un matraz bola previamente pesado, se colocaron los reactivos denominados A y B (encabezados de la Tabla 3) en una proporción 1:1 molar A:B, para favorecer la reacción se adicionó en exceso uno de los reactivos, ambos se encuentran en fase líquida, por lo tanto se tomó en cuenta la densidad, así como la pureza.

**Tabla 3.** Reactivos empleados en las reacciones de síntesis de líquidos iónicos

| <b>A</b>  | <b>B</b>  |
|---|---|
| <br>1-bromo hexano     | <br>Trietilamina    |
| <br>1-bromo octano     | <br>Trietilamina    |
| <br>1-bromo octano     | <br>Dietilamina     |
| <br>Sulfato de diételo | <br>Tributilamina   |
| <br>Sulfato de diételo | <br>Tripentilamina  |
| <br>Sulfato de diételo | <br>Trihexilamina   |
| <br>Sulfato de diételo | <br>Ácido Glutámico |

Para llevar a cabo las reacciones se empleó un reactor de microondas CEM discover. Se recurre a este sistema para efectuar síntesis orgánica asistida por microondas de elevada rapidez y eficacia, que permite trabajar con muestras de 1 a 50 mL. Este equipo está conectado a una computadora para fijar parámetros como potencia, temperatura, presión y tiempo de radiación, *Figura 35*.



**Fig. 35.** Reactor de microondas CEM Discover, para síntesis de líquidos iónicos

El matraz fue colocado dentro del CEM, se programó en función de la reacción a desarrollar. La potencia con la que se trabajó para todas las reacciones estuvo en el intervalo de 140-200 Watts, la temperatura fue de 90-150 °C, todos los tiempos de reacción fueron de 5 minutos bajo presión atmosférica.

Una vez comenzada la radiación, las fases se van integrando para formar el producto, un cambio de color es señal de que se logra el líquido iónico para este procedimiento. Finalizadas las reacciones, los productos obtenidos se lavaron con 60 ml de hexano agitando por 30 minutos -para eliminar reactivo que no reaccionó-, la parte superior es desechada (solvente). Este procedimiento se repitió por tres tiempos. Posteriormente, con la ayuda de una estufa a 50 °C y 15.7 cm Hg, el producto pasó 24 horas para completar su secado. Por medio de gravimetría se consiguió los rendimientos para todas las reacciones.

### 2.3.2 Caracterización de Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos sintetizados se caracterizaron por las técnicas de *Espec-troscópicas IRTF* y *RMN de  $^{13}C$* , para determinar y confirmar la estructura química de los productos obtenidos, así como verificar la eficiencia y reacciones secundarias.

Adicionalmente se caracterizaron mediante *Análisis Termogravimétrico (TGA)* para determinar el rango de temperaturas de aplicación, de cada uno de los compuestos.

#### 2.3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Los líquidos iónicos sintetizados fueron caracterizados por IRTF con un espectrómetro Nicolet Mod. Nexus 470 FT-IR, que trabaja en el rango de infrarrojo medio de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución estándar de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Se realizaron 32 barridos. Se usó el software *Nicole@t* para convertir y analizar los datos.

### 2.3.2.2 Resonancia magnética nuclear

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN fueron obtenidos de muestras de líquidos iónicos disueltos en cloroformo deuterado. Los análisis de  $^{13}\text{C}$  RMN fueron realizados en un espectrómetro Joel Eclipse 300 MHz. Los cambios químicos fueron referenciados a tetrametil silano ( $^{13}\text{C}$ ,  $\delta = 0.00$  ppm).

### 2.3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Para determinar el intervalo de temperaturas de aplicación de los productos, sin que pierdan sus propiedades físico-químicas, tanto como sea posible cuando se somete a calentamiento. Tanto la temperatura de inicio de descomposición ( $T_d$ ) como la pérdida de peso porcentual a 500 °C de los copolímeros, se obtuvieron mediante técnicas termogravimétricas, utilizando un analizador termogravimétrico *TGA-7 de Perkin Elmer Co.* Para la determinación se utilizaron muestras de 5 a 10 mg, en un rango de temperatura de 50 a 550 °C, a una razón de calentamiento de  $r = 1$  °C/min, bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

La caracterización termogravimétrica es necesaria y fundamental para en este tipo de productos cuyo desempeño está fuertemente asociado a la temperatura, debido a que su aplicación puede efectuarse lo mismo en el fondo de un pozo (cuya temperatura oscila entre 100 y 115 °C), o bien en una desaladora (con temperaturas entre 60 y 80°C). Por tal motivo es necesario demostrar que estos líquidos iónicos no presentan problemas de degradación térmica en los rangos de aplicación utilizados.

## 2.4 Evaluación de copolímeros y líquidos iónicos como agentes desemulsificantes

### 2.4.1 Caracterización de crudos

Se eligió una variedad de 5 de crudos mexicanos (*serie Ixquic*). Para poder evaluar los productos deshidratantes en estos crudos, fue necesario determinar sus propiedades y características; físicas y químicas, de esta manera, pueden enten-

derse mejor las interacciones polímero/agua/crudo con cada producto sintetizado apoyados por una correlación molecular entre la masa molecular del crudo y masa molecular del polímero.

Una vez obtenidas las muestras de crudos, se tuvo el cuidado de conservar sus características, es decir, evitar su oxidación (envejecimiento) y cambio en la composición debido al desprendimiento de los volátiles hasta el momento de su uso. Fueron almacenados en refrigeración a 5 °C. Así mismo, fue necesario borrar el historial térmico de cada uno de los crudos antes de cualquier análisis de caracterización, esto se efectuó en un baño ultrasónico marca *Cole Parmer modelo 8891* por un periodo de 3 min y a una temperatura de 40 °C.

#### 2.4.1.1 Análisis físico

Los crudos son sistemas químicos complejos formados por cientos o miles de compuestos con intervalos de masa molecular muy bajos (n-alcanos) o de muy alta masa molecular, como los asfáltenos. La determinación de la composición química (grupos, o estructuras químicas) de los crudos y sus fracciones, son indispensables en la selección de productos químicos para formular desemulsificantes. Dentro de los métodos estándares de rutina se encuentran la densidad o grados API, contenido de sal y viscosidad, entre otros. Debido a la composición compleja de los aceites crudos, la caracterización por moléculas individuales no es posible. Un análisis elemental proporciona información limitada acerca de la constitución del petróleo. Conocer la distribución de mayores estructuras y clases de hidrocarburos en el aceite crudo es necesario en la industria del petróleo.

A continuación se muestra una serie de características y propiedades físicas que se midieron para cada tipo de crudo utilizando los siguientes métodos:

**Tabla 4.** Análisis y métodos para determinar propiedades físicas de los crudos

| PRUEBA                       | METODO                     | UNIDADES           |
|------------------------------|----------------------------|--------------------|
| GRAVEDAD API                 | ASTM-D-287 <sup>93</sup>   | °API               |
| CONTENIDO DE SAL             | ASTM-D-3230 <sup>94</sup>  | lb/1000 bls        |
| PARAFINA TOTAL               | UOP-46 <sup>95</sup>       | % en peso          |
| AGUA POR DESTILACIÓN         | ASTM-D-4006 <sup>96</sup>  | % v.               |
| AGUA Y SEDIMENTO             | ASTM-D-4007 <sup>97</sup>  | % v.               |
| TEMPERATURA DE ESCURRIMIENTO | ASTM-D-97 <sup>98</sup>    | °C                 |
| VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 25°C | ASTM-D-445 <sup>99</sup>   | mm <sup>2</sup> /s |
| INSOLUBLES EN n-HEPTANO      | ASTM-D-3279 <sup>100</sup> | % en peso          |

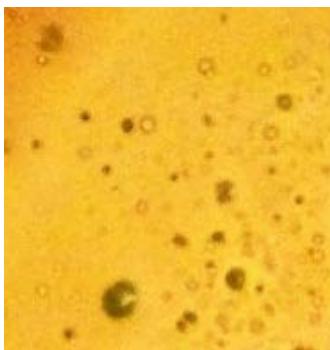
#### 2.4.1.2 Análisis de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos

En el análisis SARA el aceite crudo es separado en cuatro clases químicas principales basadas en diferencias de solubilidad y polaridad. En las cuatro fracciones SARA se puede identificar la cantidad de cada uno de estos compuestos por el porcentaje en peso. Con estos resultados se puede inferir la naturaleza de la materia orgánica de la roca madre, el grado de madurez del crudo y diferentes procesos posteriores a la expulsión. También es posible deducir si el crudo presenta problemas de inestabilidad de asfáltenos.

Para precipitar los asfáltenos de las muestras, se adicionaron 60 ml de n-Heptano mediante un embudo Buchner y papel filtro N° 42. Una vez obtenidos los asfáltenos, se colocaron en una estufa para secarlos por un periodo de 24 h a 60 °C. Para la separación de las fracciones de saturados aromáticos y resinas, se utilizó el método de HPLC empleando una columna WaterSpherisorb NH<sub>2</sub> de 10 µm con una longitud de 20 mm x 250 mm. Los solventes utilizados para la separación de las fracciones fueron n-pentano grado HPLC, cloroformo grado HPLC y alcohol etílico con grado de alta pureza.

### 2.4.1.3 Caracterización por Termogranulometría<sup>101</sup>

Para poder diseñar y evaluar nuevos productos químicos para el deshidratado de aceites crudos pesados y súper-pesados, se requiere determinar la estabilidad y el tamaño de las gotas de agua ocluida en el aceite crudo.



**Fig. 36.** Emulsión polidispersa agua/aceite

Lamentablemente, técnicas comunes para caracterizar emulsiones agua/aceite, como la dispersión de luz, fallan totalmente cuando la fase dispersante es el aceite crudo, debido a su elevada opacidad. Recientemente se ha propuesto emplear como nueva técnica para caracterizar emulsiones agua/aceite la *termogranulometría*<sup>102, 103</sup>. En esta técnica de caracterización se recurre a la temperatura de cristalización obtenida mediante *Calorimetría Diferencial de Barrido* (DSC, Diferencial Scanning Calorimetry) para calcular el diámetro de las gotas de agua dispersa en el crudo, además de determinar algunas características térmicas de la emulsión agua en petróleo, como son la capacidad calorífica, el calor de fusión, el calor de cristalización, la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión<sup>104</sup>, todo ello sin tomar en cuenta la composición del crudo<sup>105</sup>.

En la determinación del diámetro de las gotas de agua emulsificadas en petróleo se ha considerado que la presión del agua dentro de las gotas ( $P_a$ ) al momento de la cristalización es igual a la presión asociada a la temperatura de cristalización en el equilibrio termodinámico; agua líquida-hielo. La anterior expresión se obtiene desarrollando la ecuación de Clausius–Clapeyron<sup>106</sup>, en la cual no se ha conside-

rado el efecto de la curvatura de las gotas sobre la temperatura de equilibrio líquido-sólido<sup>107</sup>.

$$\mu_l = \mu_s \quad (1)$$

La ecuación de Clausius-Clapeyron se obtiene al considerar que, estando dos fases en equilibrio (por ejemplo líquido y sólido) donde los potenciales químicos se igualan.

Se ha encontrado una relación en donde se ha podido enlazar el diámetro de las gotas del agua con la temperatura de cristalización calculado también la presión del agua dentro de las gotas ( $P_a$ ) por la ecuación de Young-Laplace para gotas esféricas<sup>108</sup>.

$$\Delta P_{a,p} = \frac{2\gamma_{a,p}}{r} \quad (2)$$

#### 2.4.1.3.1 Deducción de ecuaciones

Estando las fases en equilibrio, un cambio de la energía libre en el líquido es igual al cambio de la energía libre en el sólido:

$$d\mu_l = d\mu_s \quad (3)$$

Sabiendo que la energía libre  $\mu(T,P)$  es función de la temperatura y presión, ésta se expresa como ecuación diferencial de la siguiente manera:

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP \quad (4)$$

En donde:

$S_m \rightarrow$  entropía molar en un estado determinado

$V_m \rightarrow$  volumen molar en un estado determinado

Al considerar el cambio de energía libre  $d\mu$  de cada una de las fases líquido y sólido en la ecuación 3

$$-S_l dT + V_l dP = -S_s dT + V_s dP \quad (5)$$

Despejando la diferencial de la presión  $dP$ :



$$\begin{aligned}
 V_s dP - V_l dP &= S_s dT - S_l dT \\
 dP(V_s - V_l) &= dT(S_s - S_l) \\
 dP &= dT \frac{(S_s - S_l)}{(V_s - V_l)} = dT \frac{\Delta S_{l,s}}{\Delta V_{l,s}} \quad (6)
 \end{aligned}$$

En donde:

$\Delta S_{l,s} = \Delta S_{m,c}$  → cambio de entropía molar al pasar del estado líquido al estado sólido  
 $\Delta V_{l,s} = \Delta V_{m,c}$  → cambio de volumen molar al pasar del estado líquido al estado sólido  
 Es decir, los cambios asociados a una cristalización del material

Ahora bien, el cambio de entropía de cristalización<sup>109</sup>  $\Delta S_{m,c}$ , se obtiene de la siguiente expresión:

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T} = \Delta S_{m,c} = \frac{\Delta H_{m,c}}{T_c} = -\frac{\Delta H_{m,f}}{T_f} \quad (7)$$

En donde:

$\Delta H_{m,c}$  → entalpía molar de cristalización y es igual a;  $\Delta H_{m,f}$  → entalpía molar de fusión, pero negativa  
 $T_c$  → temperatura de cristalización y es igual a;  $T_f$  → temperatura de fusión

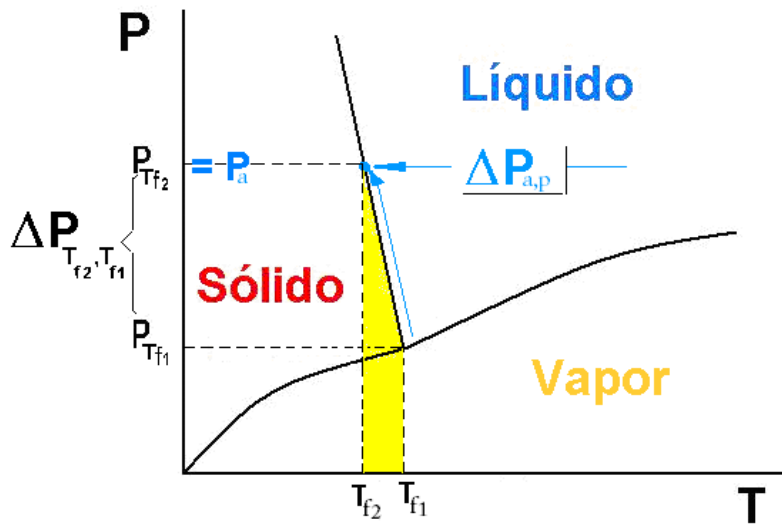
Sustituyendo la ecuación (7) en (6) resulta:

$$dP = -\frac{\Delta H_{m,f}}{T_f * \Delta V_{m,c}} dT$$

Separando variables:

$$\frac{dT}{T_f} = -\frac{\Delta V_{m,c}}{\Delta H_{m,f}} dP_{Tf_2, Tf_1} \quad \Delta H_{m,f} \text{ es independiente de la temperatura.}$$

Si se integra sobre la curva de equilibrio sólido-líquido (Figura 37), la variable temperatura T de la ecuación 1, se relaciona con la temperatura de fusión  $T_f$ :



**Fig. 37.** Diagrama de Fases en donde se muestra que la temperatura de fusión en equilibrio, se iguala a la presión al interior de la gota de agua  $P_{ag}$ , dada por la ecuación de Young – Laplace para una gota esférica.

$$\int \frac{dT}{T_f} = - \frac{\Delta V_{m,c}}{\Delta H_{m,f}} \int dP_{T_{f2}, T_{f1}}$$

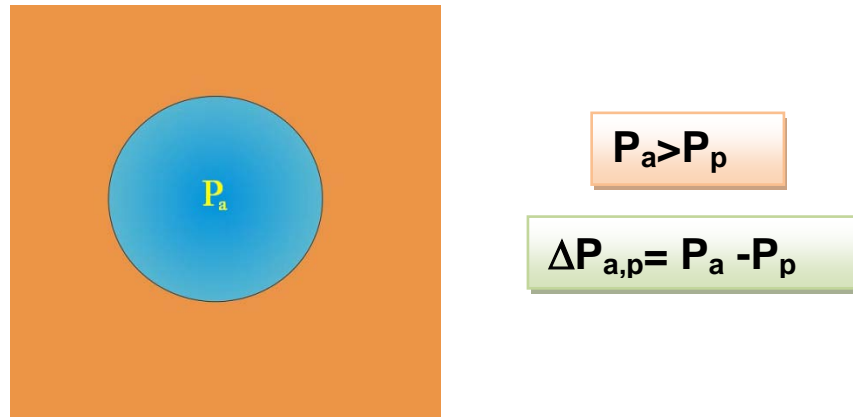
La ecuación resultante es:

$$\ln \frac{T_{f2}}{T_{f1}} = - \frac{\Delta V_{m,c}}{\Delta H_{m,f}} \Delta P_{T_{f2}, T_{f1}} = - \frac{\Delta P_{T_{f2}, T_{f1}} \Delta V_{m,c}}{\Delta H_{m,f}} \quad (8)$$

En donde:

$\Delta P_{T_{f2}, T_{f1}} = P_{T_{f2}} - P_{T_{f1}}$  → Diferencia de presión a las dos temperaturas de fusión en equilibrio, como se observa en la figura 38.

Por otro lado, la ecuación de Young–Laplace para una gota esférica de agua dispersa en petróleo está relacionada con el trabajo  $W$  que es necesario efectuar contra la diferencia de presiones entre la parte interna de la gota asociada al agua y la parte externa de la gota en contacto con el petróleo,  $\Delta P_{a,p} = P_a - P_p$ , para disminuir su volumen en una cantidad  $dV$ . Se tiene que considerar que la presión dentro de la gota  $P_a$ , tiene un mayor valor que la parte externa de la gota, o sea  $P_p$



**Fig. 38.** Trabajo resultante entre la diferencia de presiones dentro de la gota de agua y la presión del crudo

$$W = \Delta P_{a,p} dV \quad (9)$$

En donde:

$V \rightarrow$  volumen de la gota esférica,  $\frac{4}{3} \pi r^3$ , si se obtiene la derivada del volumen:

$$dV = \underline{4\pi r^2 dr} \quad \text{Físicamente, es el área superficial de la gota esférica.}$$

Sustituyendo en (9)

$$W = \Delta P_{a,p} 4\pi r^2 dr \quad (10)$$

Así mismo, la energía libre superficial de la gota esférica  $E^S$ :

$$E^S = 4\pi r^2 \gamma_{a,p} \quad (11)$$

En donde:

$\gamma_{a,p} \rightarrow$  Tensión interfacial entre el agua y el petróleo, físicamente es un parámetro que representa energía libre por unidad de área.

Si se deriva la ecuación (11):

$$dE^S = 8\pi r \gamma_{a,p} dr \quad \gamma_{a,p} \text{ se toma constante} \quad (12)$$

Ahora bien, si son igualadas las dos expresiones (10 y 12), se podrá conocer el trabajo efectuado  $W$  para disminuir la energía superficial  $E^S$ :

$$\Delta P_{a,p} 4\pi r^2 dr = 8\pi r \gamma_{a,p} dr$$

Si se despeja  $\Delta P_{a,p}$ , se obtiene la ecuación de Young-Laplace (ec. 2) para equilibrio mecánico en una gota esférica.

$$\Delta P_{a,p} = \frac{2\gamma_{a,p}}{r}$$

Si se considera además que la presión a la temperatura de fusión  $P_{Tf2}$  de la expresión 8, es igual a la presión del agua en el interior de la gota  $P_a$  y que el diámetro de gota es 2 veces el radio:

$$P_{Tf2} = P_a$$

$$D_g = 2r$$

De la Figura 38, se recuerda que:

$$\Delta P_{a,p} = p_a - p_p \quad \text{Despejando } P_a \rightarrow \quad p_a = \Delta P_{a,p} + p_p \quad (13)$$

Y de la expresión (8):

$$\Delta P_{T_{f2}, T_{f1}} = P_{T_{f2}} - P_{T_{f1}} \quad \text{Despejando } P_{T_{f2}} \rightarrow \quad P_{T_{f2}} = \Delta P_{T_{f2}, T_{f1}} + P_{T_{f1}} \quad (14)$$

Igualando las expresiones (13) y (14):

$$\Delta P_{T_{f2}, T_{f1}} + P_{T_{f1}} = \Delta P_{a,p} + p_p$$

Despejando  $\Delta P_{T_{f2}, T_{f1}}$ :

$$\Delta P_{T_{f2}, T_{f1}} = \Delta P_{a,p} + p_p - P_{T_{f1}} \quad (15)$$

Sustituyendo expresión (15) en (8)

$$\ln \frac{T_{f2}}{T_{f1}} = -\frac{\Delta V_{m,c}}{\Delta H_{m,f}} \left( \Delta P_{a,p} + p_p - P_{T_{f1}} \right) \quad (16)$$

Sustituyendo expresión (2) en (16)

$$\ln \frac{T_{f2}}{T_{f1}} = -\frac{\Delta V_{m,c}}{\Delta H_{m,f}} \left( \frac{2\gamma_{a,p}}{r} + p_p - P_{T_{f1}} \right)$$

Si sustituimos  $\rightarrow \frac{D_g}{2r}$

$$\ln \frac{T_{f2}}{T_{f1}} = - \frac{\Delta V_{m,c}}{\Delta H_{m,f}} \left( \frac{2\gamma_{a,p}}{\frac{D_g}{2r}} + P_p - P_{T_{f1}} \right)$$

Despejando  $D_g$  se obtiene la ecuación (17) para calcular el diámetro de gota promedio de la emulsión.

$$D_g = \frac{4\gamma_{a,p}}{- \frac{\Delta H_{m,f}}{\Delta V_{m,c}} \ln \frac{T_{f2}}{T_{f1}} + P_{T_{f1}} - P_p} \quad (17)$$

En donde:

$$\gamma_{a,p} = 1.75256 + 575.3425 \frac{1}{T_f [K]} [=] \frac{N}{m}$$

$\gamma_{a,p} \rightarrow$  Tensión interfacial del agua al petróleo,

$\Delta H_{m,f} \rightarrow$  Entalpia molar de fusión del agua, 6008 J/mol = 333.4813 J/g

$\Delta V_{m,f} \rightarrow$  cambio de volumen molar al pasar del agua al hielo,  $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} = -9.44 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{g}$

$T_{f2} \rightarrow$  Temperatura de congelación de la gota, [K]

$T_{f1} \rightarrow$  Temperatura de fusión a 1 atm, 273.15 K

$P_{T_{f2}} \rightarrow$  Presión en condiciones normales, 1 atm

$P_0 \rightarrow$  Presión a la que se encuentra el crudo, 1 atm

Notas:

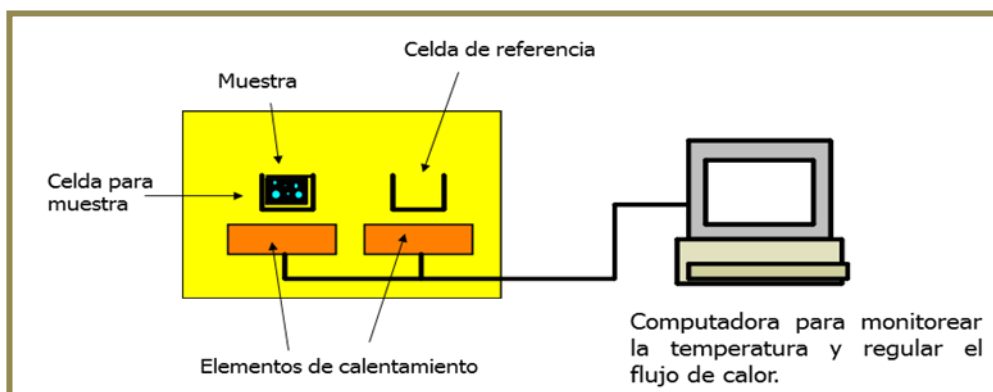
$\Delta V_{m,f}$ , Se considera que no cambia apreciablemente con el diámetro de gota.

$\frac{\gamma_{a,p}}{\Delta H_{m,f}}$  No cambian apreciablemente con la disminución de la gota, a pesar que tanto  $\gamma_{a,p}$  como  $\Delta H_{m,f}$  si lo hacen.

### 2.4.1.3.2 Aplicación mediante la calorimetría diferencial de barrido

Para obtener el diámetro de gota empleando la ecuación (17), es necesario tener datos fisicoquímicos que se obtienen a través del calorímetro diferencial de barrido (DSC). Esta es una técnica de análisis térmico en donde se efectúa el calentamiento o enfriamiento tanto de una celda que contiene una muestra de petróleo como de otra celda de referencia vacía. Se mide la diferencia de energía que se necesita suministrar a la celda de referencia vacía en comparación con la que se

transfiere a la celda que contiene la muestra de petróleo, para obtener el mismo incremento de temperatura.



**Fig. 39.** Esquema del funcionamiento de un calorímetro diferencial de barrido (DSC)

#### 2.4.1.3.2.1 Procedimiento

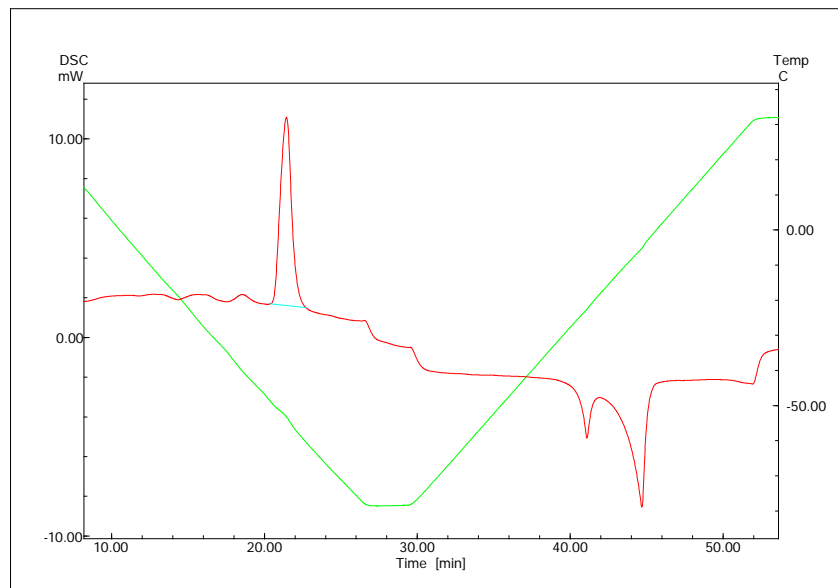
Las muestras fueron crudos provenientes de yacimientos o refinerías, el tipo de emulsión en estos crudos fue agua/aceite. Se coloca una cantidad de la muestra de crudo con agua emulsificada en la celda de aluminio (entre 5 y 20 mg) y se deposita junto con la celda de referencia en la cámara de operación del *calorímetro diferencial de barrido*. Se establecen parámetros como:

- Velocidad de calentamiento ( $r = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
- Tiempo de estabilidad en una temperatura dada (3 minutos)
- Flujo de nitrógeno para garantizar ausencia de oxígeno ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ )
- Temperatura inicial y final ( $30^{\circ}\text{C}$  a  $-80^{\circ}\text{C}$ )

Al concluir el análisis, el equipo muestra los puntos obtenidos y genera una gráfica para la diferencia de energía suministrada a la celda respecto a la de referencia por unidad de tiempo en función de la temperatura. A esta gráfica se denomina *termograma*. De esta manera, la pendiente del termograma está relacionada con la capacidad calorífica de la emulsión. La fusión se asocia a una señal negativa y el mínimo correspondiente indica la temperatura de fusión. Asimismo, el calor de fusión corresponde al área de esta señal. En contraste, la cristalización se relacio-

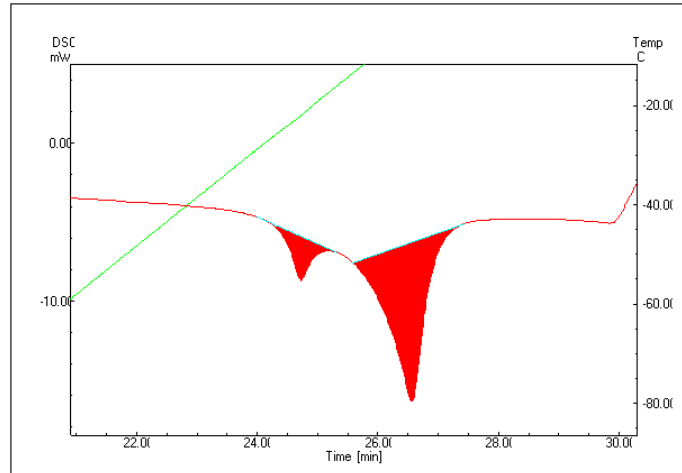
na con un pico positivo, y el mínimo correspondiente indica la temperatura de cristalización. El calor de cristalización corresponde entonces al área de este pico.

Para el procesamiento de datos se requirió de dos programas *Excel*® (Microsoft) y *Origin 7.0*® (Microcal Software Inc.). Con el segundo programa se graficaron los datos y se efectuó el cálculo del área de las diversas señales obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido.



**Fig. 40.** Termograma de una muestra de petróleo conteniendo agua emulsionada. En la gráfica se muestran la evolución tanto del flujo calórico como de la temperatura en función del tiempo.

Posteriormente se sustrae el área perteneciente a la fusión (Figura 41) para determinar la cantidad de agua presente en la muestra, cuando existen múltiples señales de fusión, entonces se calculan las áreas correspondientes para cada pico sumando un área total. Se considera que el porcentaje del área de cada uno de los intervalos de la señales corresponde a la fracción masa del agua (ver ecuación 18). Lo anterior se corroboró al haber determinado que el área de los picos de fusión se asocia a la masa total de agua.

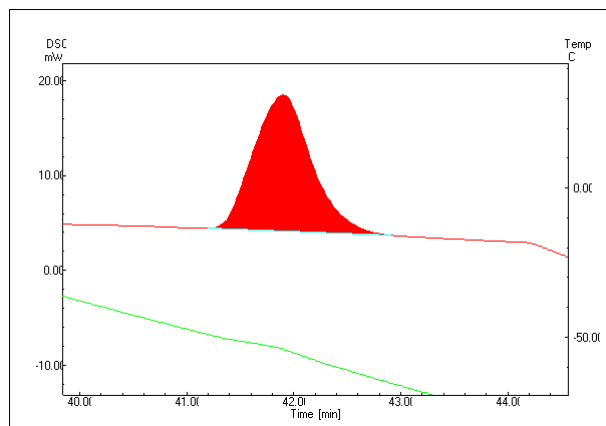


**Fig. 41.** Área bajo la curva del calor absorbido de la muestra de crudo, representando el calor de fusión

Tomando en cuenta que el calor de fusión del agua  $\Delta H_{f,a}$  es 333.48 J/g, la velocidad de calentamiento  $r_{q,t}$  es de 5 °/min, entonces se calcula la masa de agua  $m_a$  (gramos) que hay en la muestra de la celda por la relación:

$$m_a = \frac{A_f}{1000} \frac{60}{r_{q,t}} \frac{1}{\Delta H_{f,a}} \quad (18)$$

De igual manera, para las señales de cristalización, se integra el área bajo la curva y en consecuencia, se determina el diámetro de gota con el área obtenida.



**Fig. 42.** Área bajo la curva de una muestra de crudo, representando el calor de cristalización



El área de cristalización ( $A_c$ ) es muy aproximada al área de fusión ( $A_f$ ) del ciclo correspondiente, no considerando la diferencia del calor específico del agua y del hielo entre la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión<sup>110</sup>.

De tras de adquirir las áreas de los picos, se calcula el diámetro de gota de acuerdo a la ecuación (17). Es importante aclarar que la temperatura del extremo superior debe ser negativa (en °C), pues si esto no ocurre la ecuación (17) no se puede aplicar.

#### **2.4.2 Evaluación de desemulsificantes en aceites crudos mediante pruebas de botella**

La prueba de botella es usada para determinar la eficiencia de los productos químicos aplicados en la ruptura de una emulsión. Los resultados de esta prueba indican que tan eficiente es el producto aplicado a ciertos tipos de crudo, el desarrollo de esta prueba permite conocer el comportamiento de una emulsión aplicándole un tratamiento con producto químico. Esta prueba es una de las herramientas más utilizadas en el campo petrolero, para realizarla existen tres principios fundamentales que hay que tomar en cuenta.

- La muestra utilizada en la prueba debe ser lo más representativa de la emulsión que se desea tratar.
- La muestra debe ser fresca, debido a que existen compuestos que pueden alterar la estabilidad de una emulsión.
- Las condiciones de agitación, temperatura y en el caso que sea necesario tomar en cuenta la presión, deben ser simuladas lo más cercano a la realidad.

La correcta selección de un agente desemulsificante depende no solo de las características del crudo a tratar, sino también de parámetros estructurales como composición química, masa molecular promedio e índice de polidispersidad del polímero. Existen algunos términos que es importante definir<sup>44</sup>. Se considera que un agente de deshidratado puede presentar funciones como “rompedor”, “coales-

cedor” y/o “clarificante”. Un “rompedor” de emulsión es aquella molécula capaz de provocar el inicio de la separación de fases aceite-agua. Un “coalescedor” es aquella molécula – generalmente polímero- que, una vez dada la separación de fases, acelera la coalescencia de las gotas de agua remanente en la fase aceite. En el medio de la deshidratación de petróleo una buena “coalescencia” es asociada con una clara interfase agua-aceite. Finalmente, un “clarificante” es aquel copolímero capaz de hacer coalescer las gotas de aceite residual arrastradas por la fase acuosa. Desde el punto de vista ambiental la “clarificación” es de suma importancia pues permite retornar las aguas del deshidratado a la naturaleza, eliminando el riesgo de la contaminación con petróleo.

#### 2.4.2.1 Preparación de las soluciones

Para esta evaluación se utilizaron productos sintetizados en este trabajo de investigación (copolímeros bifuncionalizados y líquidos iónicos). Se prepararon diferentes disoluciones variando la concentración de cada uno de los copolímeros que van de 5 a 10% en peso, empleando xileno como disolvente o algún otro, de manera que se adicionaron volúmenes pequeños de la disolución (1 -10 ml) evitando que el efecto del disolvente influyera en la ruptura de la emulsión. Los copolímeros bifuncionalizados y líquidos iónicos sintetizados, se evaluaron en concentraciones comprendidas en el intervalo de 100 a 2000 ppm.

#### 2.4.2.2 Procedimiento

1. En todas las botellas (oblonga provista con inserto) se adicionó crudo hasta la marca de 100ml.
2. Se marcó cada una de las botellas asignándole un número.
3. Se colocaron en un baño de agua con temperatura controlada en 80°C por espacio de 20 minutos, al termino de ese tiempo se agrego la alícuota de la disolución de los básicos comerciales, de los copolímeros sintetizados funcionalizados y de los líquidos iónicos, excepto a una botella que servirá de referencia. Posteriormente se les coloca perfectamente las tapas a todas las botellas.

4. Todas las botellas se agitaron por 3 minutos, a razón de tres golpes por segundo.
5. Al término de la agitación todas las botellas deben ser purgadas por la acumulación de gases que se formaron.
6. Las botellas nuevamente se colocaron en el baño térmico con temperatura controlada, a partir de ese momento son tomadas las lecturas por intervalos de 5 minutos durante la primer hora, cada 10 minutos durante la segunda hora y finalmente por cada hora. Verificando la ruptura de la emulsión agua/aceite a lo largo del tiempo que dura la prueba.
7. Al día siguiente se toma la última lectura y se fotografía la prueba para ser archivada.
8. Todos los polímeros y líquidos iónicos fueron evaluados a diferentes concentraciones comprendidas en el intervalo de 100 a 2000 ppm.
9. Con la ayuda de una jeringa provista de una punta larga, se separo la fase acuosa de la botella y al crudo restante en la botella se le cuantificó el contenido de sales por medio de un método conductimétrico (método salinómetro).

## Referencias del capítulo 2

- 82 Perry, H.R., Green D.W., *Chemical Engineer Handbook*. McGraw Hill, México. 7a edición. **2003**, 6-15.
- 83 Smith W. F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. McGraw-Hill, 2ª edición, México, **1993**. pp. 21-23.
- 84 Morton, M. *Anionic Polymerization principle and practice*, Academic Press, New York, **1983**, 60-64.
- 85 Billouard C, Carlotti S, Desbois P, Deffieux A., *Controlled High-Speed Anionic Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Alkali Metal Alkoxide/Trialkylaluminum Systems*, *Macromolecules*, **2004**, 37, 4038-4043
- 86 G. Cendejas, P. Cordero, A. Estrada, C. Flores, S. Zamudio and F. Vázquez, *Study of The Anionic Ring Opening Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Aliphatic Alcoholates*, in: Macro 2006 World Polymer Congress Memories, Rio de Janeiro, Brasil, 16-21 July **2006**, ed. E. Biasotto Mano, Associacao Brasileira de Polímeros (ABPol), **2006**, 97.
- 87 G. Cendejas, C. Flores, N. Huitrón, R. Herrera, L. Zamudio, H. Beltran, F. Vázquez, *Theoretical and experimental studies of the initiator influence on the anionic ring opening polymerization of propylene oxido*. *J. Mol. Struct.* **2008**, 879, 40-52
- 88 K. Masahiro, K. Kanagawa, N. Tadahito, *Process for production of propylene oxide/ethylene oxide block copolymers*, US Pat 6022945, **2000**
- 89 S. Boileau, P. Caubere, N. Serge, S. Raynal, *Novel initiators for anionic polymerization*, US Pat 4254247, **1981**.
- 90 Hernández A, *Síntesis, caracterización y evaluación de copolímeros en bloque para el deshidratado de aceites crudos mexicanos*, Tesis de licenciatura, ESQIE, IPN, México, **2008**
- 91 Rejsek V, Sauvanier D, Billouard C, Desbois P, Deffieux A, Carlotti S, *Controlled Anionic Homo- and Copolymerization of Ethylene Oxide and Propylene Oxide by Monomer Activation*, *Macromolecules*, **2007**, 40, 6510-6514
- 92 G. Cendejas, F. Arreguín, C. Flores, I. Villalobos, E. Flores, F. Vazquez, *Novel initiators for the synthesis of propylene oxide oligomers by anionic ring opening polymerization*, *Catalysis Today*, **2008**, 130, 486-491
- 93 ASTM D287 - 92(2006), *Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)*
- 94 ASTM D3230 - 10, *Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)*
- 95 UOP46-85, *Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts*
- 96 ASTM D4006 - 07, *Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation*
- 97 ASTM D4007 - 08, *Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)*
- 98 ASTM D97 - 09, *Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products*
- 99 ASTM D445 - 11a, *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*
- 100 ASTM D3279 - 07, *Standard Test Method for Heptane Insolubles*
- 101 J. Diaz, E. Flores, A. Lopez, J. Hernández, A. Estrada, L. Veronica, F. Vazquez, *Differential scanning calorimetry characterization of water-in-oil emulsions from Mexican crude oils*, *J Therm Anal Calorim*, **2010** 102, 899-906
- 102 D. Clause, F. Gomez, C. Dalmazone and C. Noik. 2005. A Method for the Characterization of Emulsions, Thermogravimetry: Application to Water -in-Crude Oil Emulsion, *J. Colloid Interf. Sci.*, 287, 694 - 703, **2005**
- 103 C. S. H. Dalmazone, D. Clause. *Microcalorimetry*, en: J. Sjöblom (Edit.), "Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology", Marcel Dekker, New York 327 - 346, **2000**
- 104 J. F. Rabek. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, **1980**

- 105 Cendejas G, *Síntesis y caracterización de poliéteres bifuncionalizados con aplicaciones desemulsificantes y desalantes en crudo pesado*, Tesis doctoral, IMP, México, **2008**
- 106 P. W. Atkins, *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, México, pp. 163 – 165, **1983**.
- 107 H. R. Pruppacher and J. D. Klett. *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 2nd Edition, Kluwer, Dordrecht, **1997**
- 108 A. W. Adamson., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, New York pp. 2 - 8 **1978**
- 109 [http://es.wikipedia.org/wiki/Entrop%C3%ADa\\_\(termodin%C3%A1mica\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Entrop%C3%ADa_(termodin%C3%A1mica))
- 110 J. R. Avendano-Gómez, J. L. Grossiord and D. Clause. Study of Mass Transfer in Oil – Water Multiple Emulsions by Differential Scanning Calorimetry, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2909, 533 – 545, **2005**

# 3

## Resultados y Discusión



*Separación de dos fases líquidas, tomado de*

*Tractatus qui dicitur Thomae Aquinatis de Alchimia, Leiden, 1520*

*El mundo del hombre contemporáneo  
se funda sobre los resultados de la ciencia:  
el dato reemplaza al mito, la teoría a la fantasía,  
la predicción a la profecía.*  
Mario Bunge (1919 - )

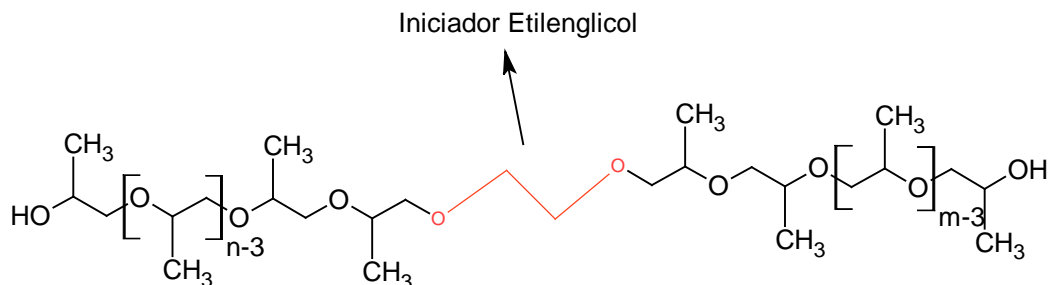
*La misión de la ciencia consiste en sustituir  
las apariencias con los hechos y las impresiones con demostraciones.*  
John Ruskin (1819 – 1900)

### 3.1 Síntesis y caracterización de polióxido de propileno

#### 3.1.1 Síntesis de homopolímeros

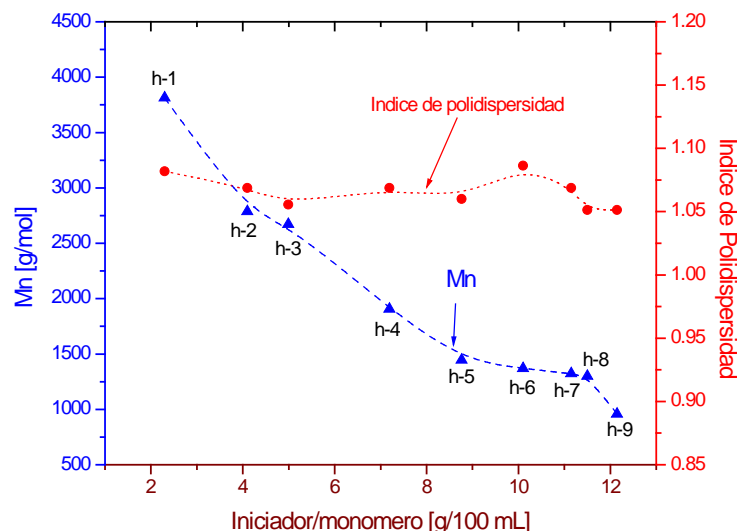
Con el fin de estudiar el comportamiento químico de este iniciador con el óxido de propileno, y evaluar los parámetros tales como; masa molecular, polidispersidad, rendimiento y temperatura, se efectuó una serie de reacciones de polimerización en masa en reactor por lotes, utilizando diferentes concentraciones de iniciador; en todos los casos la concentración del monómero fue de  $0.83 \text{ g/cm}^3$  y las reacciones de polimerización se llevaron a cabo a  $80^\circ\text{C}$ .

Para todas las reacciones se aplicó como iniciador la sal de potasio del etilenglicol, que es uno de los iniciadores habitualmente más utilizados en la polimerización de epóxidos.



**Fig. 43.** Representación de la cadena del homopolímero OP iniciada con sal de potasio del etilenglicol.

Resultados:



**Fig. 44.** Masa molecular promedio  $M_n$  de una serie de POPs sintetizados utilizando diferentes concentraciones de glicóxido de potasio (iniciador)

En la Figura 44 se observa que al ir aumentando la cantidad de iniciador, la masa molecular disminuye notablemente, también se obtuvieron las moléculas con valores de  $I \leq 1.10$ , considerándolos polímeros monodispersos<sup>19</sup>.

La eficiencia de un iniciador para la polimerización aniónica ( $f$ ) se define como el cociente de las concentraciones experimental y teórica de los centros activos y fue calculada empleando la ecuación siguiente<sup>111</sup>.

$$f = \frac{x[M]_0 MW_M}{[I]_0 \overline{M}_n} \quad (1)$$

$x$  = conversión  
 $[M]_0$  = concentración molar del monómero [g/mol].  
 $MW_M$  = masa molecular del monómero [g/mol].  
 $[I]_0$  = concentración molar del iniciador [g/mol].  
 $\overline{M}_n$  = masa molecular del polímero [g/mol].

En la deducción de esta ecuación se considera que durante la polimerización no ocurren reacciones de transferencia y que el iniciador se disocia completamente.



Se procedió a efectuar el cálculo en base a una reacción de polimerización en la que se introdujeron 2 g de iniciador en 83 g de óxido de propileno a 85 °C. Tras 16 horas se determinó mediante gravimetría un rendimiento del 65 %. La masa molecular del polímero obtenido fue de  $M_n = 3\,900$  g/mol. Con estos datos se obtuvo una eficiencia del iniciador de 0.95.

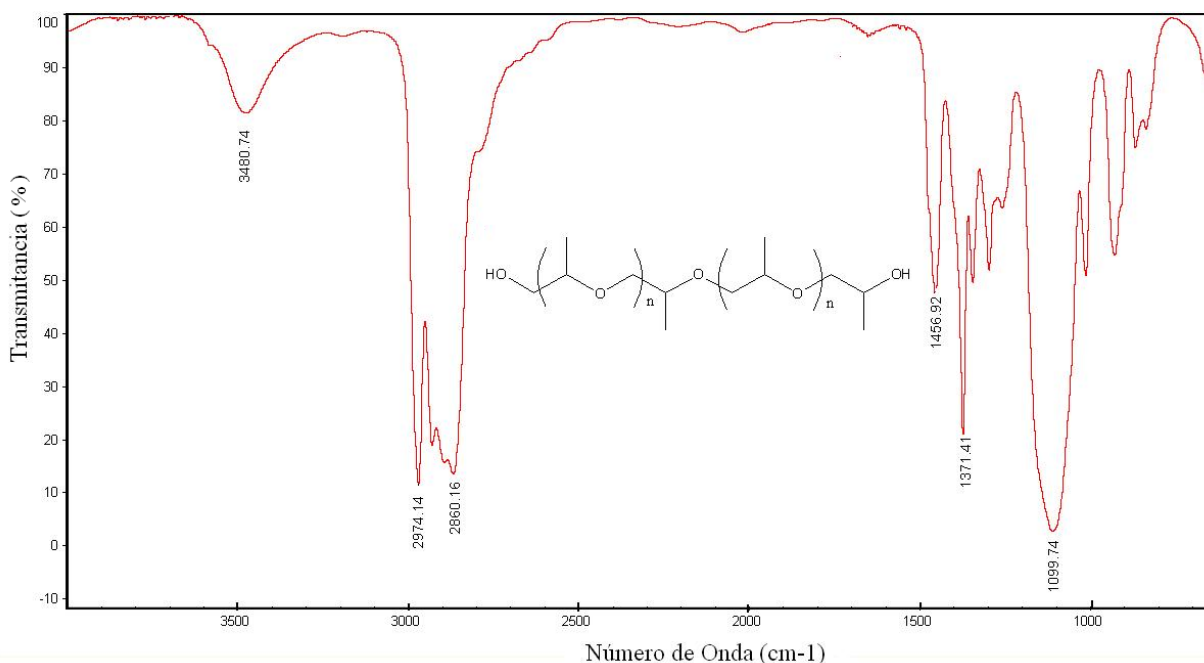
### 3.1.2 Caracterización de homopolímeros de Óxido de propileno

Con la finalidad de confirmar estructuralmente la formación del polímero deseado, todas las macromoléculas obtenidas se caracterizaron mediante alguna o todas las técnicas siguientes:

- Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)
- Resonancia magnética nuclear RMN de  $^{13}\text{C}$
- Cromatografía de exclusión de tamaños (CET).
- Análisis Termogravimétrico (TGA)

#### 3.1.2.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La caracterización a través de espectroscopia infrarrojo FTIR se utilizó para comprobar los enlaces más representativos presentes en los poliéteres<sup>30</sup>. Un ejemplo de este tipo de caracterización es mostrado en la *Figura 45*. La banda de absorción a  $3480\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del enlace O-H en el poliéter, señal característica. Las bandas cercanas a  $2930$  y  $2970\text{ cm}^{-1}$  también fueron observadas y corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del  $\text{CH}_3$ . Las bandas cercanas a  $2850$  y  $2880\text{ cm}^{-1}$  fueron atribuidas al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del  $\text{CH}_2$ , la presencia de ambas vibraciones fue confirmada por las señales localizadas en  $1456$  y  $1371\text{ cm}^{-1}$ . Una señal muy fuerte fue detectada en todos los casos, en el intervalo de  $1100 - 1050\text{ cm}^{-1}$  y es designada al modo de estiramiento C—O, que es el característico del poliéter.

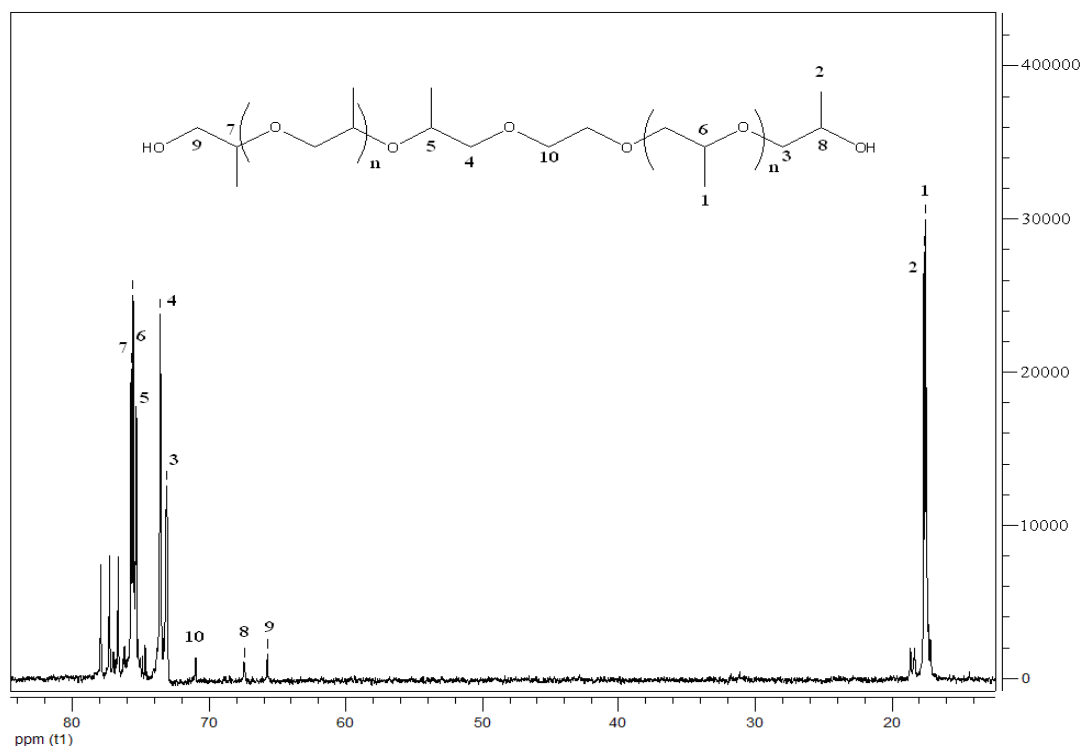


**Fig. 45.** Espectro de FTIR de polióxido de propileno (POP)

### 3.1.2.2 Resonancia Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ (RMN)

Esta caracterización reveló que las señales pueden ser asignadas a:

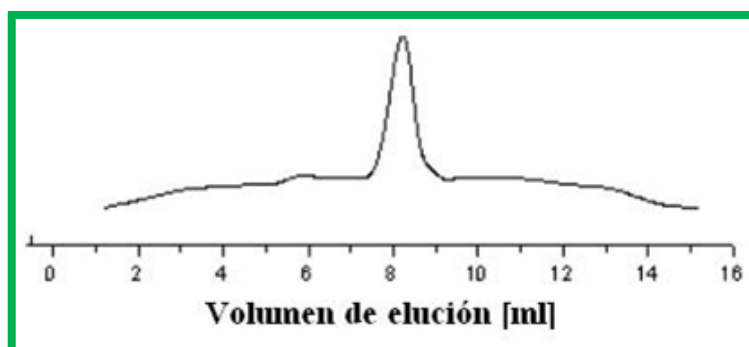
- 17.5-17.9 ppm - carbonos del grupo metilo presentes en la cadena del polímero [-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-].
- Alrededor de 65-67 ppm - átomos de carbono enlazados con los grupos hidroxilo terminales [HO-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-] y [HO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-] en el polímero.
- Alrededor de 73-77 ppm - carbonos de los grupos metileno ó metilo ligados a un átomo de oxígeno [-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-] y [-O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-].



**Fig. 46.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de polióxido de propileno (POP) utilizando glicolato de potasio como iniciador.

### 3.1.2.3 Cromatografía de exclusión de tamaños (CET)

La CET para los polióxidos de propileno, encontró un rango de masas moleculares bajas con distribuciones estrechas, *figura 47*. Estos resultados indican que fueron sintetizadas cadenas cortas de POP porque una gran cantidad de centros de iniciación activaron las moléculas del monómero durante las primeras etapas de la polimerización.



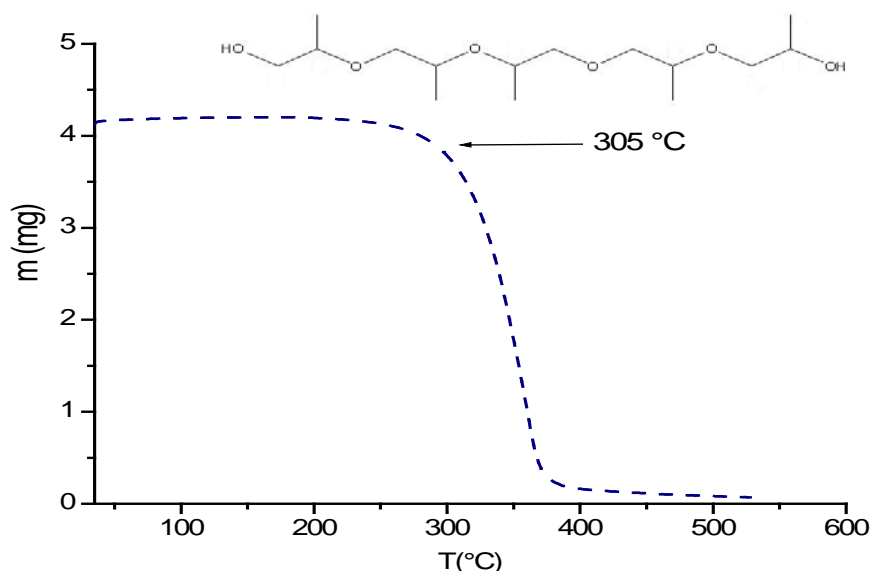
**Fig. 47.** Elugrama relativo obtenido por CET de un POP

### 3.1.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se empleó el TGA para observar las temperaturas de inicio, descomposición y estabilidad térmica de la serie sintetizada de POP.

Los desemulsificantes pueden ser adicionados mediante capilares directamente al pozo, por lo que es importante que soporten temperaturas en el intervalo de 100-150 °C. Para la síntesis de materiales empleados en ello se requiere saber la estabilidad que presentaran, por este motivo es importante determinar las temperaturas mencionadas.

La referencia de los termoanálisis, muestran curvas de pérdida o ganancia de peso dependiendo el comportamiento del material, también revelan si éste es endotérmico o exotérmico, en la *figura 48*, se muestra el termograma para una síntesis de POP de 2060 g/mol indicando su temperatura de inicio y descomposición, de acuerdo a esta gráfica el rango de temperatura de inicio de descomposición ( $T_d$ ) para los polióxidos de propileno comienza alrededor de los 240 °C, pudiéndose observar una pérdida importante cercana a los 305 °C.



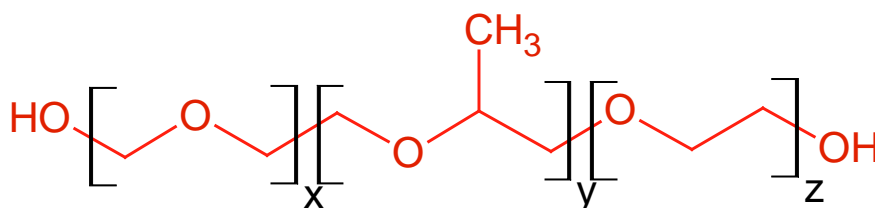
**Fig. 48.** Resultado de Termogravimetría de un Polióxido de propileno (POP)

### Conclusión parcial (cuadro resumen)

Las propiedades reactivas de la sal de potasio del etilenglicol le confieren un interesante desempeño al ser empleada como iniciador. Se aprecia una notable eficiencia, se puede controlar fácilmente la masa molecular del polímero con una proporción adecuada de iniciador y es muy importante mencionar la baja polidispersidad del polímero obtenido debido al crecimiento simétrico de las cadenas.

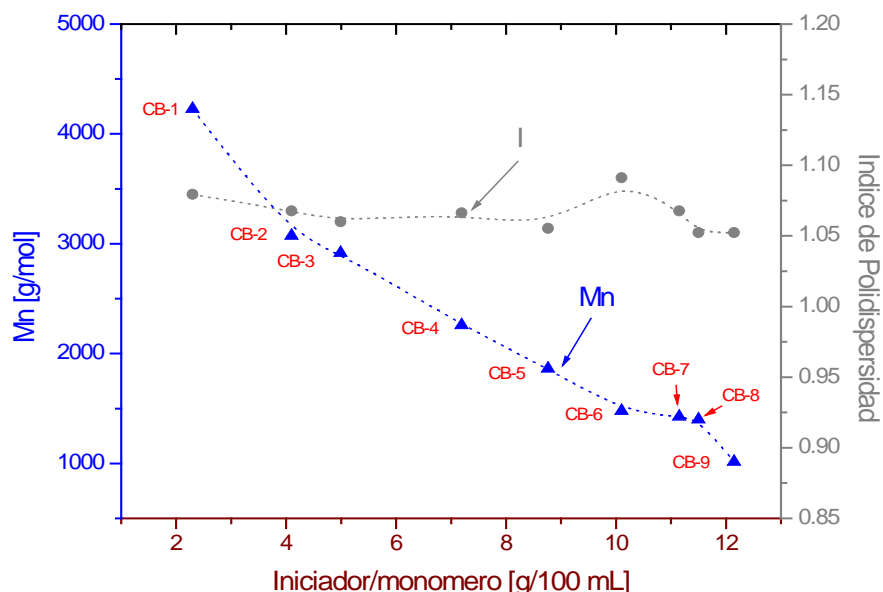
### 3.2 Síntesis de copolímeros en bloque ( $OE_x-OP_y-OE_z$ )

El procedimiento para realizar la síntesis de copolímeros, consistió en seleccionar los homopolímeros sintetizados en un reactor por lotes empleando sal de potasio del etilenglicol como iniciador. La elección de la composición de los copolímeros en bloques se basó en reportes de investigación avanzada de patentes internacionales sobre agentes deshidratantes de aceites crudos. Cada uno de los polímeros seleccionados fue introducido nuevamente al reactor y mediante adición lenta de óxido de etileno de acuerdo a las cantidades molares descritas en el capítulo dos, se lleva a cabo la reacción de etoxilación. A nivel molecular, la incorporación del co-monómero se realiza por ambos extremos de la cadena de POP, quedando así un copolímero en bloques donde la parte externa está compuesta por óxido de etileno.



**Fig. 49.** Estructura de los copolímeros en bloque ( $OE_x-OP_y-OE_z$ ) sintetizados

En la *figura 50* se muestran los resultados obtenidos de la serie de reacciones de copolimerización ( $OE_x-OP_y-OE_z$ ).



**Fig. 50.** Masas moleculares obtenidas por CET en la serie de síntesis de los copolimerización (OE-OP-OE) utilizando como iniciador sal de potasio de etilenglicol en la homopolimerización del OP.

Se observa que los puntos se desplazan ligeramente hacia arriba, comparados con las gráficas del POP, *Figura 44*. Esto se debe a la adición del óxido de etileno, ocasionando un incremento en la masa molecular.

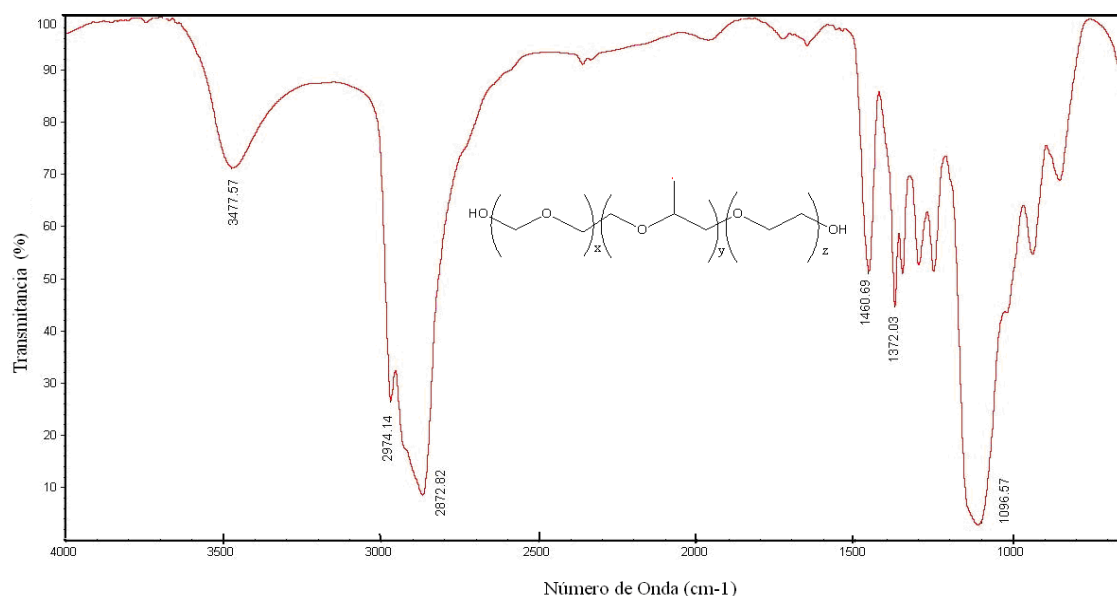
### 3.2.1 Caracterización de copolímeros en bloques (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>)

En los resultados de la caracterización se considera que la variación de la masa molecular entre un copolímero y otro no afectan las señales espectroscópicas obtenidas, pudiéndose generalizar de esta manera los detalles de un solo diagrama para todas las muestras.

#### 3.2.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo FTIR se utilizó principalmente para comprobar los enlaces más representativos de la estructura interna del copolímero<sup>30</sup>. La *figura 51* muestra que la bandas de absorción;  $3477\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del

enlace O-H presente en el copolímero, esta es una señal característica e importante, las bandas cercanas a  $2974$  y  $2970\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del  $\text{CH}_3$ , las bandas cercanas a  $2872\text{ cm}^{-1}$  describen al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del  $\text{CH}_2$ , observándose un pequeño cambio en esta banda que es atribuible a los  $\text{CH}_2$  por parte del polióxido de etileno, ambas vibraciones son confirmadas por las señales localizadas en  $1460$  y  $1372\text{ cm}^{-1}$ , una señal muy fuerte fue detectada en todos los casos, en el intervalo de  $1100 - 1050\text{ cm}^{-1}$  y es atribuida al modo de estiramiento C—O, que es el característico de cualquier poliéter.



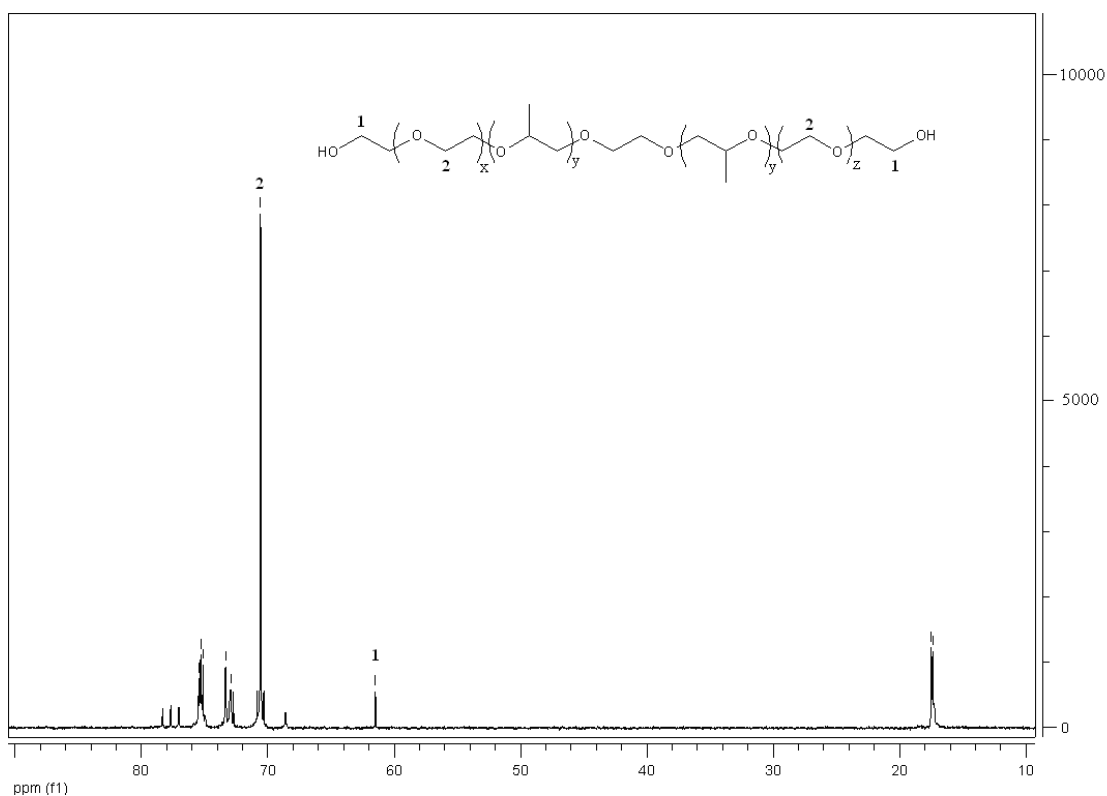
**Fig. 51.** Espectro de FTIR de copolímeros en bloque poli ( $\text{OE}_x\text{-OP}_y\text{-OE}_z$ ).

### 3.2.1.2 Resonancia Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ (RMN)

Las señales más importantes en el espectro de copolímeros en bloque poli ( $\text{OE}_x\text{-OP}_y\text{-OE}_z$ ) y tomando como referencia las señales obtenidas durante la síntesis de los homopolímeros del óxido de propileno, corresponde a los átomos de carbono unido a grupos hidroxilo terminales, dichas señales aparecen en el rango de 65-67 ppm, sin embargo, para demostrar que la reacción de copolimerización se lleva a cabo, las señales desaparecen por completo, originando una nueva señal alrededor de 61.4 ppm, esta corresponde a los átomos de carbono unidos al oxígeno que

pertenece a los grupos hidroxilo terminales pero ahora del copolímero en bloque. La identificación de esta señal, es fundamentalmente necesaria cuando el copolímero en bloques se ha sometido a diferentes reacciones químicas, dado que es la referencia espectroscópica más importante para saber si la reacción química se llevó a cabo en los extremos del copolímero<sup>30</sup>.

Ahora bien, a pesar de que los espectros del homopolímero y el del copolímero en bloques son muy similares, existe una señal que indica la inserción de las unidades de óxido de etileno, se trata de los átomos de carbono unidos a los del oxígeno presentes en la cadena del copolímero, esta señal aparece alrededor de las 70 ppm.



**Fig. 52.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de copolímeros en bloque poli ( $\text{OE}_x\text{-OP}_y\text{-OE}_z$ ).



### 3.2.1.3 Cromatografía de exclusión de tamaños (CET)

Los copolímeros óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno fueron denotados como CB (copolímeros en bloques) y caracterizados mediante CET<sup>30</sup>. Algunos resultados de masas moleculares se representaron en la *Figura 50*, mientras que, además, en la *tabla 5*, se muestran la conversión obtenida, masa molecular promedio en número y el índice de polidispersidad en algunos copolímeros de la serie que fueron sintetizados.

**Tabla 5**, Masas moleculares promedio en número ( $M_n$ ) e índice de polidispersidad ( $I$ ) de copolímeros en bloque poli ( $OE_x-OP_y-OE_z$ ).

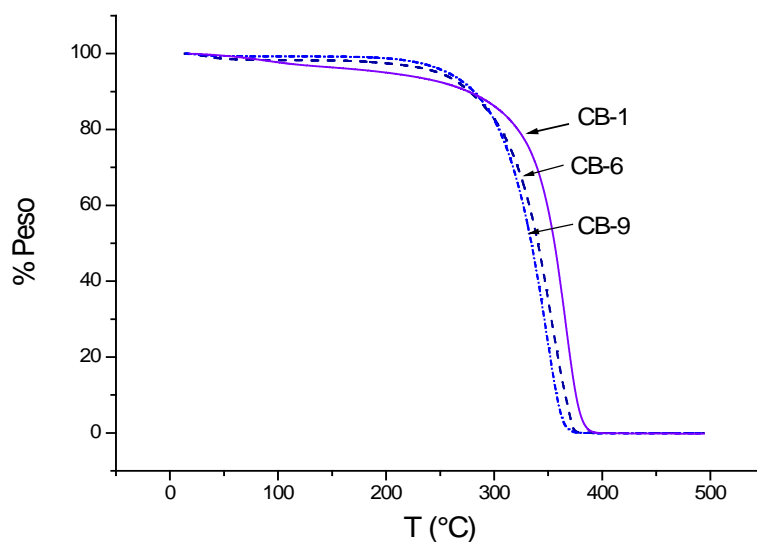
| $M_n$ (g/mol) | Conversión final (%) | Índice de polidispersidad ( $I$ ) |
|---------------|----------------------|-----------------------------------|
| 1900          | 99                   | 1.09                              |
| 2100          | 98                   | 1.10                              |
| 2200          | 98                   | 1.09                              |
| 2350          | 98                   | 1.10                              |
| 2400          | 98                   | 1.10                              |
| 3050          | 98                   | 1.10                              |

### 3.2.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

La caracterización por TGA se realizó seleccionando tres copolímeros de diferente masa molecular. Se designó a estos copolímeros para este análisis como CB-1 ( $M_n = 4245$  g/mol), CB-6 ( $M_n = 1470$  g/mol) y CB-9 ( $M_n = 1004$  g/mol). En los resultados obtenidos, *Figura 53*, se observa que a bajas temperaturas existe una mínima pérdida de masa asimilada con agua ocluida en el material, pero en el rango de temperaturas que va de 170 hasta 300°C, también se identificaron pérdidas notables de masa, que son consecuencia de la degradación en la cadena po-

limérica. Las pequeñas diferencias que presentan los tres copolímeros, está relacionada con la purificación de estos materiales.

No existe una diferencia significativa entre la temperatura de degradación del copolímeros y la masa molecular, teniendo en cuenta que la polidispersidad de los materiales es alrededor de 1.10.



**Fig. 53.** Termográmicas de copolímeros en bloque, CB-1 ( $M_n = 4245$  g/mol), CB-6 ( $M_n = 1470$  g/mol) y CB-9 ( $M_n = 1004$  g/mol).

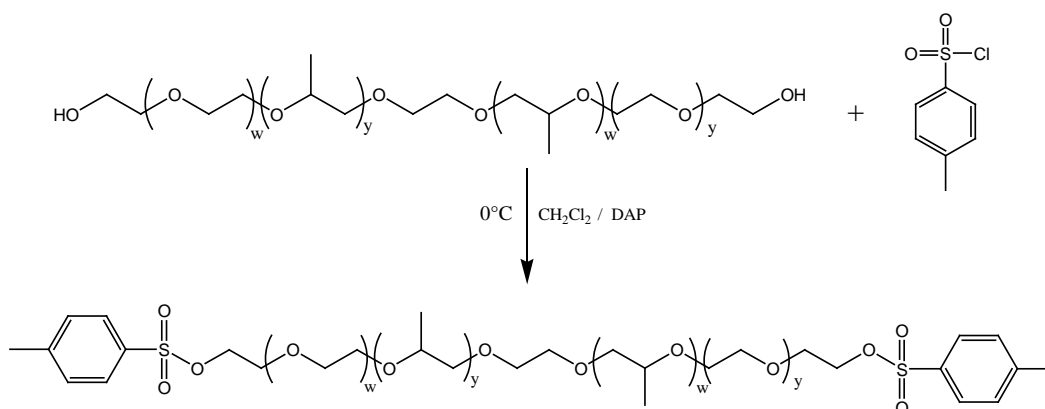
### **Conclusión parcial (cuadro resumen)**

Se efectuaron las reacciones de copolimerización empleando los homopolímeros sintetizados con la sal de potasio de etilenglicol, identificando su formación mediante FTIR y RMN. Las masas moleculares aumentaron en relación al óxido de etileno adicionado. La polidispersidad permaneció similar a la del homopolímero empleado. Por técnicas gravimétricas se confirmó que los copolímeros son estables a temperaturas inferiores a 170 °C.

### 3.3 Síntesis y caracterización de copolímeros en bloque (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>) bifuncionalizados

#### 3.3.1 Tosilación de copolímeros en bloque (OE<sub>x</sub>-OP<sub>y</sub>-OE<sub>z</sub>)

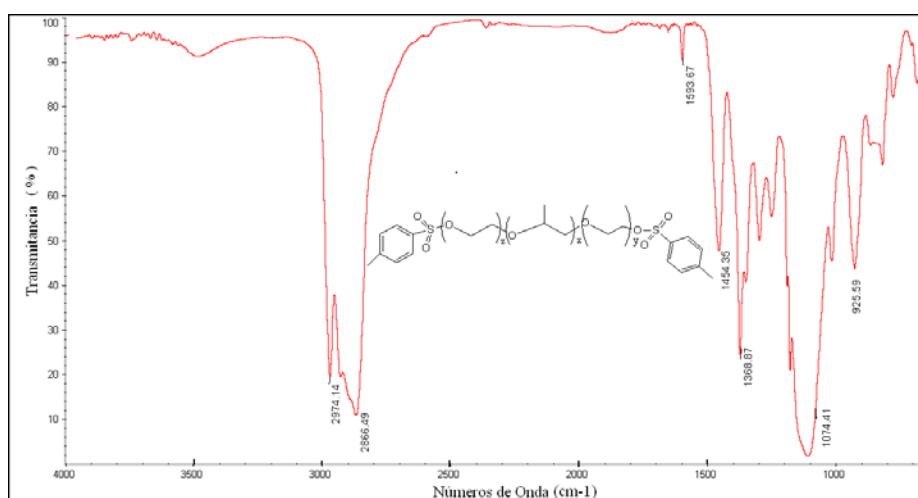
Para introducir los grupos funcionales en los extremos de los copolímeros en bloque se efectuó primeramente una reacción de tosilación sobre los oxhidrilos terminales (Figura 54). Ésta es una de las reacciones más importantes porque se requiere que la reacción de tosilación se lleve a cabo al 100%, es decir se pueda tosilar el mayor número de grupos hidroxilo presentes en el copolímero, esta es la razón por la que se utilizaron las técnicas de infrarrojo y resonancia magnética de <sup>13</sup>C para poder caracterizar el ditosil éster, a esta estructura le designó la clave CF-1, copolímero bifuncionalizado 1.



**Fig. 54.** Reacción de tosilación, sustitución de los grupos terminales OH del copolímero.

##### 3.3.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

En el espectro de infrarrojo (Figura 55), se observa que la banda de absorción a  $3477\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del enlace O-H, desaparece casi en su totalidad, así mismo aparecen bandas características de compuestos aromáticos en  $1593\text{ cm}^{-1}$ , las señal referente al enlace S-O se encuentra alrededor de los  $1100$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , pero es muy importante mencionar que la amplitud de las señales no es muy intensa porque solo se está trabajando en los extremos de la cadena del copolímero.

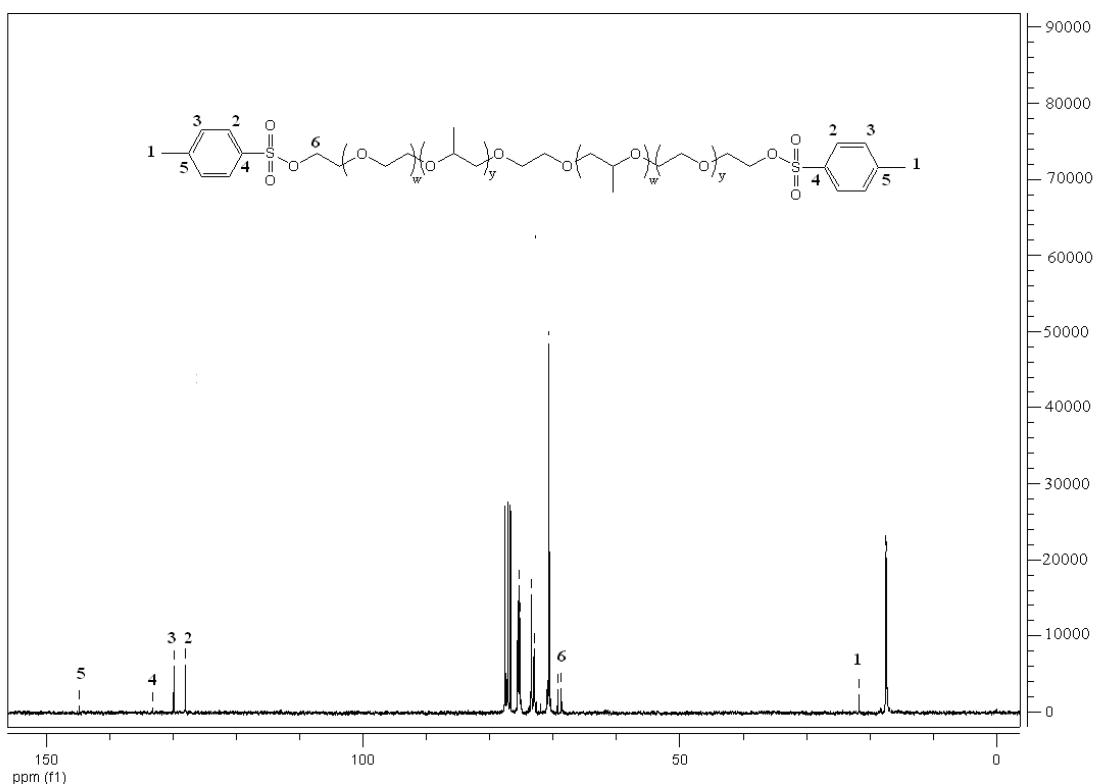


**Fig. 55.** Espectro de infrarrojo del copolímero en bloque tosilado CF-1 poli (OEx-OPy-OEz).

Por tal motivo es indispensable contar con otra técnica que permita corroborar los datos obtenidos por infrarrojo. Existen diferencias en el espectro que nos indican que la reacción se llevó a cabo sobre los grupos hidroxilo del polímero.

### 3.3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ (RMN)

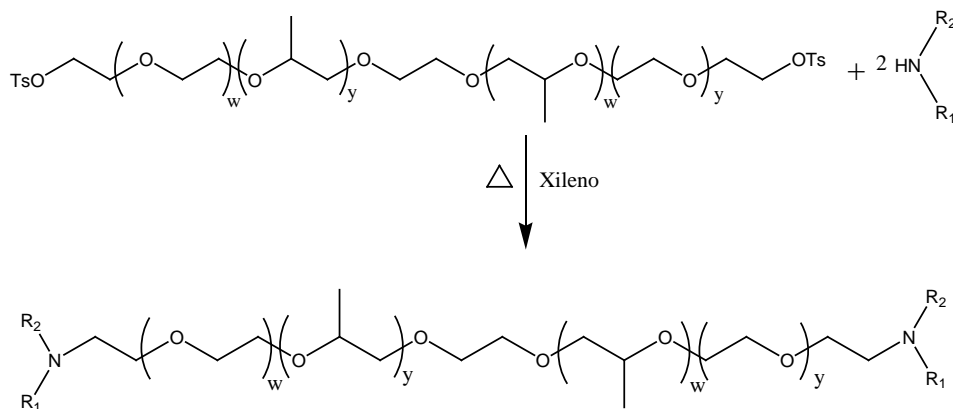
El espectro de resonancia (Figura 56) confirma las señales correspondientes a los grupos hidroxilo, es decir, los átomos de carbono unidos a los hidroxilo terminales en el copolímero en bloques, esta señal se encontraba alrededor de 61.4 ppm, como puede observarse en el espectro de la Figura 52, después de llevar a cabo la reacción de tosilación, desaparece la señal en su totalidad, así una nueva unión del átomo de carbono con el oxígeno y a su vez este con el azufre y el anillo aromático fue desplazada a 68.7 ppm. Con lo que respecta a la señal que aparece en 21.6 ppm es evidente que se trata del metilo unido al anillo aromático del tosilato. Finalmente, las señales alrededor de 128-144 ppm corresponden a los carbonos de anillos aromáticos presentes en los extremos del polímero. De esta manera se puede mencionar que a través de la resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$  y acorde a cada uno de los desplazamientos, se comprobó la reacción del cloruro p-toluen sulfonilo sobre los hidroxilos terminales en el copolímero.



**Fig. 56.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del copolímero en bloque tosilado poli ( $\text{OE}_x\text{-OP}_y\text{-OE}_z$ ).

### 3.3.2 Copolímeros en bloque bifuncionalizados con aminas

Una vez concluida la reacción de tosilación se llevó a cabo la sustitución nucleofílica de los grupos tosilato. Una serie de reacciones se realizó utilizando aminas secundarias. Se introdujeron en los extremos de los copolímeros en bloque previamente sintetizados 2 diferentes funcionalidades ( $\text{NR}_1\text{R}'$ ,  $\text{NR}_2\text{R}'$ ) y polaridades (Figura 57). La funcionalización del copolímero en bloques con estos dos grupos funcionales, fue confirmada mediante espectroscopia por RMN  $^{13}\text{C}$  e infrarrojo.



**Fig. 57.** Funcionalización de copolímeros con aminas.

La sustitución del grupo tosilo y los avances de reacción fueron monitoreados a través de RMN  $^{13}\text{C}$ , para confirmar la remoción total del dicho grupo sobre todo las señales de campo bajo comprendidas entre 110 a 144 ppm. En la siguiente tabla están los rendimientos de las reacciones llevadas a cabo:

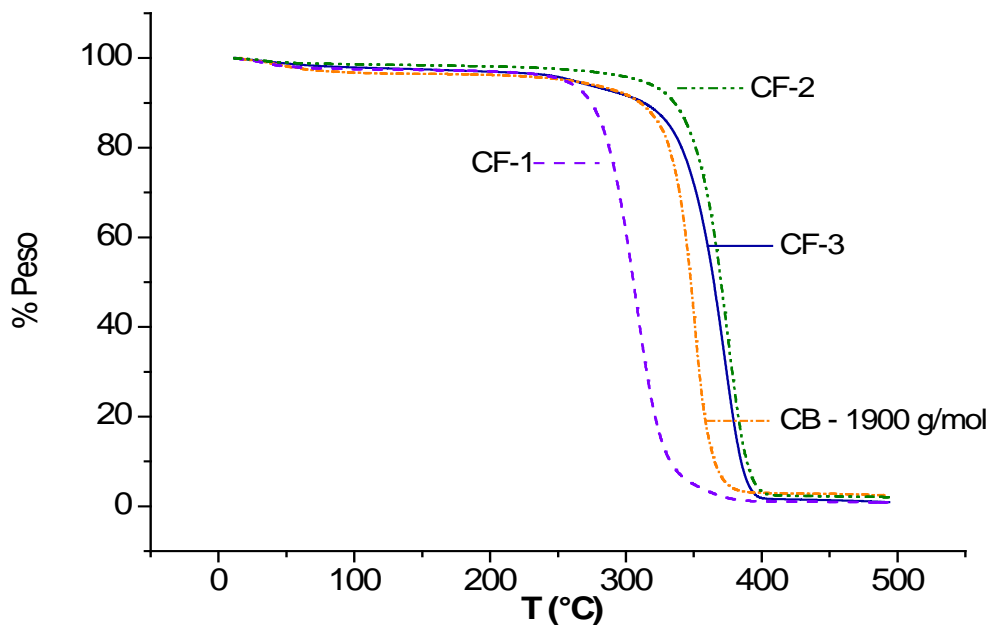
**Tabla 6,** Rendimiento promedio de copolímeros funcionalizados (CF) con aminas

| Clave | Reactivo utilizado en la Reacción | Rendimiento % |
|-------|-----------------------------------|---------------|
| CF-2  | Metil Piperazina                  | 88            |
| CF-3  | Morfolina                         | 88            |

Los rendimientos fueron calculados por técnicas gravimétricas y tomando en cuenta que durante la purificación con diclorometano/agua, estos copolímeros funcionalizados tienden a formar emulsiones muy estables, de tal manera que pequeñas porciones del copolímero funcionalizado, se pierden durante este proceso. Lo relevante de la funcionalización de copolímeros en bloque, radica principalmente en las ventajas que pueden originar dichos compuestos al ser evaluados y aplicados a un problema real.

### 3.3.2.1 Caracterización térmica de copolímeros bifuncionalizados con aminas

De igual forma como se ha venido haciendo con todos los materiales poliméricos, la caracterización térmica, es una de las técnicas básicas para la caracterización de estos materiales, sobre todo cuando la aplicación de estos materiales está de por medio la temperatura, que puede limitar algunos de estos compuestos. Para este caso se utilizó el copolímero en bloques de masa molecular 1900 g/mol funcionalizado con las 2 diferentes aminas descritas anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la *Figura 58*. De acuerdo al termograma, se observa que para los cuatro compuestos a bajas temperaturas existe una muy ligera pérdida de masa atribuible a la disipación del agua ocluida en el material. Se observa en el CF-1 un comportamiento muy diferente a los copolímeros sin funcionalizar, así como a los materiales funcionalizados con aminas CF-2 y CF-3, esto se debe al grupo tosilo presente en los extremos del polímero, su facilidad como grupo saliente en las reacciones posteriores involucra también una menor cantidad de energía para su descomposición. En lo referente a las tres curvas restantes, observamos que el rango de temperatura de descomposición sufrió un pequeño incremento que va de 270 hasta 330°C a partir de esta temperatura se notan pérdidas considerables en la masa, atribuibles al grupo funcional de la cadena polimérica. De alguna manera podemos mencionar que existe una diferencia mínima entre la temperatura de degradación del copolímeros y el grupo funcional aplicado en el extremo del polímero.



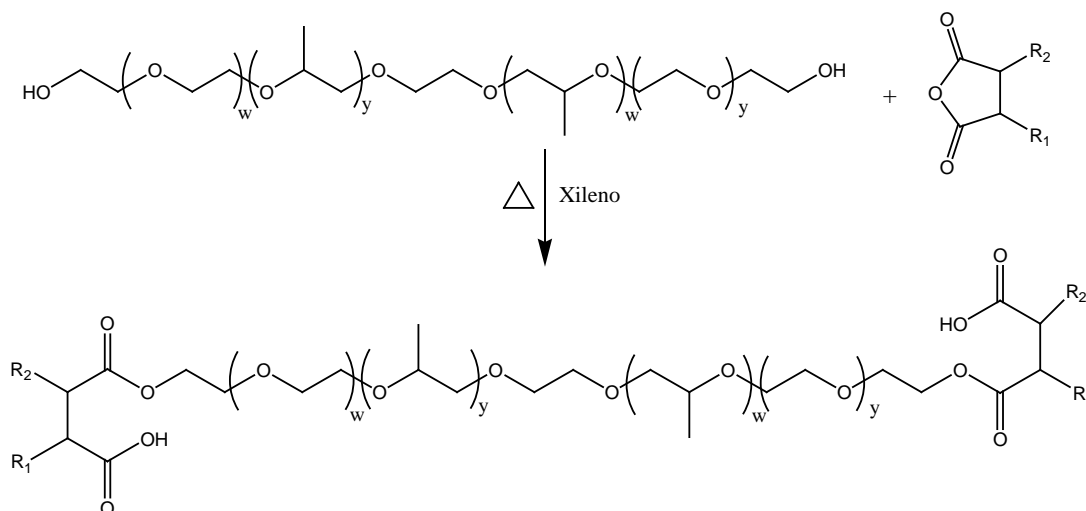
**Fig. 58.** Termográmicas de copolímeros en bloque funcionalizados (CF-1, CF-2, CF-3, CB)

Con los resultados de estos copolímeros funcionalizados, se garantiza su aplicación en un rango de temperatura entre 100 y 270 °C sin sufrir cambios drásticos en su estructura, de esta manera pueden ser tomados en cuenta para la evaluación de prueba de botella en un margen de temperatura aceptable.

### 3.3.3 Copolímeros en bloque bifuncionalizados con anhídridos

Una de las reacciones con mayor atracción en la química orgánica, es la llamada esterificación de Fischer en la que un alcohol en medio ácido reacciona fácilmente con un anhídrido o ácido carboxílico para formar ésteres. En este trabajo se realizaron una serie de reacciones utilizando tres diferentes anhídridos en los extremos del copolímero ( $M_n$  1900 g/mol) ver Figura 59. La funcionalización del copolímero en bloques con los diversos grupos funcionales fue confirmada mediante espectroscopia por RMN  $^{13}\text{C}$  e infrarrojo.





**Fig. 59.** Reacción de esterificación, para funcionalizar los copolímeros en bloque

En la siguiente tabla están los rendimientos de las reacciones llevadas a cabo:

**Tabla 7,** Rendimiento promedio de copolímeros funcionalizados (CF) con anhídridos

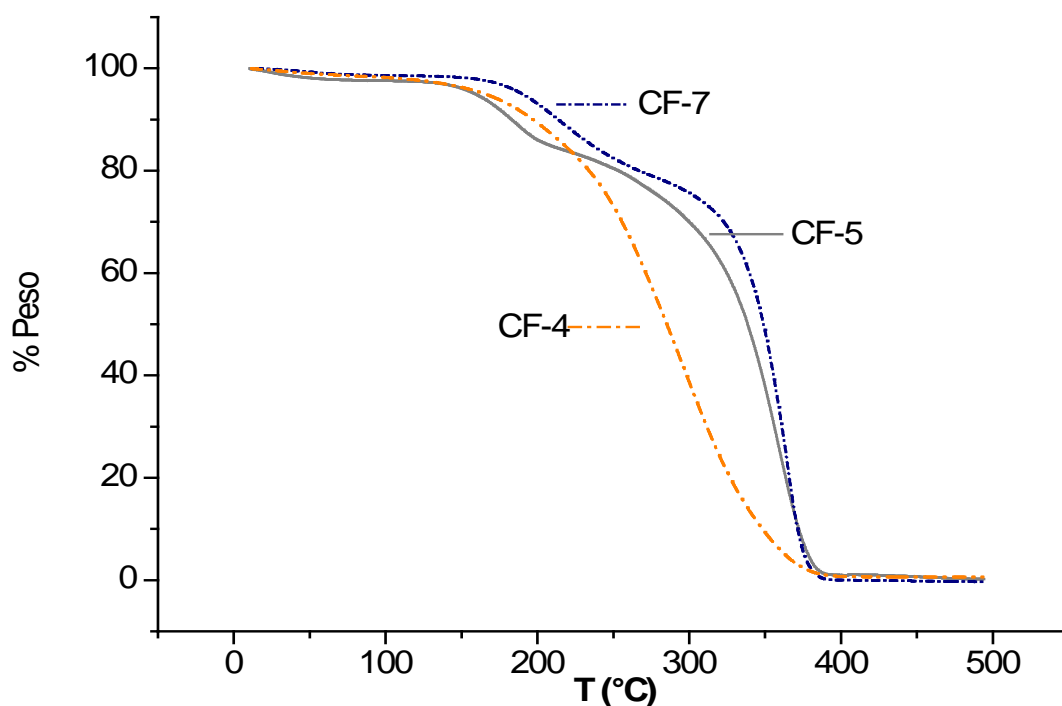
| Clave | Reactivo utilizado en la Reacción   | Rendimiento % |
|-------|---|---------------|
| CF-4  | Anhídrido succínico  | 70            |
| CF-5  | Anhídrido ftálico    | 72            |
| CF-6  | Fenil succínico      | 71            |

Al caracterizar estos copolímeros funcionalizados, la espectroscopia de infrarrojo resulto ser una técnica bastante reveladora debido las señales de esteres y ácidos carboxílicos presentes en el extremo del copolímero, son muy intensas en la región de 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los grupos hidroxilo del ácido carboxílico donde es característico la intensidad de la señal en esa región, además la señal correspondiente al grupo carbonilo del éster es muy significativa y ésta se encuentra alrededor de 1700- 1735  $\text{cm}^{-1}$ , que a diferencia Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$ , donde las señales son más pequeñas y resulta un tanto difícil observar los cambios.

Otro aspecto importante está relacionado con los rendimientos obtenidos en las síntesis, si se comparan las funcionalizaciones de los copolímeros en bloques utilizando aminas contra la reacción de esterificación, existen alrededor del 20 % de diferencia en el rendimiento, y se debe sobre todo al poder nucleofílico de las aminas empleadas.

### 3.3.3.1 Caracterización térmica de copolímeros bifuncionalizados con anhídridos

En los que se refiere a las funcionalizaciones con el anhídrido succínico y derivados, resulta interesante ver que los diésteres colocados en los extremo del copolímeros en bloque presentan perdidas notables en masa alrededor de los 190 °C, sobre todo para los compuestos CF-4 y CF-5 (*Figura 60*), esto se debe principalmente a los grupos carbonilo presentes en la estructura, que son grupos más inestables conforme aumenta la temperatura, algo que no ocurre con las aminas, sin embargo, de manera general se puede mencionar que la caracterización termogravimétrica es suficiente para indicar que los productos no presentan problemas de degradación térmica en los rangos de aplicación (inferiores a 150 °C).



**Fig. 60.** Termográmicas de copolímeros en bloque funcionalizados (CF-4, CF-5, CF-6).

### **Conclusión parcial (cuadro resumen)**

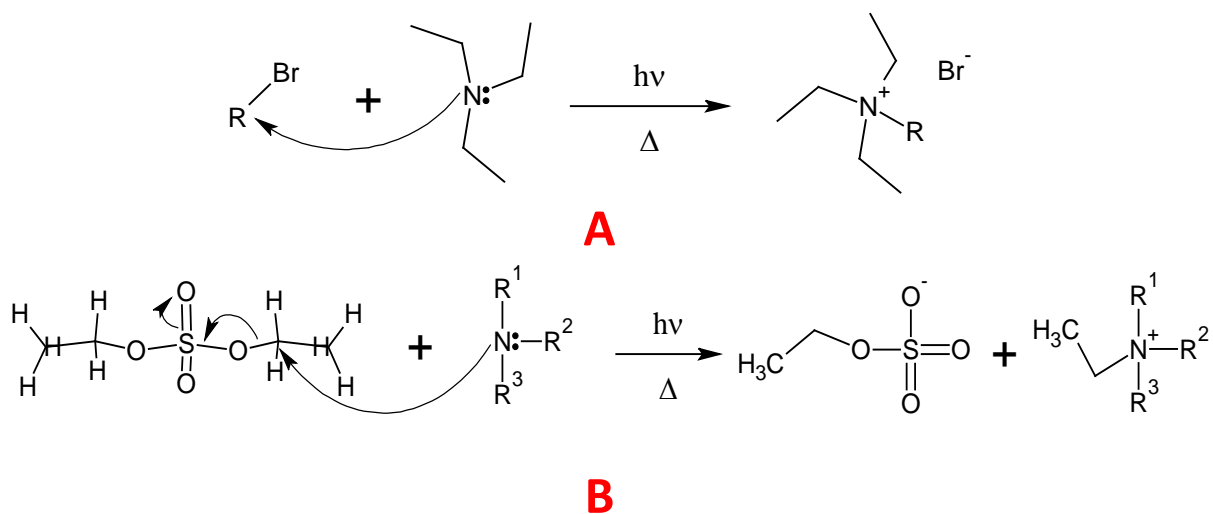
Las reacciones de funcionalización se llevaron a cabo con intervalos de eficiencia parecidos empleando grupos funcionales con propiedades similares. Las estructuras fueron confirmadas por las técnicas espectroscópicas de FTIR y RMN. Por termogravimetría se confirmó que estos materiales sufren una diferencia mínima entre la temperatura de degradación del copolímeros y el grupo funcional aplicado en el extremo del polímero.

### 3.4 Síntesis y caracterización de Líquidos Iónicos

Se sintetizó una serie de líquidos iónicos con dos familias de reactivos para evaluarlos como agentes deshidratantes en los crudos mexicanos.

#### 3.4.1 Síntesis de Líquidos iónicos

Este proceso de síntesis generó una familia de compuestos (ver Figura 61) de muy bajo punto de fusión, es decir, líquidos a temperatura ambiente y con propiedad de tensoactivos iónicos. La estructura de los productos obtenidos y su rendimiento mediante la síntesis en microondas se detalla en la *Tabla 8*. Estos rendimientos fueron obtenidos a partir de diferentes pruebas sintéticas con diferentes variaciones en la condiciones de reacción a modo de obtener las condiciones más óptimas para la preparación de estos compuestos.



**Fig. 61.** Reacción de síntesis para dos grupos de líquidos iónicos

A) Haloalcanos con misma amina, B) sulfato de dietilo variando la amina

**Tabla 8,** Estructura y características de la serie de Líquidos Iónicos obtenidos

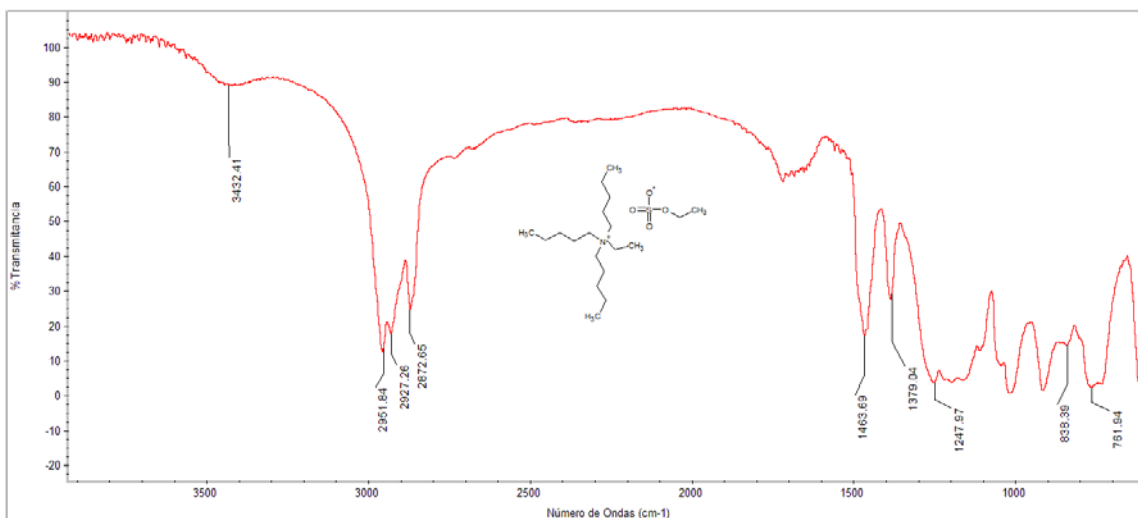
| Clave | Masa molecular (g/mol) | Aspecto físico         | Rendimiento | Estructura |                 |
|-------|------------------------|------------------------|-------------|------------|-----------------|
|       |                        |                        |             | Catión     | Anión           |
| LI-1  | 294.3                  | Sólido transparente    | 88          |            | Br <sup>-</sup> |
| LI-2  | 266.2                  | Sólido transparente    | 90          |            | Br <sup>-</sup> |
| LI-3  | 266.2                  | Líquido viscoso café   | 90          |            | Br <sup>-</sup> |
| LI-4  | 339.5                  | Sólido café            | 83          |            |                 |
| LI-5  | 381.6                  | Líquido viscoso ámbar  | 85          |            |                 |
| LI-6  | 423.7                  | Líquido viscoso blanco | 85          |            |                 |
| LI-7  | 301.3                  | Líquido amarillo       | 85          |            |                 |

### 3.4.2 Caracterización de Líquidos iónicos

#### 3.4.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

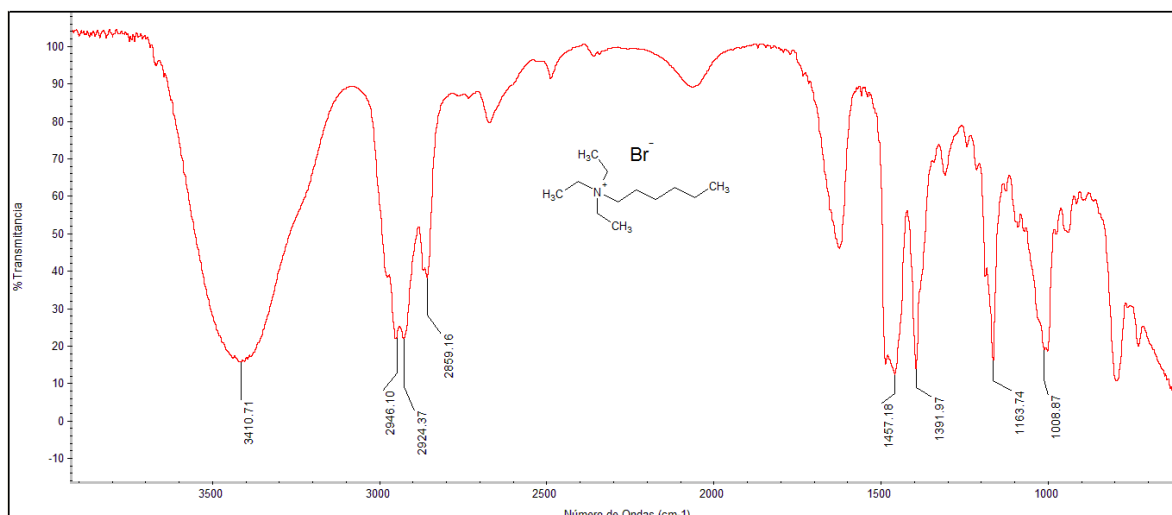
Con la finalidad de determinar y confirmar la estructura química de los productos obtenidos, así como verificar la eficiencia y reacciones secundarias, se realizaron análisis de espectroscopia FTIR<sup>36</sup>. El espectro obtenido para el LI-5 (Figura 62), revela que la reacción fue llevada a cabo como se presuponía, esto se observa a través de la banda de absorción a 3430 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración del enlace N<sup>+</sup>, es decir, a la amina cuaternizada una vez que se ha formado el producto. Otra señal notable en el producto está en la banda 1247 cm<sup>-1</sup> correspondiente al anión RO-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Las bandas cercanas a 2930 y 2950 cm<sup>-1</sup> también fueron observadas y corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del CH<sub>3</sub>. La banda cercana a 2870 cm<sup>-1</sup> fue atribuida al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del CH<sub>2</sub>, la presencia de am-

bas vibraciones fue confirmada por las señales localizadas en 1463 y 1379  $\text{cm}^{-1}$ . Las señal referente al enlace S-O se encuentra alrededor de 760  $\text{cm}^{-1}$ . Para los LIs 4 y 6 que pertenecen a la familia de los sulfatos, también mostraron espectros con las mismas características.



**Fig. 62.** Espectro de FTIR del líquido iónico 5 para la familia de sulfato de dimetilo

En la *Figura 63*, se representa el espectro del LI-2 perteneciente a la familia de haluro de alquilo. Nuevamente se obtiene la banda 3410  $\text{cm}^{-1}$  representativa de la amina cuaternizada  $\text{N}(\text{R})_4^+$ . Las bandas cercanas a 2946 y 2924  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del  $\text{CH}_3$ . La banda cercana a 2860  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del  $\text{CH}_2$ , la presencia de ambas vibraciones fue confirmada por las señales localizadas en 1457 y 1391  $\text{cm}^{-1}$ . La señal referente al enlace Br- se encuentra alrededor de los 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

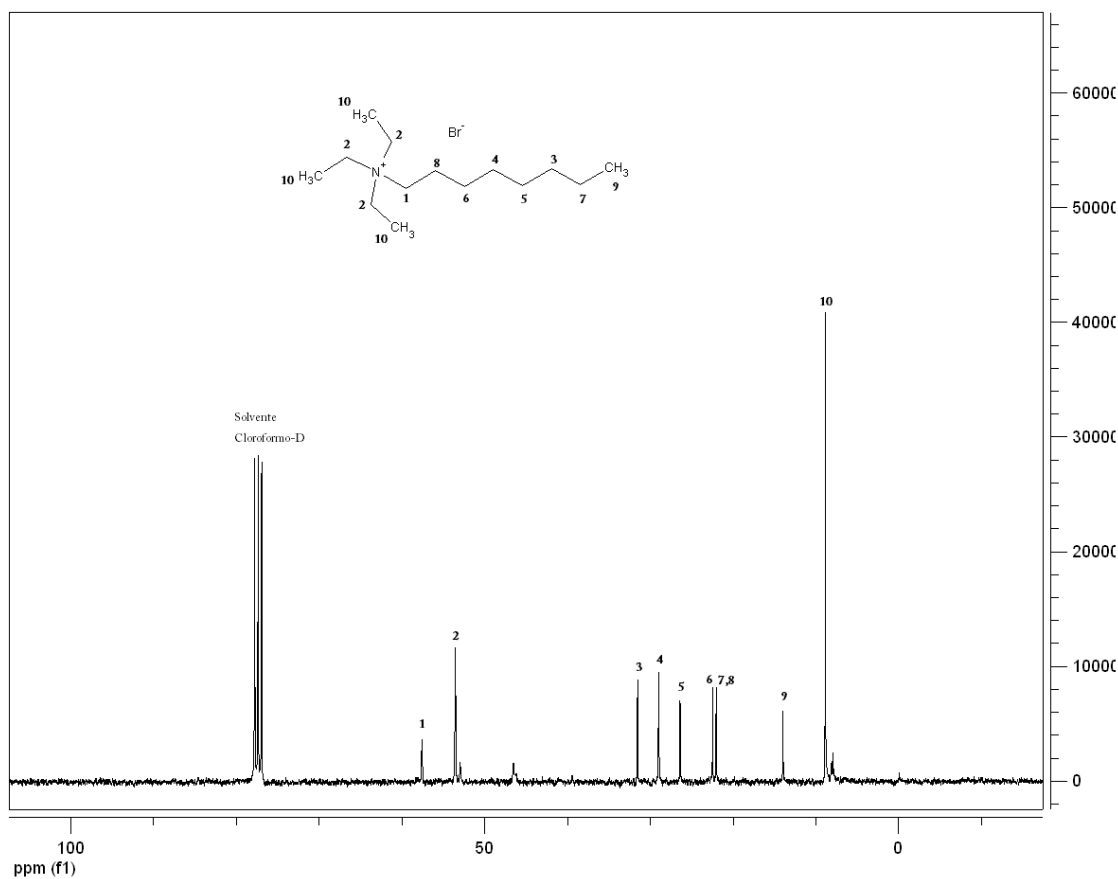


**Fig. 63.** Espectro de FTIR del líquido iónico 2 para la familia de haluro de alquilo

### 3.4.2.2 Resonancia Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ (RMN)

Esta caracterización reveló las señales para demostrar que la reacción del LI-1 de la familia de haluro de alquilo se llevó a cabo<sup>37</sup>. Las señales entre 50 – 60 ppm (*Figura 64*) pueden ser asignadas a la influencia de los grupos  $\text{CH}_2$  con la amina cuaternizada, la identificación de esta señal, es fundamentalmente necesaria cuando la reacción química se efectúa, dado que es la referencia espectroscópica más importante para saber si el LI se formó. Existe una señal que desaparece e indica la inserción del alquilo a la amina sustituyendo al bromo, esta señal debería aparecer en 33 ppm. Las señales restantes pertenecen a la influencia de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  de los alquilo del amonio cuaternario.

Cabe mencionar que las señales no correspondientes a la estructura del líquido iónico formado, pueden deberse a las diminutas impurezas presentes de reactivos que no pudieron arrastrarse mediante la purificación.

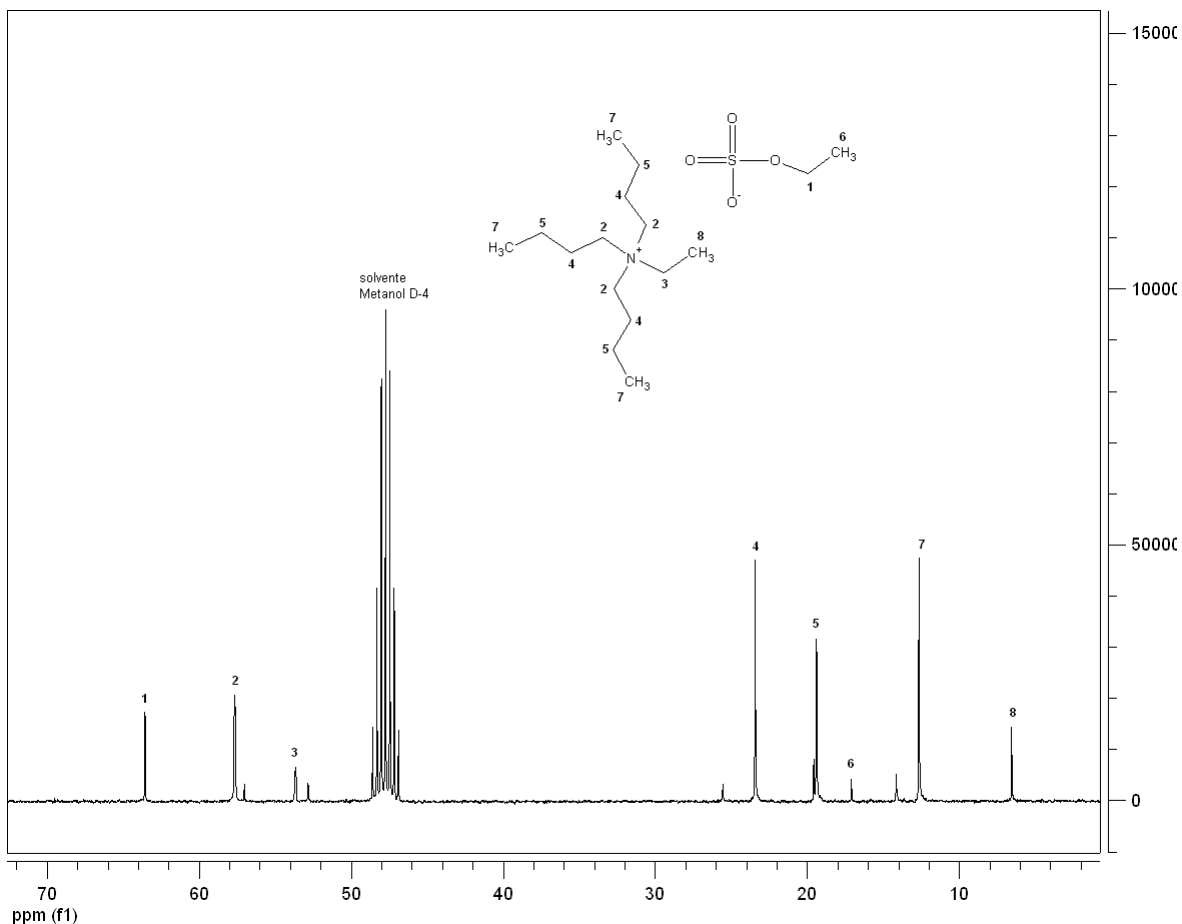


**Fig. 64.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico 1 para la familia haluro de alquilo

El espectro del LI-4, *Figura 65*, de la familia de sulfato de dimetilo, confirma las señales correspondientes a los grupos unidos al amonio cuaternario, dichas señales pueden ser asignadas a:

- 50-60 ppm - carbonos  $\alpha$  de los grupos alquilo presentes en las cadenas del amonio cuaternario  $[\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{-R}]$ .
- Alrededor de 63 ppm - átomo de carbono enlazado en el anión sulfato  $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SO}_4^-]$ .
- Alrededor de 6 ppm – El carbono final del grupo etilo revela que está enlazado al nitrógeno positivo, a diferencia del carbono final del grupo etilo del anión sulfato que está alrededor de 17 ppm  $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}(\text{R})_3^+]$





**Fig. 65.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico 4 para la familia sulfato de di-metilo

En efecto, se pueden notar también señales no correspondientes al líquido iónico analizado, son señales que lamentablemente revelan la impureza de la muestra analizada, sin embargo, se distingue cuantitativamente una cantidad muy inferior como para tener consecuencias en los desplazamientos.

### **Conclusión parcial (cuadro resumen):**

Se sintetizó una familia de 7 líquidos iónicos mediante reacciones por microondas, los rendimientos fueron de 83-90%, la formación de estas moléculas fueron identificadas mediante FTIR y RMN. Así mismo fueron evaluadas por termogravimetría y se confirmó que los líquidos iónicos son estables a temperaturas de hasta 170 °C mediante TGA.

## 3.5 Evaluación de copolímeros en bloque bifuncionalizados y líquidos iónicos en aceites crudos mexicanos






### 3.5.1 Caracterización de crudos mexicanos

Las moléculas químicas que conforman a los crudos mexicanos varían en su complejidad, están formados por cientos o miles de compuestos con rangos de masa molecular muy bajos (n-alcenos) o de muy alta masa molecular, como los asfáltenos. La selección de un desemulsificante estará determinada por las características químicas de cada crudo, la estructura, los grupos y la fracción de estos indicará el principio para la formulación del copolímero.

#### 3.5.1.1 Análisis físico

En la industria del petróleo, es de gran importancia poder clasificarlos en base a este parámetro, porque muchos de los problemas que acarrea el procesado y refinación se verán afectados por la densidad °API. Dentro de los métodos estándares de rutina se encuentran la densidad o °API, contenido de sal y viscosidad, entre otros. En la *Tabla 9*, se muestran los resultados de las pruebas físicas realizados para una variedad de crudos de diversos °API.











**Tabla 9, Caracterización física de muestras de crudos mexicanos**

| Tipo de crudo                                     | <br>Ligero | <br>Mediano | <br>Pesado | <br>Súper-pesado | <br>Extra-pesado |
|---|---|--|--|---|---|
| Densidad (° API)                                  | 36.0  | 21.8   | 18.20  | 15.0  | 9.0   |
| Contenido de sal (lb/1000 bls.)                   | 2.66  | 7.66   | 4747   | 1262  | 8825  |
| Contenido de parafina (% p.)                      | 3.10  | 4.02   | 3.60   | 4.32  | 4.24  |
| Agua por destilación (% v.)                       | <   | 0.10   | 13.40  | 6.80  | 44.0  |
| Agua y sedimento                                  | 0.05  | 0.05   | 13.00  | 0.10  | 50.0  |
| T escurrimiento (°C)                              | -45   | -24  | -21  | -12   | 6   |
| Viscosidad Cinemática @ 25°C (mm <sup>2</sup> /s) | 5.3   | 201.5  | 375  | 2 319.0   | 22 660.0  |
| Insolubles en n-Heptano (% p)                     | 0.34  | 10.02  | 9.60   | 14.37   | 10.50   |
| Masa molecular Mn (g/mol) <sup>112</sup>          | 241   | 315  | 374  | 412   | 432   |
| Masa molecular Mw (g/mol) <sup>112</sup>          | 558   | 853  | 1531   | 2 886   | 3227  |

El uso de técnicas crioscópicas permitió determinar un valor de  $M_n = 432$  g/mol para la muestra de crudo extra-pesado; este valor global es superior a las muestras de crudo ligero y pesado (241 y 374 g/mol respectivamente)<sup>30</sup>. Debe remarcar los elevados contenidos de sal y agua que arroja como resultado la caracterización de la muestra de crudo pesado en relación a las otras muestras de crudo.

En la *Tabla 10*, se presenta los resultados de las pruebas físicas<sup>93-100</sup> obtenidas en la serie de los crudos Ixquic, para los fines de este proyecto de investigación se trabajó con 5 crudos de la serie Ixquic, en ellos se realizaron las evaluaciones de los materiales sintetizados, copolímeros bifuncionalizados y líquidos iónicos fueron aditivados mediante las pruebas de botella y se estudió las interacciones fisico-químicas que serán presentadas más adelante.

**Tabla 10, Caracterización física de muestras de crudos mexicanos Ixquic**

| Tipo de crudo                                     | Ixquic-1  |   | Ixquic-2  |   | Ixquic-3   |   | Ixquic-4  |   | Ixquic-5  |   |
|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|---|
|   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Densidad (° API) <sup>93</sup>                    | 21.24   |   | 18.10   |   | 18.00  |   | 15.10   |   | 14.30   |   |
| Contenido de sal (lb/1000 bls.)                   | 3247  |   | 2750  |   | 4890   |   | 998   |   | 7650  |   |
| Contenido de parafina (% p.)                      | 3.90  |   | 3.40  |   | 3.70   |   | 3.12  |   | 4.00  |   |
| Agua por destilación (% v.)                       | 19.00   |   | 11.50   |   | 13.20  |   | 4.15  |   | 21.25   |   |
| Agua y sedimento                                  | 19.10   |   | 11.50   |   | 13.30  |   | 4.40  |   | 21.00   |   |
| T escurrimiento (°C)                              | -25   |   | -14   |   | -21  |   | -21   |   | -21   |   |
| Viscosidad Cinemática @ 25°C (mm <sup>2</sup> /s) | 381   |   | 352   |   | 378  |   | 209   |   | 610   |   |
| Insolubles en n-Heptano (% p)                     | 8.88  |   | 9.36  |   | 9.66   |   | 9.63  |   | 11.02   |   |
| Índice de estabilidad coloidal (CII)              | 0.59  |   | 0.65  |   | 1.06   |   | 0.54  |   | 0.70  |   |
| Masa molecular Mn (g/mol)                         | 351   |   | 373   |   | 378  |   | 330   |   | 437   |   |
| Masa molecular Mw (g/mol)                         | 1146.55   |   | 1335.5  |   | 1515.8   |   | 1578.1  |   | 1750  |   |






Notar que en la serie de crudos Ixquic, el intervalo de la densidad está entre 14.3 y 21.24 °API, características que se presentan entre los crudos mediano, pesado y súper-pesado de la *Tabla 9*. Sin embargo, la masa molecular Mw oscila entre 1146 y 1750 g/mol, un intervalo que se asemeja más al crudo pesado.

### 3.5.1.2 Análisis SARA

Otra caracterización fundamental es el análisis SARA, que permite determinar los contenidos de las diversas fracciones del crudo: parafinas o saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. El contenido de resinas y asfáltenos incide directamente en la formación de emulsiones muy estables agua/aceite.






Las muestras de los crudos fueron separadas en sus componentes, y se determinó la masa molecular promedio en número de las fracciones mediante osmometría, tal como se reporta en la *Tabla 11*.

**Tabla 11, Composición SARA de muestras de crudos mexicanos<sup>112</sup>**

| Tipo de crudo <sup>16</sup>   | Saturados |            | Aromáticos |            | Resinas |            | Asfáltenos |            |
|---|-----------|------------|------------|------------|---------|------------|------------|------------|
|   | (% p.)    | MM (g/mol) | (% p.)     | MM (g/mol) | (% p.)  | MM (g/mol) | (% p.)     | MM (g/mol) |
| <b>Ligero</b><br>        | 11.88     | 484        | 6.21       | 473        | 81.01   | 553        | 0.87       | 2 586      |
| <b>Mediano</b><br>       | 3.94      | 424        | 4.50       | 420        | 79.97   | 428        | 11.59      | 4 103      |
| <b>Pesado</b><br>        | 38.40     | 507        | 16.40      | 479        | 32.90   | 675        | 12.30      | 8421       |
| <b>Súper-pesado</b><br>  | 6.06      | 526        | 5.95       | 473        | 71.71   | 591        | 16.22      | 14 800     |
| <b>Extra-pesado</b><br> | 6.02      | 528        | 5.21       | 471        | 70.35   | 605        | 18.42      | 14 905     |

Grandes valores de masa molecular promedio indican problemas de desemulsificación, debido al carácter estabilizador que presentan los asfáltenos ante las gotas de agua ocluidas en el petróleo. Se aprecia también que las fracciones más abundantes en el crudo pesado son las resinas (32.9 % p.) y los asfáltenos (12.3 % p.), cada una de ellas con masas moleculares muy elevadas. Estos valores de caracterización proceden de los análisis SARA, determinados específicamente para la serie de crudos Ixquic, de especial interés para este estudio, son reportados con todo detalle en la Tabla 12.

**Tabla 12, Composición SARA de muestras de crudos mexicanos Ixquic.**

| Tipo de crudo   | Saturados |            | Aromáticos |            | Resinas |            | Asfáltenos |            |
|---|-----------|------------|------------|------------|---------|------------|------------|------------|
|   | (% p.)    | MM (g/mol) | (% p.)     | MM (g/mol) | (% p.)  | MM (g/mol) | (% p.)     | MM (g/mol) |
| <b>Ixquic-1</b><br>  | 24.80     | 434        | 26.10      | 452        | 38.67   | 512        | 22.50      | 534        |
| <b>Ixquic-2</b><br>  | 27.30     | 469        | 31.02      | 491        | 16.82   | 470        | 31.80      | 498        |
| <b>Ixquic-3</b><br>  | 36.55     | 660        | 30.90      | 1060       | 32.34   | 667        | 34.60      | 1062       |
| <b>Ixquic-4</b><br>  | 11.35     | 5900       | 11.98      | 6158       | 12.17   | 8406       | 11.10      | 8398       |
| <b>Ixquic-5</b><br> | 24.80     | 434        | 26.10      | 452        | 38.67   | 512        | 22.50      | 534        |

En los crudos Ixquic-4 e Ixquic-5, la masa molecular de la fracción de los asfáltenos es muy elevada, y muy remarcada en Ixquic-5.

### 3.5.1.3 Termogranulometría

Se empleó la calorimetría diferencial de barrido para evaluar el contenido de agua y el tamaño de las gotas que conforman la emulsión en las muestras de crudo, los resultados revelan que gotas muy pequeñas forman una emulsión muy estable y difícil de romper.



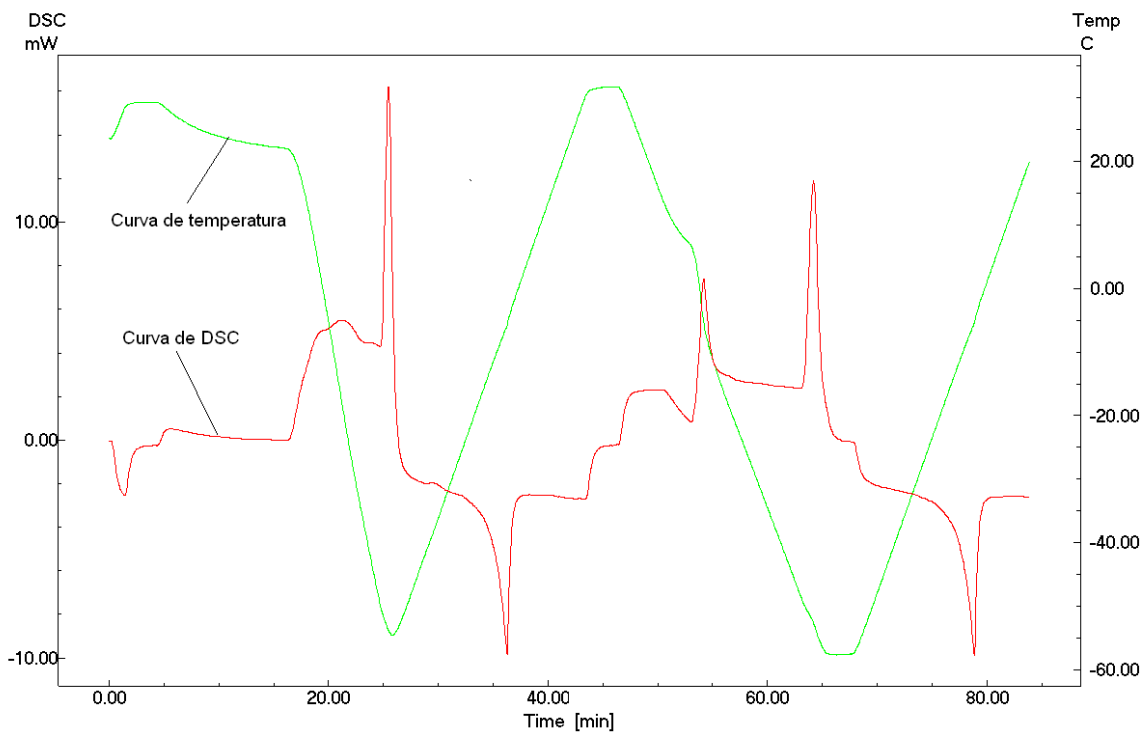
A



B

**Fig. 66.** Dos muestras de crudo analizadas en el microscopio, A) Gotas grandes y heterogéneas, B) Gotas muy pequeñas y homogéneas (emulsión muy estable, no se distinguen fases)

La muestra de crudo Ixquic-4 revela que el crudo posee una emulsión estable y como consecuencia de esto, se observa en el termográmama<sup>102</sup> (Figura 67) que durante el primer ciclo del proceso de enfriamiento aparecen dos picos de cristalización, uno de ellos es pequeño y se puede asignar a las gotas de tamaño mayor que pasan a solidificarse alrededor de los  $-6^{\circ}\text{C}$ , en el caso del pico mayor, se observa que es muy estrecho, indicando una homogeneidad en el tamaño de gotas de la micro emulsión, la mayor distribución está alrededor de  $-54^{\circ}\text{C}$ <sup>101</sup>.

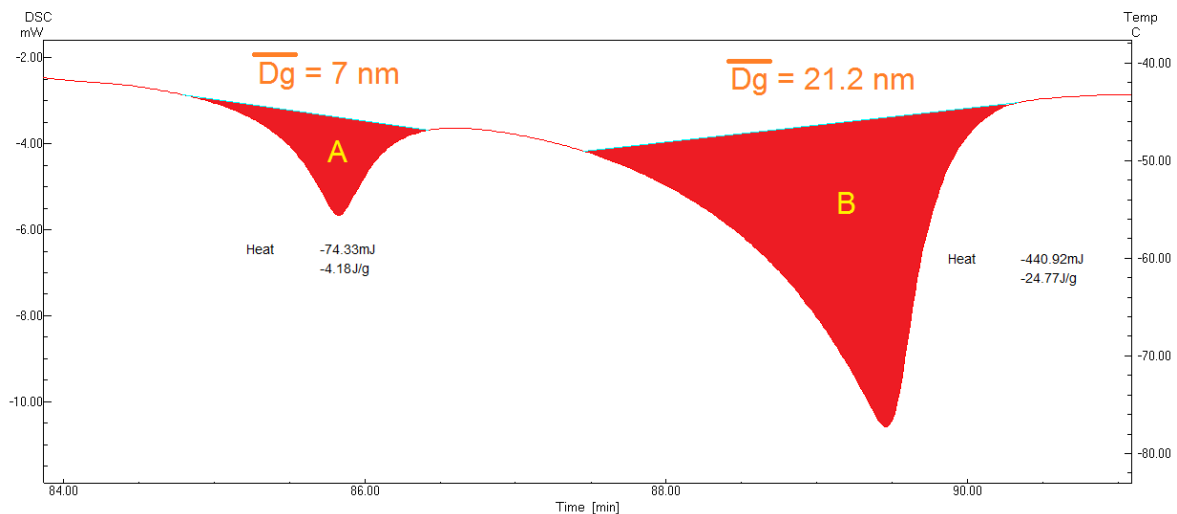


**Fig. 67.** Termográmama de la muestra de crudo Ixquic-4

Después de iniciar el proceso de calentamiento en el primer ciclo, las gotas que no son tan pequeñas, se funden a medida que se suministra calor y empiezan a coalescer, esto se ve reflejado en el enfriamiento del segundo ciclo, aparecen nuevamente los dos picos pero en esta ocasión el área del primer pico aumentó y su distribución se hizo más estrecha, revelando así un emparejamiento del tamaño de gota promedio de gotas grandes, la temperatura de cristalización de esta zona estuvo alrededor de  $3^{\circ}\text{C}$ . El área del segundo pico disminuyó considerablemente, con esto se comprueba la cantidad de agua emulsionada que estaba en un inicio y no era lo suficiente estable, la temperatura de congelamiento de estas gotas oclui-

das comenzó en  $-52^{\circ}\text{C}$ , prácticamente la misma temperatura del ciclo anterior, es decir, la emulsión continuó estable. Otro aspecto a destacar, es la suma de áreas de los picos del segundo ciclo de enfriamiento, al sumarlos, el área total pertenece al área del primer ciclo, y a su vez, es la misma área que marca la fusión del agua en los procesos de calentamiento. Finalmente, durante el calentamiento, se aprecia dos transiciones seguidas del pico de fusión que bien pueden deberse a las parafinas, compuestos que se han desprendido de la muestra, han cambiado su transición o se han reacomodado.

Los resultados de las distribuciones del diámetro de gota en crudo pesado se muestran en la *Figura 68*. Lo primero que se observa es una mayor amplitud de las distribuciones de tamaño de gota para los dos contenidos de agua emulsificada. Se observa que la fracción de gotas con diámetro promedio de  $21.2\text{ nm}$  (correspondiente al pico B) está en mayor proporción y es constante para las diferentes proporciones de agua en la emulsión. Se observa un incremento del rango de tamaños de gota al aumentar el contenido de agua ocluida en el crudo; se encontró que se forman gotas de mayor radio cuando el contenido es mayor del 20 % de agua en las muestras de crudo pesado.



**Fig. 68.** Termográm de una muestra de crudo *Ixquic-5* para determinar diámetro de gota promedio



Finalmente, los resultados de termogravimetría correspondientes a emulsiones de entre 5 y 20 % p. de agua emulsificada en crudos Ixquic se ve reflejada en el incremento de la amplitud de la distribución de tamaños de gota en comparación de los resultados de tamaño de gota para los crudos ligero y mediano. El rango de diámetros también es mayor. Este incremento en el tamaño de la fase dispersa puede ser explicado considerando la enorme viscosidad del crudo pesado (serie Ixquic) y a que se requiere de mayor energía para dispersar el agua. Sin embargo, no debe considerarse como un hecho que estas emulsiones son más fáciles de destruir, pues hay que tomar en cuenta la presencia de resinas y asfáltenos, los cuales estabilizan al agua en el aceite.

### **Conclusión parcial (cuadro resumen)**

*El análisis SARA muestra una gran fracción de resinas y asfáltenos en el crudo súper-pesado. En la serie de los crudos pesados Ixquic, la masa molecular de las fracciones de resinas y asfáltenos es considerablemente más baja que los crudos súper-pesados, pero en la densidad API posee un valor similar a estos. La elevada masa molecular de los crudos Ixquic, así como sus grandes contenidos de agua emulsionada y sales, indican que es muy difícil tratarlo. Mediante termogravimetría se logró identificar una relación entre la distribución del diámetro de gota y la estabilidad de las emulsiones.*








### **3.5.2 Evaluación de copolímeros en bloque bifuncionalizados mediante pruebas de botella**

La etapa de evaluación consistió en preparar una solución al 5% de copolímero bifuncionalizados en xileno para aditivar diversas concentraciones (ppm) a las botellas con 100 mL de aceite crudo.

En una primera etapa, se añadieron 500 ppm de cada uno de los copolímeros en bloques a una serie de botellas para evaluarlos en crudos con diferentes masas

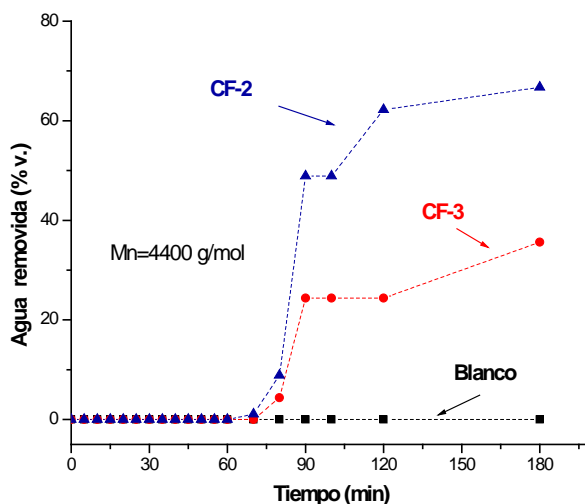
moleculares. La prueba se efectuó a 80 °C. Las lecturas fueron tomadas y registradas por intervalos de 5 minutos durante la primera hora, después intervalos de 10 en minutos para la segunda hora, y finalmente cada hora hasta completar 8 horas. Durante los primeros 30 minutos se dio una separación agua-aceite en los crudos ligero, mediano, pesado y súper-pesado. En el crudo extra-pesado la separación ocurrió en un tiempo mayor y la separación incipiente. Este procedimiento se repitió para cada uno de los crudos y cambiando la masa molecular de los copolímeros bifuncionalizados sintetizados, siempre con una concentración constante de 500 ppm. Los resultados muestran una relación entre la masa molecular de los crudos y los copolímeros aditivados como se muestra en la siguiente tabla:

**Tabla 13,** Correlación entre la masa molecular del crudo y masa molecular del copolímero

|                                   |            | <b>M<sub>w</sub> del crudo</b>  |  |   |
|-----------------------------------|------------|---|--|---|
|                                   |            | Ligero  | Pesado   | Súper-pesado  |
|                                   |            | 558 g/mol   | 1335 g/mol   | 2286 g/mol  |
| <b>M<sub>w</sub> del polímero</b> | 1750 g/mol |  |  |  |
|                                   | 2200 g/mol |  |  |  |
|                                   | 2800 g/mol |  |  |  |

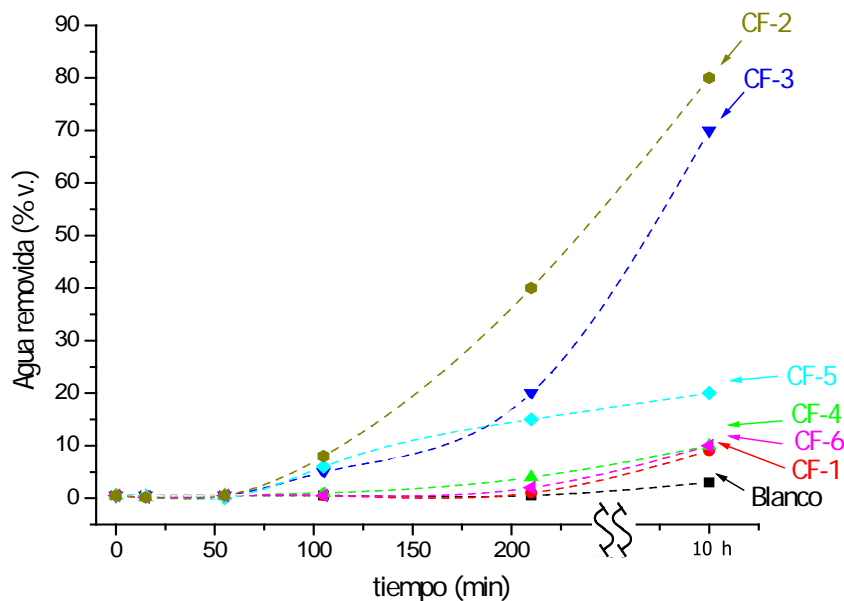
De las pruebas anteriores se desprende que existe una masa molecular promedio del copolímero que puede separar en forma óptima el agua emulsificada dentro de un aceite crudo. La eficiencia de separación dependerá simultáneamente de la

masa molecular promedio en peso del copolímeros y del crudo. En el caso del crudo ligero, los copolímeros con masas moleculares muy bajas ( $\leq 1500$  g/mol) prácticamente no desestabilizaron la emulsión. En el caso del crudo pesado, se observó una ruptura de la emulsión solo con copolímeros con  $M_n \geq 2200$  g/mol; copolímeros con masas moleculares superiores a 2800 g/mol no afectaron la estabilidad de las emulsiones de agua dispersa en este crudo. Sin embargo, en crudos súper-pesados  $M_n \geq 2800$  mostraban una ruptura y se daba una separación. Este fenómeno debe de ser explicado considerando tanto la viscosidad del crudo como la masa molecular promedio de los polímeros. Ambos parámetros inciden directamente en la velocidad de difusión del agente de deshidratado. Cadenas poliméricas demasiado pequeñas tendrán valores de reptación muy bajos (difusión muy pobre); cadenas muy grandes tienden a auto agregarse formando cúmulos<sup>113,114</sup>. Esta explicación fue corroborada cuando se emplearon copolímeros con una masa molecular mucho mayor (4400 g/mol). De acuerdo a las correlaciones moleculares establecidas previamente las cadenas con esta longitud están fuera del rango de un deshidratado óptimo. Lo que se observó, fue que estos copolímeros tan grandes requerían de tiempos más prolongados para activar la ruptura de la emulsión.



**Fig. 69.** Evaluación de CF con  $M_n=4400$  g/mol en crudo pesado a 500 ppm y 80 °C.

En una segunda serie de experimentos, se evaluaron todos los copolímeros bifuncionalizados sintetizados en la serie de los crudos Ixquic, pero la dosificación para este caso fue de 100 ppm, a una temperatura de 80 °C y por un periodo de 10 h. El motivo de reducir la concentración, fue con el propósito de encontrar los desmulsificantes más adecuados de toda la gama sintetizada y sobre todo la dosificación óptima para la serie de los crudos Ixquic, los resultados obtenidos en estas condiciones fueron los siguientes:

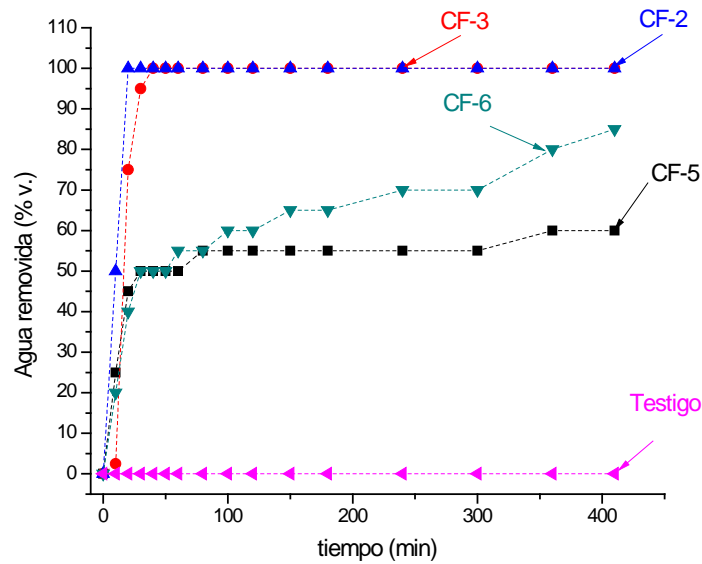


**Fig. 70.** Evaluación de copolímeros bifuncionalizados en el crudo Ixquic-5, 100 ppm, 80 °C, 10 h

La funcionalización de los copolímeros en bloque incrementa en forma sensible su eficiencia como deshidratantes en el crudo pesado. La funcionalidad CF-2 resultó ser aquella que mostró una mayor actividad a una concentración de 100 ppm, alcanzándose a las cuatro horas una remoción del 40 % del agua dispersa en el petróleo crudo. Debe remarcarse que aquí se presentan los resultados de moléculas puras y a una concentración baja.

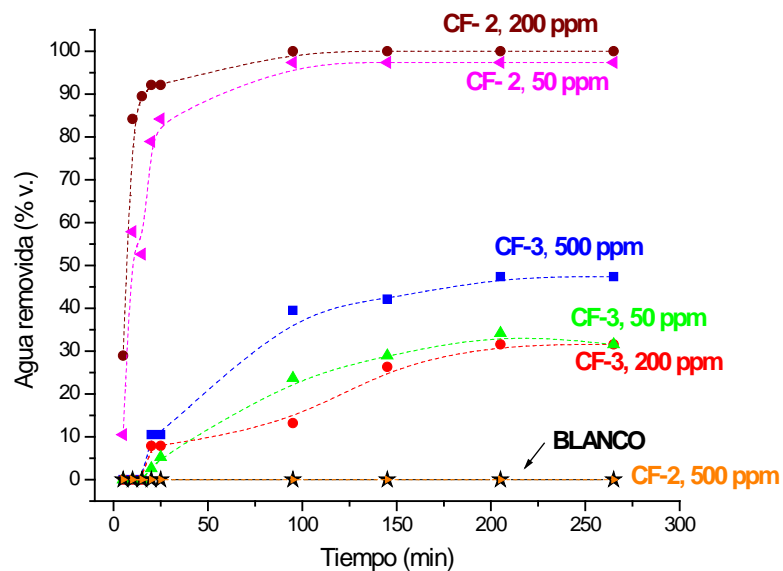
Estas pruebas se repitieron para cada crudo de la serie Ixquic y cambiando la concentración del copolímero bifuncionalizado. Unos resultados mostraron que a

una concentración de 500 ppm de los CF seleccionados, el desempeño en el crudo Ixquic-3 fue el siguiente:



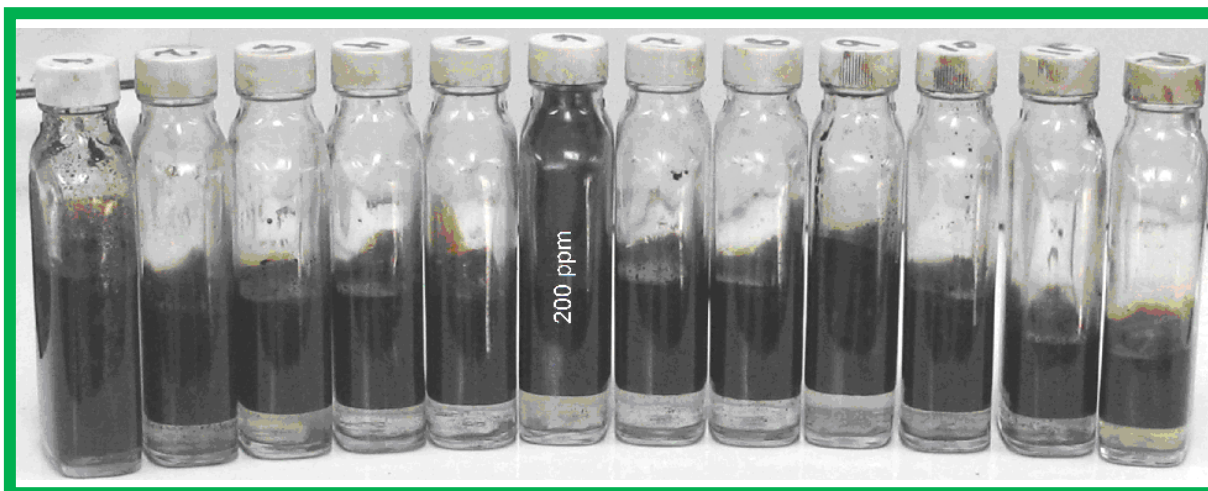
**Fig. 71.** Evaluación de CF seleccionados a 500 ppm en crudo Ixquic-3, 80 °C, 7 h

Sin embargo, no siempre una mayor concentración, implica un mejor desempeño como se puede ver en la Figura 72, esto dependerá del tipo de crudo y la masa molecular del copolímero.



**Fig. 72.,** Evaluación de diversas concentraciones de CF 2 y 3 en crudo Ixquic-5, 80 °C, 7 h

Una evaluación sobre el crudo Ixquic-5 con mayor contenido de agua, empleando solo un copolímero bifuncionalizado CF-2 y con una masa molecular de 2200 g/mol, se determinó que la cantidad de producto óptima debe ser de 200 ppm, de lo contrario, el resultado no será favorable a la ruptura de la emulsión.

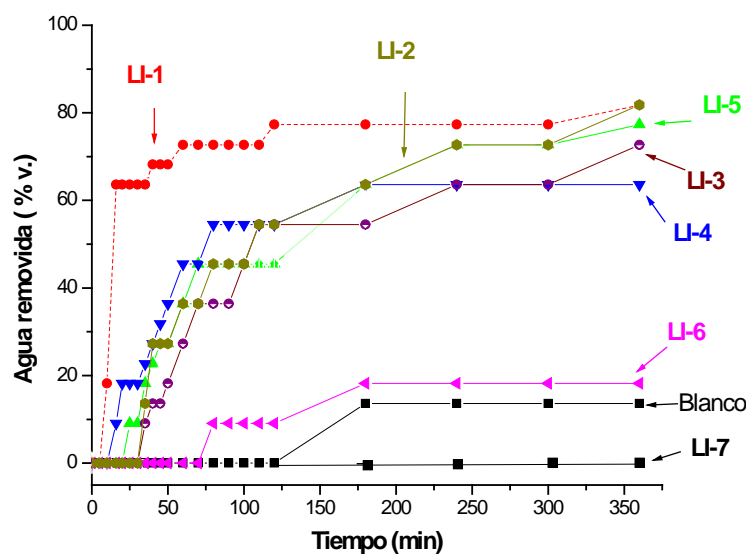


**Fig. 73.** Resultados de las pruebas con dosificación de diversas cantidades de copolímero de 2200 g/mol en crudo pesado Ixquic-5, se puede observar que óptima esta alrededor de las 200 ppm.  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 6\text{ h}$ , contenido de agua en el crudo  $\Phi_{\text{H}_2\text{O}} = 21.2\text{ \% v}$ .

### 3.5.3 Evaluación de Líquidos Iónicos mediante pruebas de botella

La evaluación de los líquidos iónicos, consistió en preparar una solución al 5% de LI en xileno para aditivar diversas concentraciones (ppm) a las botellas con 100 mL de aceite crudo.

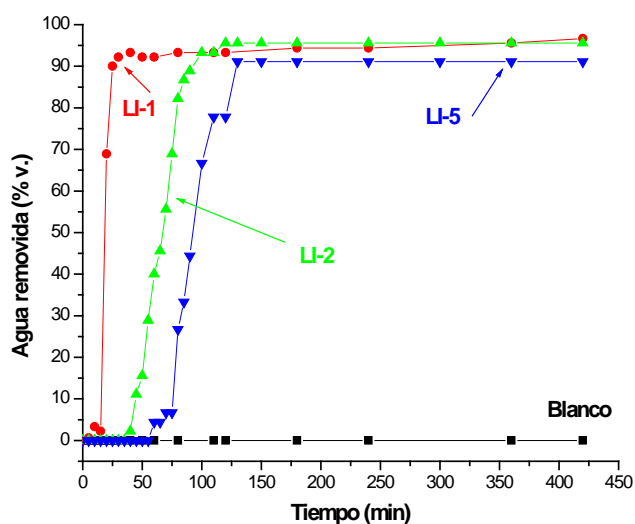
El criterio para evaluar los diferentes líquidos iónicos sintetizados en los crudos de la serie Ixquic, radicó en fijar una concentración para cada molécula que fue seleccionada 500 ppm como se realizó en los copolímeros bifuncionalizados, solo así es posible percibir que compuestos de la síntesis son los que mejor funcionan.



**Fig. 74.** Evaluación de líquidos iónicos en crudo Ixquic-4, 500 ppm, 80 °C, 7 h

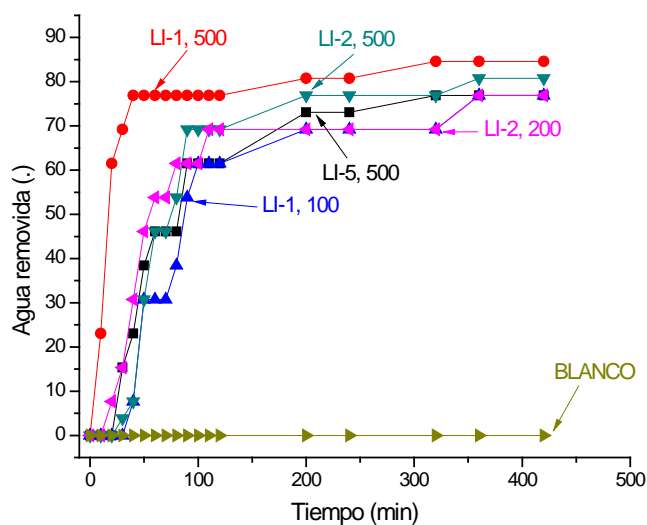
Esta evaluación mostró que a los 75 min ya habían definido su capacidad máxima de separación, alcanzando hasta 80% v. de la emulsión acuosa dispersa en el aceite. La fracción de agua removida continuó incrementándose al transcurrir el tiempo de la evaluación, pero con una velocidad menor. Otro aspecto interesante en la *Figura 74*, es el desempeño de las familias, como se puede notar, la familia de los haluro de alquilo, logró conseguir una separación superior a la familia de los líquidos iónicos sintetizados con los reactivos de la familia de sulfato de dimetilo, y más aun con el ácido glutámico, que bajo estas condiciones, no presentaron ninguna actividad y fueron totalmente incapaces de romper la emulsión (de hecho, a esta concentración el LI-7 reemulsifica el agua separada, confiriendo estabilidad a la emulsión ya formada).

Dadas las enormes dificultades que implica el deshidratado de aceites crudos pesados, se recurrió ahora evaluar las moléculas a concentraciones muy elevadas. Los tres líquidos que mostraron los mejores desempeños LI-1, LI-2 y LI-5. El LI-1 promovió una ruptura casi instantánea de la emulsión (*Figura 75*), permitiendo alcanzar remociones de agua del 93 % en menos de 20 minutos.



**Fig. 75.** Evaluación de líquidos iónicos LI-1, LI-2 y LI-5 en crudo Ixquic-4 a 1500 ppm y 80°C.

También se realizaron pruebas de los líquidos iónicos que mejor funcionaron LI-1, LI-2 y LI-5 en diferentes concentraciones y en toda la serie de crudos Ixquic con la finalidad de encontrar su óptimo, en la Figura 76 se muestra esto.



**Fig. 76.** Evaluación de líquidos iónicos en distintas concentraciones sobre crudo Ixquic-2, 80 °C, 7 h.



Una de las características más notorias de los líquidos iónicos fue que como agentes desemulsificantes poseen la capacidad de separar fracciones de agua clara.

### 3.5.4 Evaluación de Mezclas mediante pruebas de botella

En base al desempeño de los dos tipos de compuestos deshidratantes sintetizados, copolímeros y líquidos iónicos, se realizaron formulaciones de ambas clases de moléculas con objeto de alcanzar porcentajes altos de remoción de agua utilizando concentraciones de aditivación lo más bajas posibles.

Se efectuaron mezclas de los copolímeros funcionalizados CF-2, CF-3, CF-4, CF-6 con una masa molecular de 2200 g/mol (cadenas cortas), con las sales orgánicas LI-1 y LI-2. La inducción en la rapidez de ruptura de la emulsión estuvo dada por las cadenas cortas de este copolímero y las elevadas características de clarificación y “humectación” conferidas por el líquido iónico al sistema, además de ser capaces de romper emulsiones agua/aceite. Las formulaciones se evaluaron también en crudos de la serie Ixquic, algunos resultados obtenidos se muestran en las siguientes figuras.

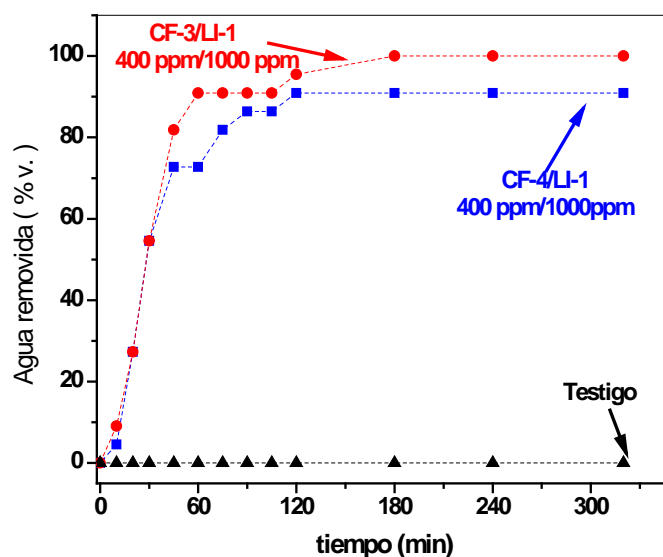
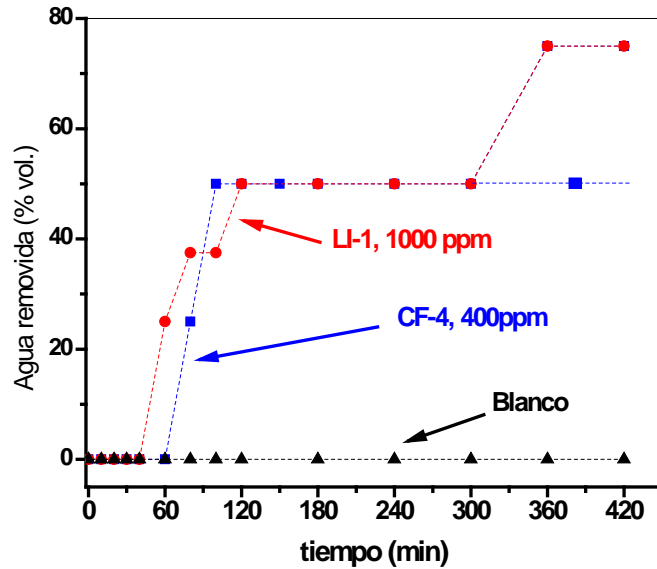
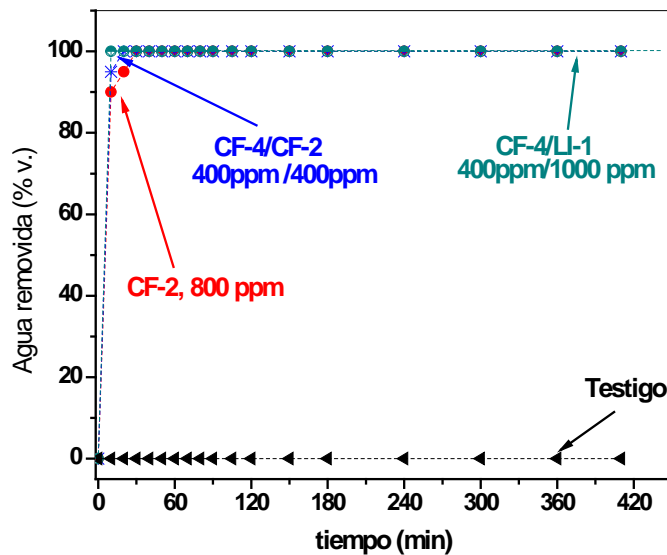


Fig. 77. Evaluación de formulaciones con LI/CF en crudo Ixquic-3,  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 6 h

En la *Figura 77*, se observa el comportamiento de la velocidad de ruptura en la emulsión cuando se evalúan dos formulaciones; LI-1/CF-3 y LI-1/CF-4. Se observa que la primer mezcla remueve al 100% el agua en 180 minutos de tratamiento. La formulación 2 remueve el 90% del agua emulsionada a los 120 minutos. En los resultados físicos se observó que el agua separada es nítida y transparente.

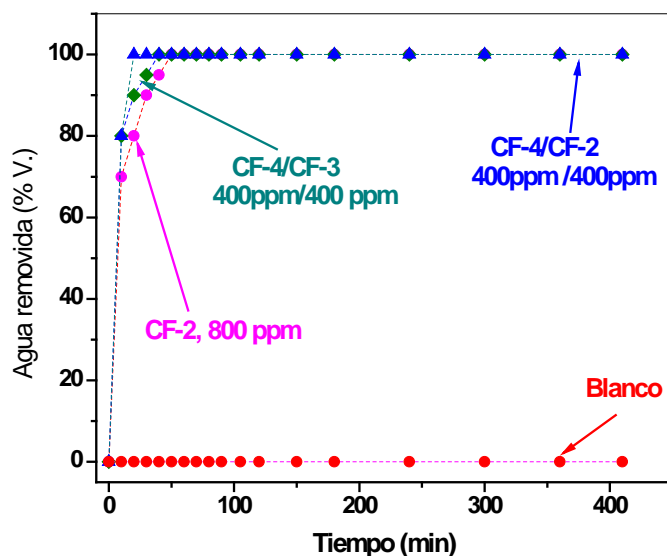


**Fig. 78.** Evaluación de LI y copolímeros bifuncionalizados puros en crudo Ixquic-4, T= 80 °C, 7 h



**Fig. 79.** Evaluación de formulaciones con LI/CF en crudo Ixquic-4, T= 80 °C, 7 h

El crudo Ixquic-4 dentro de la serie de crudos Ixquic, es el que contiene mayor cantidad de resinas y asfáltenos. En la *Figura 78* se aprecia que las moléculas puras, a pesar de lograr una separación rápida, no se llegan a una eficiencia alta. En la *figura 79*, se han preparado formulaciones con las mismas concentraciones y aumentando la cantidad de CF-2 usadas en la evaluación de la figura 73, se observa el efecto sinérgico de las moléculas, los tres productos remueven el 100% del agua en los 30 minutos, muestran el mismo comportamiento.



**Fig. 80.** Evaluación de formulaciones con copolímeros funcionalizados en crudo Ixquic-5,  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 7 h

Esta evaluación consistió en dosificar formulaciones de copolímeros bifuncionalizados (CF) a concentraciones bajas y observar el efecto deshidratante. En la *figura 80*, se observa la ruptura de la emulsión agua en el crudo Ixquic-5, este crudo tiene alto contenido de agua emulsionada. Una vez completada la evaluación, la fase acuosa fue nítida en la botella donde se dosificó la formulación CF-3/CF-4, más clara en la botella con la aplicación del CF-2 en comparación a la obtenida con la formulación CF-4/CF-2, la que tiene un ligero color amarillo. Con estos resultados se puede inducir que el copolímero CF-2 tiene un buen desempeño a una concentración alta, pero mezclado con un copolímero afín, su desempeño mejora notablemente a concentraciones mucho más bajas.

### **Conclusión parcial (cuadro resumen)**

*Se evaluaron los productos sintetizados, líquidos iónicos y copolímeros bifuncionalizados en la serie de crudos Ixquic (crudos pesados). Los resultados demostraron un buen desempeño en cinco moléculas, LI-1, LI-2, CF-2, CF,3 y CF-6. Las evaluaciones se realizaron en las mismas condiciones y se encontró un efecto en la relación con la masa molecular del crudo con la masa molecular de los copolímeros empleados. Otro resultado observado, muy notorio, es que un proceso de deshidratado, la velocidad de separación no estará dada por una concentración alta en el deshidratante empleado, esto en su lugar podría incluso afectar la ruptura de la emulsión. Para un crudo específico, existe una molécula también específica con una concentración óptima. Se evaluaron formulaciones conteniendo LIs y CFs en diversas concentraciones, se demostró que los efectos sinérgicos de estas mezclas, pueden dar altas eficiencias en el deshidratado con una mínima concentración se obtiene alta velocidad de separación.*

---

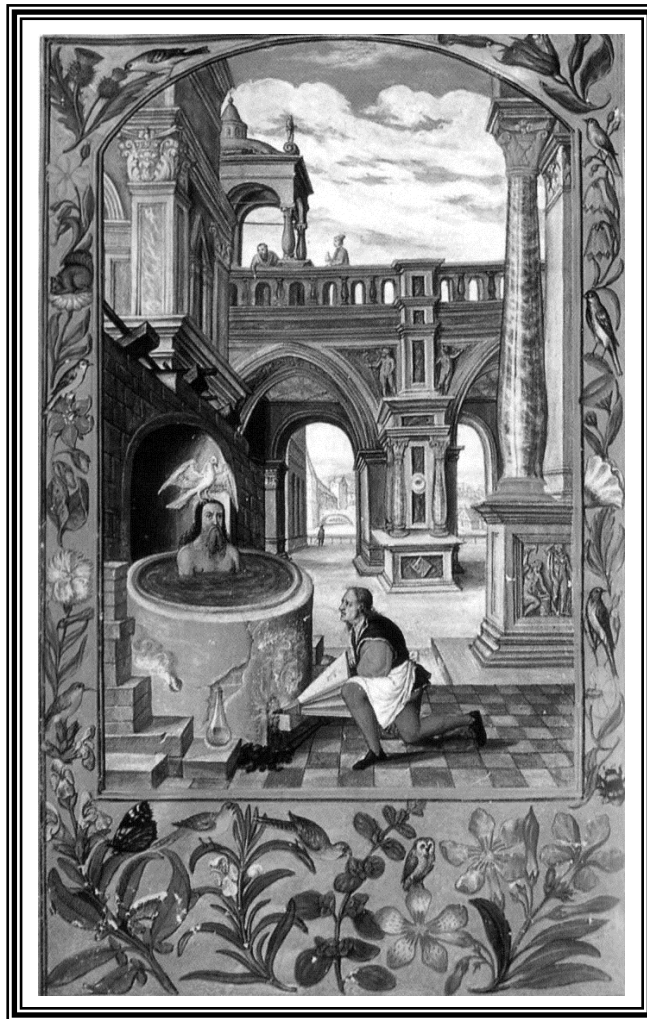
## Referencias del capítulo 3

- 
- 111 Billouard C, Carlotti S, Desbois P, Deffieux A., “Controlled High-Speed Anionic Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Alkali Metal Alkoxide/Trialkylaluminum Systems, *Macromolecules*, **2004**, 37, 4038-4043.
- 112 Castro S. L. V., Vázquez M. F. S., “Fractionation and Characterization of Mexican Crude Oils”, *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 1603–1609
- 113 Lozada-Cassou M, *The force Between two planar electrical double layer*, *J. chem. Phys.* **1984**, 80, 3344
- 114 D. Henderson and Lozada-Cassou M, *A simple theory for the between spheres immersed in a fluid*, *J. Colloid and interface Sci.*, **1986**, 114, 180

---

# 4

## Conclusiones



*Neptuno, purificado, emerge del fluido oscuro y viscoso,*

tomado de

S. Trismosin, *Splendor Solis*, Londres, 1521

---

*Life is the art of drawing sufficient conclusions from insufficient premises.*

Samuel Butler (1612-1680)

*Finalmente, cuando se separan dos fases, se adquiere la conciencia de repetir un ritual consagrado por los siglos, lo cual es casi un acto religioso, en el cual de una mezcla imperfecta se obtienen las esencias, lo cual ilumina el corazón y llena de entusiasmo el espíritu.*

Primo Levi (1919 -1987)

*Si alguna vez hice alquimia, fue de la única forma permitida hoy en día, es decir, sin saberlo.*

Marcel Duchamp (1887-1968)

Uno de los mayores problemas a los que se enfrenta la industria mexicana del petróleo es el acondicionamiento de petróleos pesados, súper-pesados y extra-pesados. Las elevadas viscosidades y altos contenidos de asfáltenos en este tipo de crudos a provocado que los desemulsificantes tradicionales, fabricados por empresas trasnacionales, como se ha demostrado en este trabajo, sean incapaces de desestabilizar el agua ocluida dentro del crudo. Esto ha provocado que los petróleos pesados mexicanos, con altos contenidos de sal y en algunos casos grandes concentraciones de agua, no puedan ser desemulsificados eficientemente empleando los productos químicos disponibles actualmente en el mercado internacional.

Es por esto que en este trabajo de tesis se ha implementado la síntesis, caracterización y evaluación de dos nuevas generaciones de compuestos deshidratantes-desalantes. Sus características químicas, principalmente la masa molecular, han sido adecuadas específicamente a las características de los aceites crudos mexicanos.

Se implementó una metodología para caracterizar las emulsiones agua/aceite de manera rápida y con pocas cantidades de crudo: la termogranulometría. Esta técnica esta basada en el empleo de un calorímetro diferencial de barrido, el cual

detecta el desplazamiento de los puntos de fusión del agua en función de los diámetros de las gotas de agua ocluida en el crudo.

Tradicionalmente, los productos químicos desemulsificantes (llamados básicos en el medio petrolero) son evaluados de manera empírica por simple adición a botellas conteniendo el crudo a deshidratar. En este trabajo de investigación se ha empleado una novedosa correlación entre la eficiencia del deshidratado y las masas moleculares promedio en peso tanto de los productos deshidratantes como de los aceites crudos.

Se sintetizó una serie de copolímeros en bloque de óxido de propileno y de óxido de etileno, de diferentes masas moleculares. Posteriormente estos compuestos dihidroxilados fueron funcionalizados con diversos grupos químicos vía una etapa de tosilación. Estos polímeros fueron aplicados en una serie de aceites pesados, observándose altas eficiencias en la remoción del agua emulsificada. Este comportamiento se explica por el empleo de polímeros con una masa molecular adecuada y funcionalidades químicas que aceleran la separación entre el agua y el aceite.

Una segunda serie de nuevos básicos desemulsificantes fue sintetizada y evaluada: los líquidos iónicos. Estos compuestos químicos mostraron también un alto desempeño en la desestabilización de emulsiones de agua dispersa en el aceite. Es particularmente notable la capacidad de clarificación que poseen, lo cual es sumamente alentador desde el punto de vista ecológico. Son particularmente notables los copolímeros funcionalizados CF-2 y CF-3, así como los líquidos iónicos LI-1 y LI-2.

Finalmente, se observó que líquidos iónicos y copolímeros bifuncionalizados pueden ser formulados, aumentando aun mas sus ventajas como agentes desemulsificantes para aceites crudos pesados.



Las grandes ventajas técnico-económicas que muestran nuevos agentes deshidratantes-desalantes, copolímeros bifuncionalizados o líquidos iónicos, hacen totalmente factible su empleo en instalaciones de de deshidratación de Pemex, permitiendo así tanto la exportación de crudo mexicano como su posterior refinación.

De esta manera, el presente trabajo de investigación da resultados que constituyen una contribución real a la solución de los problemas de la industria petrolera en México.

## Bibliografía

1. <http://es.wikipedia.org/wiki/Petroleo>
2. Elfers, B. Sager, H. Vogel, *Petroleum Emulsion breakers*, US Pat 5445765, **1995**
3. Patentes de desalado: U.S. 3,505, 194; 4,188, 277; 4,581, 134; 4, 992, 210; 5, 017, 294; G.B. 1, 593, 696; EUR. 142, 278; 184, 434; 414, 424.
4. Breen, J, *demulsifier performance with crude oil composition*, Petroleum Science and Technology, **2003**, 3, 437, Yen. A, Tapp. J, "Demulsification of asphaltene-stabilized emulsions-correlations of - 447.
5. S. Newman, C. Hahn, C. McClain, *Environmentally friendly demulsifiers for crude oil emulsions*, US pat 20060135628. **2006**.
6. Schramm, Laurier L. "*Petroleum Emulsions*", American Chemical Society, Washington, DC, **1992**
7. S. L. Kokal, *Crude Oil Emulsions*, Petroleum Engineering Handbook. Vol I. Chapter 12
8. Cendejas G, *Síntesis y caracterización de poliéteres bifuncionalizados con aplicaciones desemulsificantes y desalantes en crudo pesado*, Tesis doctoral, IMP, México, **2008**.
9. Lucas R. N. *Electrical dehydration and desalting of crude Oil*, **1976**
10. Marfisi S., Salager J.L., *Deshidratación de crudo, principios y tecnología*, Facultad de ingeniería química, Universidad de los andes, **2003**, V.2, 25-35.
11. Burris D.R., *Dual polarity oil dehydration*, Petroleum Engineer, August, pp. 31-36, **1977**
12. Sjoblom, O, Seather, O. Midttum, O. Urdahl, H. Fordedal, *Asphaltenes and resin stabilized crude oil emulsions*, in Encyclopedic handbook of emulsion technology. Mullins and Sheu, Plenum Press, **1998**, 373-377.
13. Gonzales A. J., Villaseñor M. N, *Formulación de un desemulsificante para la deshidratación y desalado de crudo maya*, Tesis de licenciatura, IPN, México, **2002**.
14. Guzmán C., Ramos L.R., Morataya C., Layrisse I. *Criterios para el Diseño Conceptual de Procesos de Deshidratación/desalación Electroestática*. Revista Visión Tecnológica, Vol. Nº 3, 35-43, **1996**.
15. Hirato T., Koyama K., Tanaka T., Awakura Y., Majima H. *Demulsification of Water-in-Oil Emulsion by an Electrostatic Coalescence Methodology*. Mater. Trans. 52, 257, **1991**.
16. Salager J.L. *Formulación, Composición y Fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte A: Introducción y conceptos de formulación físicoquímica. Cuaderno FIRP 747-A, Módulo de enseñanza en Fenómenos Interfaciales*, Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida, **1999**
17. <http://gustato.com/petroleo/destilacion.html>
18. Smith W. F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. McGraw-Hill, 2ª edición, México, **1993**. pp. 21-23.
19. Odian, G, *Principles of Polymerization*. 3rd. Edition. Wiley Interscience, NY. **1991**, 452-455
20. Uribe Velasco. Miguel, *Los Polímeros. Síntesis y Caracterización*. Ed. Limusa. México. Primera edición. **1980**, 234-256
21. [http://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/tema\\_polimeros.pdf](http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/tema_polimeros.pdf)
22. Young, R.J., Novell. P.A, *Introducción a los polímeros*. Chapman & Hall. México. **1991**

23. A. Lucas, L. Rodríguez, M. Pérez, P. Sanchez, J. Rodríguez, *Synthesis of polyols by anionic polymerization determination of kinetic parameters of propylene oxide polymerization using cesium and potassium alcoholates*, Polymer International. **2002**, 51, 1066-1071.
24. Rodríguez, F. *Principios de Sistemas de Polímeros*. Ed. El Manual Moderno. México. 2<sup>a</sup> Edición. **1984**, 90-98.
25. Quirk, RP. *Applications of Anionic polymerization research*, American Chemical Society, Washington, **1996**, 236-245
26. G. Cendejas, C. Flores, N. Huitrón, R. Herrera, L. Zamudio, H. Beltran, F. Vázquez, *Theoretical and experimental studies of the initiator influence on the anionic ring opening polymerization of propylene oxide*. J. Mol. Struc. **2008**, 879, 40-52
27. M. Akatsuka, A. Takuzo, S. Inoue. *High-Speed polymerization of Epoxides Initiated with Aluminum Porphyrin. Acceleration of Propagation and Chain- Transfer Reactions by Lewis Acid.*, **1994**, 27, 2820-2825
28. F. Heatley, J. Ding, G. Yu, C. Booth, *Anionic copolymerization of ethylene oxide and propylene oxide investigation of double bond content by NMR spectroscopy*, Eur. Polym. **1995**, 31, 6, 589-593
29. G. Cendejas, F. Arreguín, C. Flores, S. Zamudio and F. Vázquez, *Study of The Anionic Ring Opening Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Aromatic Alcoholates*, in: Macro 2006. World Polymer Congress Memories, Rio de Janeiro, Brasil 16-21 July 2006 ed. E. Biasotto Mano, Associacao Brasileira de Polímeros, (ABPol), **2006**, 98
30. Llorente. M. A., Horta A. *Técnicas de Caracterización de Polímeros*. UNED. España. **1991**, 54-62
31. Krevelen, Van. *Polymer Properties*. Van Nostrand, Amsterdam. **1987** pp. 173-195
32. Sun. F, *Physical chemistry of macromolecules*. John Wiley & Sons, NY. **1994**, 1-19
33. Y. Wang, S. Chen, J. Huang., *Synthesis and Characterization of a Novel Macroinitiator of Poly(ethylene oxide) with a 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinylloxy End Group: Initiation of the Polymerization of Styrene by a Living Radical Mechanism*, **1999**, 32, 2480-2483.
34. Uribe, M, Mehrenberg, P, *Los Polímeros, Síntesis, Caracterización y Reología*, Ed. Instituto Politécnico Nacional de México D.F. **1996**.
35. <http://labquimica.wordpress.com/2007/10/06/los-fundamentos-espectroscopia/>
36. Silverstein, R., Clayton Bassler, G. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5a ed. Ed. John Wiley. **2005**. pp. 43-46
37. Schlotter N.E. *Raman Spectroscopy*. Bell Communications Research, U.S.A. Segunda edición. **1988**. pp. 100-101
38. F. Heatley, YZ. Luo, J. Ding, R. Mobbs, C. Booth, *A 13C Nuclear magnetic Resonance Study of the triad sequence structure of block and statistical copolymers*, Macromolecules. **1988**, 21, 2713-2721.
39. Fischer, R. y Peters, D. *Análisis Químico Cuantitativo*. 3a ed. Ed. Interamericana. México D.F. **1970**. pp. 78-80
40. Matsumoto S, Rung, W. W., *Formation and application of multiple emulsions* J. Dispersion Sci. Technol., **1989**, 10 (485), 483.
41. Cruz P. J., Tesis de maestría, *Ingeniería para una planta piloto de deshidratación y desalado de petróleo crudo*, UNAM, **1990**
42. Smith, H. Vernon y Kenneth E. Arnold, "Crude oil emulsions", Petroleum Engineering Handbook, S. P. E., Richardson, TX, **1987**
43. GRIFFIN W. C., J. Soc. Cosm. Chem., **1949**, 1, 311
44. Salager J. L., *Formulación HLB, PIT, R de Winsor*, laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos, Facultad de ingeniería química, Universidad de los Andes, **2002**, pp 4-8.
45. R. Sheldon, *Catalytic reactions in ionic liquids*, Chem. Commun. 23, **2001**, 2399-2407.

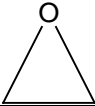
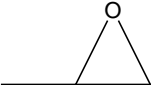
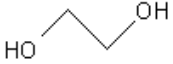
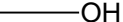
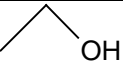
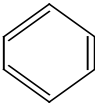

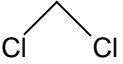

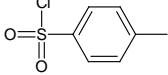
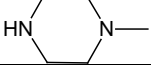
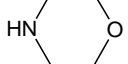

46. Chuan Wu., Jiajian P., Jiayun L., Ying B., Yingqian H., Guoqiao L., "Synthesis of poly(ethylene glycol) (PEG) functionalized ionic liquids and the application to hydrosilylation", *Catalysis Communications*, **10**, **2008**, 248-250.
47. Pérez R. A., *Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de trans-esterificación enzimáticas*, Tesis doctoral, Universidad de Murcia, España, **2007**.
48. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
49. J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, *Reactions of triethylamine with copper (I) and copper (II) halides*, *Inorg. Chem.* **2**, **1963**, 1210-1212.
50. Wasserscheid P., Welton T., *Ionic liquids in synthesis*, Ed. Eiley-VCH, London, UK, **2003**
51. G. Mamantov, *Materials for Advanced Batteries*, Ed. by D. W. Murphy, J. Broadhead and B. C. H. Steele, Plenum Press., New York, **1980**, 111-122.
52. F. H. Hurley, U.S. Patent, **1948**, 4, 446, 331.
53. T.P. Jr. Wier, US Patent, **1948**, 4,446, 350
54. T. P. Jr. Wier, F. H. Hurley, U.S. Patent, **1948**, 4, 446, 349
55. R. J. Gale, B. Gilbert, R.A. Osteryoung, *Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures*, *Inorg. Chem.* **17**, **1978**, 2728-2729.
56. J. L. Atwood, J. D. Atwood, *Advances in Chemistry Series No.150*, American Chemical Society: Washington DC, **1976**, 112-127.
57. J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-ethylimidazolium based ionic liquid*, *Chem. Commun.* **13**, **1992**, 965- 967.
58. S. Dzyuba, A. Bartsch, *Recent advances in applications of room-temperature ionic liquid-supercritical carbon dioxide systems*. *Angew. Chem. Int. Edit.* **42**, **2003**, 148-150.
59. J.M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C.M. Forsyth, G.B. Deacon, J.L. Scott, D.R. MacFarlane, *The effect of anion fluorination in ionic liquids - physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts*, *New J. Chem.* **27**, **2003**, 1504-1510.
60. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions*, *J. Mol. Catal. A* **182-183**, **2002**, 419-437.
61. P. Wasserscheid, T. Welton, Eds. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VHC Verlag: Weinheim, Germany, **2003**.
62. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P.N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *The distillation and volatility of ionic liquids*, *Nature* **439**, **2006**, 831-834.
63. A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *Polarity study of some 1-alkyl-3- ethylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile red*, *J. Phys. Org. Chem.* **13**, **2000**, 591-595.
64. R. Hagiwara, Y. Ito, *Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions*, *J. Fluorine Chem.* **105**, **2000**, 221- 227.
65. Luque de Castro M.D., Valcárcel M., Tena M.T., *Extracción con Fluidos supercríticos en el proceso analítico*, Ed. Reverté, Barcelona, España, **1993**.
66. J.L. Anthony, E.J. Magnin, J.F. Brennecke, *Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water*, *J. Phys. Chem. B* **105**, **2001**, 10942.
67. L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Molecular states of water in room temperature ionic liquids*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, **2001**, 5192-5200.
68. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **3**, **2001**, 156 -164.

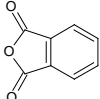
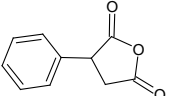
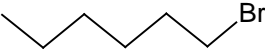

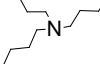
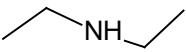
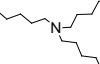

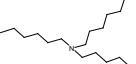
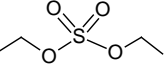
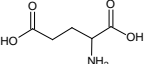
69. S.V. Dzyuba, A. Bartsch, *New room-temperature ionic liquids with C2-symmetrical imidazolium cations*, Chem. Commun. 16, **2001**, 1466-1467.
70. Natalia V., Plechkova, Kenneth R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, Chemical Society Reviews, ago **2007**.
71. *Ionic liquids database Merck*, *Ionic liquids: New materials for new applications*, <http://ildb.merck.de/ionicliquids/en/startpage.htm>
72. Ionic liquids database Solvent Innovation, [http://www.solventinnovation.com/tech\\_properties.php](http://www.solventinnovation.com/tech_properties.php)
73. Strem Chemicals Inc., <http://www.strem.com/code/index.ghc>
74. Sigma-Aldrich-Fluka, <http://www.sigmaaldrich.com>
75. Degussa, Product information on Ionic Liquids, <http://productkaleidoscope.degussa.com/productkaleidoscope/en/productkaleidoscope.html>
76. Cytec Industries, Cytec's Phosphine and Phosphorus Specialties (Ionic Liquids), [www.cytec.com/business/Phosphine/Applications/IonicLiquids.htm](http://www.cytec.com/business/Phosphine/Applications/IonicLiquids.htm)
77. J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing*, *AIChE J.* 47, **2001**, 2384-2389.
78. H. Zhao, S. Xia, P. Ma, *Use of ionic liquids as green solvents for extractions*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, **2005**, 1089-1096.
79. J. L. Anthony, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture*, *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 4, **2004**, 105-115.
80. R. Fortunato, C. A. M. Afonso, M. A. M. Reis, J. G. Crespo, *Supported liquid membranes using ionic liquids: Study of stability and transport mechanisms*, *J. Membrane Sci.* 242, **2004**, 197-209.
81. M. Matsumoto, Y. Inomoto, K. Kondo, *Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids*, *J. Membrane Sci.* 246, **2005**, 77-81.
82. Perry, H.R., Green D.W., *Chemical Engineer Handbook*. McGraw Hill, México. 7a edición. **2003**, 6-15.
83. Smith W. F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. McGraw-Hill, 2ª edición, México, **1993**. pp. 21-23.
84. Morton, M. *Anionic Polymerization principle and practice*, Academic Press, New York, **1983**, 60-64.
85. Billouard C, Carlotti S, Desbois P, Deffieux A., *Controlled High-Speed Anionic Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Alkali Metal Alkoxide/Trialkylaluminum Systems*, *Macromolecules*, **2004**, 37, 4038-4043
86. G. Cendejas, P. Cordero, A. Estrada, C. Flores, S. Zamudio and F. Vázquez, *Study of The Anionic Ring Opening Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Aliphatic Alcoholates*, in: Macro 2006 World Polymer Congress Memories, Rio de Janeiro, Brasil, 16-21 July **2006**, ed. E. Biasotto Mano, Associação Brasileira de Polímeros (ABPol), **2006**, 97.
87. G. Cendejas, C. Flores, N. Huitrón, R. Herrera, L. Zamudio, H. Beltran, F. Vázquez, *Theoretical and experimental studies of the initiator influence on the anionic ring opening polymerization of propylene oxide*. *J. Mol. Struct.* **2008**, 879, 40-52
88. K. Masahiro, K. Kanagawa, N. Tadahito, *Process for production of propylene oxide/ethylene oxide block copolymers*, US Pat 6022945, **2000**
89. S. Boileau, P. Caubere, N. Serge, S. Raynal, *Novel initiators for anionic polymerization*, US Pat 4254247, **1981**.
90. Hernández A, *Síntesis, caracterización y evaluación de copolímeros en bloque para el deshidratado de aceites crudos mexicanos*, Tesis de licenciatura, ESIQIE, IPN, México, **2008**
91. Rejsek V, Sauvanier D, Billouard C, Desbois P, Deffieux A, Carlotti S, *Controlled Anionic Homo- and Copolymerization of Ethylene Oxide and Propylene Oxide by Monomer Activation*, *Macromolecules*, **2007**, 40, 6510-6514

92. G. Cendejas, F. Arreguín, C. Flores, 1. Villalobos, E. Flores, F. Vazquez, *Novel initiators for the synthesis of propylene oxide oligomers by anionic ring opening polymerization*, *Catalysis Today*, **2008**, 130, 486-491
93. ASTM D287 - 92(2006), *Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)*
94. ASTM D3230 – 10, *Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)*
95. OP46-85, *Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts*
96. ASTM D4006 – 07, *Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation*
97. ASTM D4007 – 08, *Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)*
98. ASTM D97 – 09, *Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products*
99. ASTM D445 - 11a, *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*
100. ASTM D3279 – 07, *Standard Test Method for n-Heptane Insolubles*
101. J. Diaz, E. Flores, A. Lopez, J. Hernández, A. Estrada, L. Veronica, F. Vazquez, *Differential scanning calorimetry characterization of water-in-oil emulsions from Mexican crude oils*, *J Therm Anal Calorim*, **2010** 102, 899–906
102. D. Clause, F. Gomez, C. Dalmazzone and C. Noik. 2005. A Method for the Characterization of Emulsions, Thermogravimetry: Application to Water –in-Crude Oil Emulsion, *J. Colloid Interf. Sci.*, 287, 694 – 703, **2005**
103. C. S. H. Dalmazzone, D. Clause. *Microcalorimetry*, en: J. Sjöblom (Edit.), *"Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology"*, Marcel Dekker, New York 327 – 346, **2000**
104. J. F. Rabek. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, **1980**
105. Cendejas G, *Síntesis y caracterización de poliéteres bifuncionalizados con aplicaciones desemulsificantes y desalantes en crudo pesado*, Tesis doctoral, IMP, México, **2008**
106. P. W. Atkins, *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, México, pp. 163 – 165, **1983**.
107. H. R. Pruppacher and J. D. Klett. *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 2nd Edition, Kluwer, Dordrecht, **1997**
108. A. W. Adamson., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, New York pp. 2 - 8 **1978**
109. [http://es.wikipedia.org/wiki/Entrop%C3%ADa\\_\(termodin%C3%A1mica\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Entrop%C3%ADa_(termodin%C3%A1mica))
110. J. R. Avendano-Gómez, J. L. Grossiord and D. Clause. Study of Mass Transfer in Oil – Water Multiple Emulsions by Differential Scanning Calorimetry, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2909, 533 – 545, **2005**
111. Billouard C, Carlotti S, Desbois P, Deffieux A., *"Controlled High-Speed Anionic Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Alkali Metal Alkoxide/Trialkylaluminum Systems*, *Macromolecules*, **2004**, 37, 4038-4043.
112. Castro S. L. V., Vázquez M. F. S, *"Fractionation and Characterization of Mexican Crude Oils"*, *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 1603–1609
113. Lozada-Cassou M, *The force Between two planar electrical double layer*, *J. chem. Phys.* **1984**, 80, 3344
114. D. Henderson and Lozada-Cassou M, *A simple theory for the between spheres immersed in a fluid*, *J. Colloid and interface Sci.*, **1986**, 114, 180

## Apéndice

Tabla 0.0 • Sustancias empleadas

| Producto químico   | Formula estructural   | Función                         | Proveedor       | Datos Adicionales   |
|--|---|---------------------------------|-----------------|---|
| ÓXIDO DE ETILENO (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)           |    | Monómero                        | Polioles        | Estado gaseoso,<br>Explosivo,   |
| ÓXIDO DE PROPILENO (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)         |    | Monómero                        | Sigma Aldrich   | MM: 58 g/mol<br>Estado: líquido<br>$\rho_{20^\circ\text{C}} = 0.83 \text{ g/cm}^3$<br>Pureza = 99 % ( $\pm$ ) –<br>metiloxirano<br>Peb: 34 °C |
| HIDROXIDO DE POTASIO (KOH)                                   | KOH   | Iniciador                       | Fermond         | MM: 56 g/mol<br>Estado: sólido<br>Pureza: 99%, anhidro  |
| ETILENGLICOL (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) |    | Iniciador y refrigerante        | Sigma Aldrich   | MM: 62 g/mol<br>Pureza: 99%<br>Estado: líquido  |
| METANOL (CH <sub>3</sub> OH)                                 |    | Solvente                        | Sigma Aldrich   | MM: 32 g/mol  |
| ETANOL (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)                  |   | Solvente                        | Sigma Aldrich   | MM: 46 g/mol  |
| BENCENO (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )                     |  | Solvente                        | Sigma Aldrich   | MM: 72 g/mol<br>Pureza: 99%, seco   |
| HEXANO (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )                     |  | Solvente                        | Sigma Aldrich   | MM: 86.3 g/mol<br>Estado: líquido   |
| NITROGENO GASEOSO (N <sub>2</sub> )                          | N <sub>2</sub>  | Purificador del sistema         | Infra           | MM: 14 g/mol<br>Peb: -196 °C  |
| NITROGENO LIQUIDO (N <sub>2</sub> )                          | N <sub>2</sub>  | Equipo de caracterización (DSC) | Praxair         | MM: 14 g/mol<br>Peb: -196 °C  |
| ACIDO FOSFORICO (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )            | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | Finalizador de las reacciones   | Hycel de México | MM: 64 g/mol<br>Pureza: 97%   |
| CLORURO DE METILENO (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )       |  | Purificador del producto        | Reasol          | MM: 84.93 g/mol<br>Estado: líquido  |
| AGUA BIDESTILADA (H <sub>2</sub> O)                          | H <sub>2</sub> O  | Purificador y solvente          | Hidropura       | MM: 18 g/mol  |
| TETRAHIDROFURANO ANHIDRO (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)   |  | Equipo de caracterización       | Mallinckrodt    | MM: 72.1 g/mol<br>Estado: líquido<br>Pureza: 99.8%, anhidro   |
| CLORURO DE TOSILO  |  | Reactivo de funcionalización    | Sigma Aldrich   | MM: 190.6 g/mol   |
| N-METIL PIPERAZINA   |  | Reactivo de funcionalización    | Sigma Aldrich   | MM: 100 g/mol   |
| MORFOLINA  |  | Reactivo de funcionalización    | Sigma Aldrich   | MM: 73 g/mol  |
| ANHIDRIDO SUCCINICO  |  | Reactivo de funcionalización    | Sigma Aldrich   | MM: 100 g/mol   |

|                    |   |                              |               |   |
|--------------------|---|------------------------------|---------------|---|
| ANHIDRIDO FTALICO  |    | Reactivo de funcionalización | Sigma Aldrich | MM: 148 g/mol   |
| FENIL SUCCINICO    |    | Reactivo de funcionalización | Sigma Aldrich | MM: 176 g/mol   |
| 1-BROMO HEXANO     |    | Reactivo para líquido iónico | Sigma Aldrich | MM: 165 g/mol   |
| 1-BROMO OCTANO     |    | Reactivo para líquido iónico | Sigma Aldrich | MM: 193.1 g/mol   |
| TRIBUTILAMINA      |    | Reactivo para líquido iónico | Sigma Aldrich | MM: 185.3 g/mol   |
| DIETILAMINA        |    | Reactivo para líquido iónico | Sigma Aldrich | MM: 73.1 g/mol<br>ρ <sub>20°C</sub> = 0.71 g/cm <sup>3</sup><br>Peb: 55.5 °C<br>Estado: líquido inc |
| TRIPENTILAMINA     |    | Reactivo para líquido iónico | Sigma Aldrich | MM: 227.4 g/mol   |
| TRIEILAMINA        |    | Reactivo para líquido iónico | Sigma Aldrich | MM: 101.2 g/mol<br>Estado: líquido<br>ρ <sub>20°C</sub> = 0.726 g/cm <sup>3</sup><br>Peb: 89.75 °C  |
| TRIHEXILAMINA      |    | Reactivo para líquido iónico | Sigma Aldrich | MM: 269.5 g/mol   |
| SULFATO DE DIETILO |   | Reactivo para líquido iónico | Sigma Aldrich | MM: 154.2 g/mol   |
| ÁCIDO GLUTAMICO    |  | Reactivo para líquido iónico | Sigma Aldrich | MM: 147.1 g/mol<br>Pf: 199 °C<br>Pureza: 99 - 101%  |



## ACCESORIOS

El material de laboratorio de uso genérico, está al alcance de los que laboran en él, éste material procede de diversos proveedores.

- Vasos de precipitado de 1000 ml, 500 ml, 250 ml, 100 ml, 50 ml
- Matraz erlemeyer de 1000 ml, 500 ml, 300 ml, 100 ml
- Probetas de 500 ml, 100 ml, 50 ml, 10 ml
- Embudos de separación 500 ml, 300 ml
- Embudos de talle largo, diversos tamaños
- Embudos *Buchner*
- Matraz balón de 1000 ml, 500 ml, 300 ml, 100 ml, 50 ml
- Vidrio reloj
- Parrilla eléctrica
- Agitadores de vidrio y magnéticos
- Termómetros
- Material de limpieza
- Accesorios de seguridad personal
- Envases de vidrio y plástico
- Espátulas
- Soportes universales
- Aros metálicos
- Pinzas de tres dedos
- Nueces
- Conexiones respectivas
- Condensadores
- Trampas *Dean Stark*
- Tapones de corcho y vidrio
- Papel filtro
- Kitasatos
- Manguera de latex
- Desviación para canilla
- Pipetas
- Buretas
- Pisetas
- Perillas de tres pasos
- Cilindro para nitrógeno (gas)
- Termo para nitrógeno (líquido)
- Cilindro para óxido de Etileno
- Compresor
- Extractor de campana
- Tubing y cool-tube
- Manómetros para los cilindros
- Balanza analítica
- Potenciómetro
- Viscosímetro *Ubbelohde*
- Centrifuga (pruebas de botella)
- Tubos para centrifuga
- Botellas oblongas con inserto
- Agitador ultrasónico
- Estufa
- Rotavapor
- Baño térmico
- Jeringas

## EQUIPO DE REACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN

- Reactor de vidrio fabricado en el Instituto Mexicano del Petróleo, dos litros de capacidad, con aditamentos, equipo de calentamiento, enfriamiento, agitación y conexiones a línea de nitrógeno.
- Equipo Espectrofotométrico Infrarrojo (IRTF) *Brucker® Tensor 27*, trabaja en el rango de infrarrojo medio de 4200 a 370  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución estándar de 1  $\text{cm}^{-1}$ , el software empleado para convertir y analizar datos fue *Nicolet®*.
- Equipo Espectrofotométrico Infrarrojo (IRTF) *Nicolet Mod. Nexus 470 FT-IR*, que trabaja en el rango de infrarrojo medio de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución estándar de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Se realizaron 32 barridos. Se usó el software *Nicole®t* para convertir y analizar los datos.
- Espectrómetro Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  *JOEL® Eclipse 300 MHz*, los desplazamientos químicos están indicados en comparación al tetrametilsilano como referencia.
- Cromatógrafo *Agilent® series 1100* que utiliza una columna de *Plgel* a 5mm, utilizando tetrahidrofurano como eluyente, con un flujo de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a 30°C y empleando un detector de arreglo de diodos e índice de refracción.
- Calorímetro *DSC-60 de Shimadzu®*, con contenedores de aluminio, utilizando nitrógeno líquido para atmósfera controlada.
- Analizador Termogravimétrico *TGA-7 de Perkin ELmer Co.®* utilizando atmósfera inerte de nitrógeno.
- Baño ultrasónico *Cole Parmer* modelo 8891
- Reactor *Parr®* de dos litros de capacidad con controles digitales de velocidad de agitación (todas las reacciones fueron agitadas a 70 rpm), presión y temperatura.
- Reactor de microondas *CEM Model 908005 Discovery*