

MÉTODO DE USO DE DIÉSTERES DE POLIOL AROMÁTICOS DE ALTO PESO MOLECULAR COMO DESEMULSIONANTES PARA EL TRATAMIENTO DE PETRÓLEO CRUDO

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere generalmente al uso de desemulsionantes para el tratamiento de petróleo crudo. Más específicamente, esta invención se refiere a un método de tratamiento para petróleo crudo que utiliza un desemulsionante de poliéster de poliol aromático, donde se sintetiza el poliéster de poliol aromático haciendo reaccionar polioles de alto peso molecular y bajo índice de hidroxilo con una fuente de ácido que se solubiliza en el poliol sin sublimación o degradación durante el proceso de reacción.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los desemulsionantes, o rompedores de emulsión, son una clase de productos químicos utilizados para separar las emulsiones, como el agua en aceite. Los desemulsionantes se usan comúnmente en el procesamiento de petróleo crudo, que generalmente se produce junto con cantidades significativas de agua salina. Esta agua (y sal) debe eliminarse del petróleo crudo antes de la refinación. Si no se elimina la mayor parte del agua y la sal, pueden ocurrir problemas de corrosión importantes en el proceso de refinación.

En aplicaciones de petróleo crudo, los desemulsionantes se agregan a la emulsión de aceite/agua y migran a la interfaz de aceite/agua, donde rompen o debilitan la película rígida y mejoran la fusión de las gotas de agua. La ruptura óptima de la emulsión con un desemulsionante requiere un producto químico seleccionado adecuadamente para la emulsión dada, una cantidad adecuada de ese producto químico, una mezcla adecuada del producto químico en la emulsión y un tiempo de retención suficiente en los separadores para depositar las gotas de agua. Los pasos adicionales pueden incluir la adición de calor, redes eléctricas y/o coalescentes para facilitar o resolver completamente la emulsión.

Los métodos de desemulsificación son conocidos en la técnica. Por ejemplo, WO 2006068702 A2 describe un método de tratamiento de petróleo crudo que utiliza desemulsionantes sintetizados por la policondensación de glicoles de poli (tetrahidrofurano) y polialquileno usando ácido adípico y p-toluenosulfónico como

catalizador. La reacción se purgó continuamente con nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 170 °C. El rendimiento de desemulsificación se evaluó mediante pruebas de botella que mostraron un rendimiento superior en comparación con los productos comerciales existentes. En un ejemplo, se descubrió que las muestras del desemulsionante novedoso de poliéster de poliol aromático tenían valores de emulsión residual de molienda de ladrón entre 1.9-4.0 y valores de agua libre de 5.0-36.0. También se encontró que las muestras tenían un valor de caída de agua de 40 ml durante un período de 60 minutos.

Por separado, la síntesis de ciertos poliésteres de poliol aromáticos es conocida en la técnica. La Solicitud de Patente Publicada de EE. UU. N.º 2004/0059011A1 y la Patente de EE. UU. N.º 5,360,900 describen un método para sintetizar un poliol de poliéster aromático a través de un precursor de poliol que se divide en 2 etapas. En el primer paso, los componentes se calientan a una temperatura de alrededor de 190 °C. Entonces se detiene el calentamiento, en cuyo punto se observa una cantidad mínima de purga de agua. En el segundo paso, se aplica un vacío durante 2 a 5 horas para eliminar todo el agua residual del sistema, lo que a su vez aumenta la conversión de la reacción. Finalmente, se agrega un catalizador a la reacción para evitar la hidrólisis.

US2013/0184366 A1 describe un método alternativo para sintetizar polioles de poliéster aromático sin la necesidad de un vacío utilizando un flujo continuo de nitrógeno. El baño de nitrógeno elimina los subproductos destilables de la mezcla, sin embargo, también puede provocar la pérdida de dioles de bajo peso molecular como MEG y DEG. La velocidad de conversión se controla durante la reacción principalmente mediante el muestreo de los productos de reacción y la medición del índice de acidez. Los grupos ácidos se consumen continuamente durante la reacción generando grupos éster, y se buscan bajos niveles de acidez para mejorar la estabilidad del producto sintetizado durante períodos más largos.

Si bien los métodos para tratar el petróleo crudo con desemulsionantes se describen en la técnica, sigue existiendo la necesidad de un método para tratar el petróleo crudo con desemulsionantes que sea de bajo costo, ofrezca un rendimiento superior de caída de agua y minimice la emulsión residual (o no resuelta), en comparación con desemulsionantes conocidos.

COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención describe el tratamiento novedoso del petróleo crudo con desemulsionantes de poliéster de poliol aromático. Los desemulsionantes de poliéster de poliol aromático son de bajo costo, exhiben un rendimiento de caída de agua superior y minimizan las emulsiones residuales (o no resueltas) sobre los desemulsionantes convencionales.

Una característica clave del método de la invención es el descubrimiento de que los desemulsionantes de poliéster de poliol aromático sintetizados muestran un rendimiento mejorado de desemulsificación de petróleo crudo en comparación con los poliglicoles crudos a partir de los cuales se sintetizaron. Por ejemplo, se determinó que las concentraciones de 300 ppm y 400 ppm del desemulsionante reivindicado tienen valores de emulsión residual de molienda de ladrón de aproximadamente 0 y valores de agua libre de 6 y 4, respectivamente, que son superiores a los métodos conocidos en el estado de la técnica. Además, también se encontró que las muestras tenían un valor de caída de agua de 50 ml durante un período de 60 minutos, que también es superior a los métodos conocidos en el estado de la técnica.

Además, a diferencia de los métodos conocidos en el estado de la técnica, se descubrió que se podía sintetizar un desemulsionante de poliéster de poliol aromático haciendo reaccionar un poliol de alto peso molecular y bajo índice de hidroxilo (tal como la familia de desemulsionantes DENTROL™) con un diácido aromático adecuado que puede solubilizarse en el poliol, de modo que se produjera una sublimación o degradación mínima o nula durante el proceso de reacción. Estos resultados se observaron incluso cuando la reacción se realizó a altas temperaturas.

Un método preferido para sintetizar el desemulsionante de la invención implica hacer reaccionar moles en exceso de poliglicol en relación con diácido aromático, lo más preferiblemente 5 moles de poliglicol a 1 mol de diácido aromático. Los componentes ácidos preferidos son ácidos carboxílicos y anhídridos carboxílicos, que incluyen anhídrido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico, siendo el más preferido el ácido isoftálico. También se pueden utilizar catalizadores de base metálica, preferiblemente catalizadores tales como acetilacetatos de titanio, nombre comercial Tyzor AA 105 y ácido butilestanoico, nombre comercial FASCAT 9100.

La cinética de la reacción descrita se evalúa tomando muestras del entorno de reacción y midiendo la acidez mediante valoración a lo largo del tiempo. A medida que

avanza la reacción, los grupos ácidos reaccionan con hidroxilos y generan enlaces éster. A medida que se consumen los grupos ácidos, la reacción avanza y la acidez disminuye a una velocidad exponencial.

El método de la invención da como resultado la desemulsificación del petróleo crudo a través de un desemulsionante de poliéster de poliol aromático que combina las características de un polímero alcoxilado con aromaticidad, ramificación y distribución de alto peso molecular, lo que da como resultado un rendimiento superior de la caída de agua y minimiza la emulsión residual (o no resuelta) en comparación con desemulsionantes conocidos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 representa una reacción de síntesis para un desemulsionante novedoso descrito.

La Figura 2 representa un aparato para la producción de un desemulsionante novedoso descrito.

La Figura 3 es un cuadro que representa las caídas de agua a lo largo del tiempo de un desemulsionante novedoso descrito en comparación con el desemulsionante DENTROL 1040.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

La invención es un método para el tratamiento de petróleo crudo que utiliza desemulsionantes de poliéster de poliol aromático que demuestran un rendimiento superior de caída de agua y minimizan la emulsión residual (o no resuelta) en comparación con los polioles regulares. Los desemulsionantes de poliéster de poliol aromático se sintetizan haciendo reaccionar un poliol de alto peso molecular y bajo índice de hidroxilo con un diácido aromático. La reacción de síntesis también puede incorporar un catalizador. En particular, el diácido aromático puede solubilizarse en el poliol sin sublimación o degradación durante el proceso de reacción, incluso cuando la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas (por ejemplo, entre 200 °C y 270 °C). Como tal, el rendimiento del desemulsionante de la reacción es preferiblemente mayor que 80 %, más preferiblemente mayor que 90 % y lo más preferiblemente mayor que 95 %.

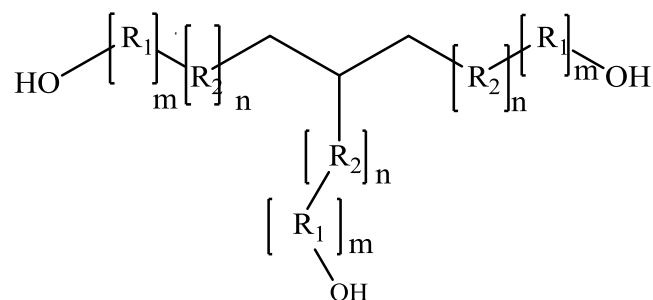
Poliol

El primer componente de la reacción, los poliols, son polímeros con múltiples grupos funcionales hidroxilo disponibles para reacciones orgánicas. Los poliols monoméricos como la glicerina, el pentaeritritol, el etilenglicol y la sacarosa a menudo sirven como punto de partida para los poliols poliméricos. Muchas veces estos materiales reaccionan con óxido de propileno u óxido de etileno para producir poliols poliméricos.

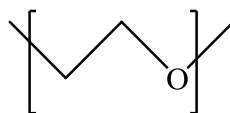
Los poliols poliméricos son generalmente poliéteres o poliésteres. Los poliols de poliéter se fabrican haciendo reaccionar epóxidos como óxido de etileno u óxido de propileno con un iniciador multifuncional en presencia de un catalizador, a menudo una base fuerte como el hidróxido de potasio, o un catalizador de cianuro de doble metal como el complejo de hexacianocobaltato-t-butanol de zinc. Por el contrario, los poliésteres se forman mediante la polimerización por condensación o crecimiento por etapas de dioles y ácidos dicarboxílicos (o sus derivados), por ejemplo, dietilenglicol que reacciona con ácido ftálico.

Una subclase de poliéteres se conoce como poliglicoles. Los poliglicoles son poliéter dioles e incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(éter de tetrametilen) glicol y polialquilenglicoles. De estos, los polialquilenglicoles (PAG) son poliols preferidos para la invención reivindicada, ya que son económicos y tienen múltiples grupos funcionales para promover la reticulación. Los PAG se sintetizan típicamente haciendo reaccionar un iniciador tal como glicerol, monopropilenglicol y monoetilenglicol u otros glicoles que tienen la fórmula genérica $R(OH)_2$, con óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO). También se puede incorporar óxido de butileno, así como un catalizador.

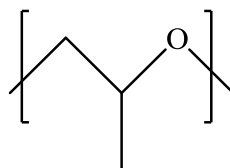
A continuación se muestra un ejemplo de estructura química de un PAG:



en donde R_1 es un grupo de óxido de etileno (EO) que tiene la fórmula química:



R_2 es un grupo de óxido de propileno (PO) que tiene la fórmula química:



m es la cantidad de EO, y n es la cantidad de PO. Como se muestra arriba, el PAG de ejemplo tiene tres grupos funcionales.

Dado que la cantidad de EO y PO en una reacción de síntesis de PAG puede variar, la estructura del producto de PAG sintetizado también varía. Las variantes comunes de PAG incluyen homopolímeros de EO, homopolímeros de PO, copolímeros de bloque de EO/PO y copolímeros de bloque inverso de EO/PO. Los PAG también pueden ser lineales o ramificados. La ramificación se puede generar usando poliglicoles iniciados por sorbitoles, sacarosa y otros iniciadores con alta funcionalidad hidroxilo. Dadas estas estructuras variables, los PAG pueden diseñarse para una amplia gama de pesos moleculares, viscosidades y prestaciones funcionales.

Para la invención descrita, el % en peso preferido de EO está entre el 5 % en peso y el 100 % en peso de los grupos funcionales, con el correspondiente % en peso de PO entre el 95 % en peso y el 0 % en peso de los grupos funcionales. Más preferiblemente, el % en peso preferido de EO está entre el 10 % en peso y el 90 % en peso de los grupos funcionales, con el correspondiente % en peso de PO entre el 90 % en peso y el 10 % en peso de los grupos funcionales. Finalmente, el % en peso preferido de EO está lo más preferiblemente entre el 20 % en peso y el 80 % en peso

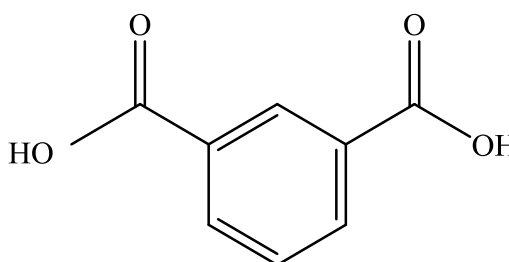
de los grupos funcionales, con un correspondiente % en peso de PO entre el 80 % en peso y el 20 % en peso de los grupos funcionales. El peso molecular de PAG debe variar de 200 g/mol a 10,000 g/mol, preferiblemente alrededor de 1,000 g/mol a 5,000 g/mol, y lo más preferiblemente 1,500 g/mol a 2,500 g/mol.

Además de PAG, otros polioles poliméricos que dan como resultado un poliéter que tiene 2, 3 o más grupos funcionales también se pueden utilizar para sintetizar el desemulsionante novedoso descrito.

Diácido aromático

Los diácidos aromáticos comprenden dos grupos funcionales ácidos, así como al menos un hidrocarburo aromático. Se determinó que los diácidos aromáticos adecuados para la invención reivindicada deberían contener al menos 2 grupos de ácido carboxílico o anhídrido de ácido orgánico unidos a al menos un anillo de benceno. Además, se prefieren los ácidos carboxílicos aromáticos con una funcionalidad superior o igual a 3 grupos funcionales.

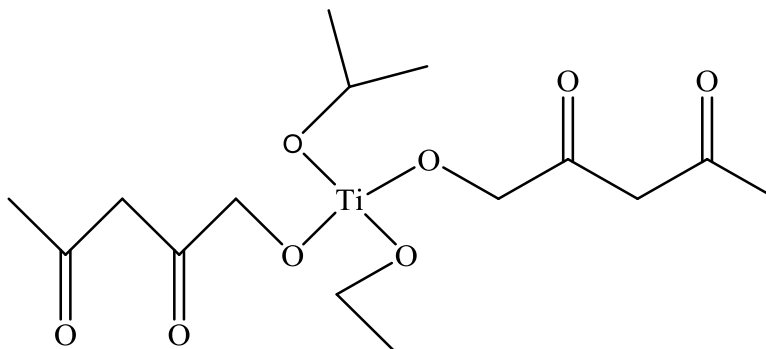
Una clase de diácidos que cumple estos requisitos se conoce como ácidos dicarboxílicos aromáticos. Los miembros de esta clase incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difénico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. De estos, el ácido isoftálico es el diácido aromático preferido para la invención descrita, ya que muestra una solubilidad superior con polialquilenglicol y una cinética más rápida para la esterificación. La estructura química del ácido isoftálico es la siguiente:



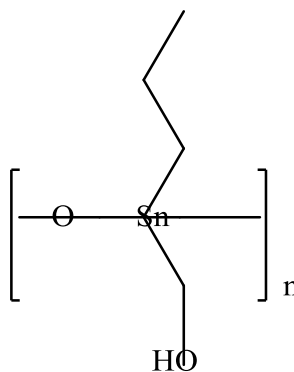
Catalizador

Como se discutió anteriormente, la invención descrita también puede incluir un catalizador. Los catalizadores aceleran la velocidad de reacción de la reacción química al alterar el mecanismo de reacción. Típicamente, el catalizador es regenerable y/o no se ve afectado por la reacción. Se determinó que los catalizadores con base metálica son los más efectivos en la invención descrita, preferiblemente acetilacetatonatos de titanio, nombre comercial Tyzor® AA 105 y ácido butilestanoico, nombre comercial

FASCAT® 9100, y lo más preferiblemente FASCAT® 9100. Tyzor® AA 105 tiene la siguiente estructura química:



Mientras que la estructura química de FASCAT® 9100 es la siguiente:



Síntesis desemulsionante

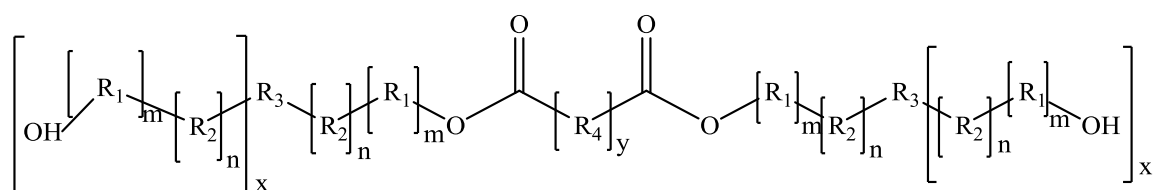
Los desemulsionantes se sintetizan típicamente a partir de la reacción de resinas de fenol-formaldehído catalizadas por ácido, resinas de fenol-formaldehído catalizadas por bases, resinas epoxídicas, polietileniminas, poliaminas, di-epóxidos, polioles y/o dendrímeros. Los desemulsionantes se formulan típicamente con cadenas poliméricas de óxidos de etileno y óxidos de polipropileno de alcohol, fenoles etoxilados, alcoholes y aminas etoxilados, resinas etoxiladas, nonilfenoles etoxilados, alcoholes polihídricos y sales de ácido sulfónico. En particular, la adición de óxido de etileno aumenta la solubilidad en agua, mientras que la adición de óxido de propileno disminuye la solubilidad en agua.

Los factores que afectan el rendimiento del desemulsionante en el petróleo crudo incluyen la temperatura, el pH/acidez, el tipo de petróleo crudo que se desemulsiona, la composición de la salmuera/agua salada y el tamaño y distribución de las gotas. Un aumento en la temperatura da como resultado una disminución en la estabilidad de la emulsión y, por lo tanto, se requiere una dosis menor de

desemulsionante. El pH también afecta el rendimiento del desemulsionante. En general, el pH básico promueve las emulsiones de aceite en agua y el pH ácido produce emulsiones de agua en aceite. El pH alto, por lo tanto, ayuda a desestabilizar las emulsiones de agua en aceite.

Un ejemplo del esquema de reacción reivindicado entre un PAG y ácido isoftálico se representa en la Figura 1, en donde R_1 es EO, R_2 es PO, m es la cantidad de EO y n es la cantidad de PO. Una relación estequiométrica preferida de esta reacción es de 2 moles de polialquilenglicol a 1 mol de ácido isoftálico. Sin embargo, la relación más preferida para optimizar la solubilización del ácido isoftálico con polialquilenglicol es de 5 moles de polialquilenglicol a 1 mol de ácido isoftálico. Dependiendo de la composición del precursor de PAG, el desemulsionante resultante puede tener bloques EO/PO que comprenden homopolímeros de EO, homopolímeros de PO, copolímeros de bloque de EO/PO y copolímeros de bloque inverso de EO/PO, o una mezcla de tipos de bloques. Los bloques EO/PO del desemulsionante también pueden ser lineales o ramificados, y preferiblemente están ramificados. El peso molecular del desemulsionante sintetizado oscila entre aproximadamente 200 g/mol y aproximadamente 100,000 g/mol.

Además, y como se analizó anteriormente, los reactivos para la reacción de poliéster de polirol aromático pueden ser polioles poliméricos distintos de PAG y diácidos aromáticos distintos de ácido isoftálico. La fórmula química genérica para un desemulsionante de poliéster de polirol aromático sintetizado a partir de esta reacción es la siguiente:



en donde R_1 es EO, PO o mezclas de estos; R_2 es PO, EO, o mezclas de estos; R_3 es un polirol con grupos funcionales $(x+1)$; R_4 es un hidrocarburo aromático; $m \geq 1$; $n \geq 0$; $x \geq 0$; e $y \geq 1$.

El sistema de reacción para generar los desemulsionantes de poliéster de polirol aromático de ejemplo se representa en la Figura 2. En el primer paso, el ácido isoftálico y el PAG se cargan juntos en el reactor 5 y se calientan hasta aproximadamente 100 °C-150 °C, preferiblemente aproximadamente 120 °C. La

temperatura en el reactor 5 es controlada por el controlador de temperatura 11. Además, se puede usar un controlador de sobret temperatura 16 para proporcionar redundancia en caso de que falle el controlador de temperatura 11. Mientras se calienta, el ácido isoftálico y el PAG se agitan en el reactor 5 mediante el mezclador 4. Una vez que se alcanza la temperatura deseada en el reactor 5, el catalizador (preferiblemente Tyzor® AA105 o FASCAT® 9100) se agrega al reactor 5 y la agitación por el mezclador 4 continúa. La concentración del catalizador es preferiblemente de aproximadamente 0.01 % en peso a 0.1 % en peso de la mezcla inicial de ácido isoftálico y PAG, y más preferiblemente 0.03 % en peso.

Después de que se completa la adición del catalizador, la mezcla se mantiene a aproximadamente 100 °C-150 °C, preferiblemente aproximadamente 120 °C, y se agita durante aproximadamente 45-75 minutos, preferiblemente aproximadamente 60 minutos, para permitir una adecuada miscibilidad de los componentes. Una vez completada, la temperatura en el reactor 5 se eleva a aproximadamente 200 °C-235 °C, preferiblemente aproximadamente 235 °C. El progreso de la reacción se controla a través de la medición del índice de acidez mediante un autotitador. La reacción se considera completa cuando la conversión del reactivo limitante, es decir, el diácido aromático, es superior a aproximadamente 90 %, preferiblemente superior a aproximadamente 95 %, lo que resulta en una reducción del índice de acidez (mg KOH/g) de más de aproximadamente 89 %, preferiblemente más que aproximadamente 94 %.

Durante el proceso de reacción, el agua expulsada se purga del sistema a través del gas nitrógeno suministrado desde la fuente de nitrógeno 17, que fluye por encima del reactor 5 y la fuente de nitrógeno 18 que se burbujea en el reactor 5, siendo controlado el flujo de nitrógeno por el regulador de presión 1. El nitrógeno gastado se transfiere luego al condensador 13, que se enfría a través del enfriador 12, y el agua y/o contaminantes expulsados se recogen en el recipiente colector de purga 14. El flujo continuo de nitrógeno se confirma mediante el monitoreo del burbujeador 15 de N₂.

Método de uso

Una vez completada la reacción, el desemulsionante puede utilizarse como un rompedor de emulsión de petróleo crudo. En una modalidad del método reivindicado, el petróleo crudo se extrae de un pozo y se transporta a una planta de deshidratación. Dependiendo del método de extracción (por ejemplo, inyección de agua), el petróleo

crudo puede mezclarse con agua salina. Alternativamente, el petróleo crudo puede contener agua de forma natural. En cualquier caso, es necesario que se elimine el agua del petróleo crudo antes de que pueda producirse un procesamiento adicional.

A medida que el petróleo crudo progresa a través de la planta de deshidratación, se expone a un desemulsionante de poliéster de poliol aromático, preferiblemente en solución y preferiblemente a una temperatura elevada. El desemulsionante se usa en cantidades de 0.0001 % a 5 % (1 - 50,000 ppm), preferiblemente de 0.0005 % a 2 % (5 - 20,000 ppm), más preferiblemente de 0.0008 % a 1 % (8 - 10,000 ppm) y lo más preferiblemente de 0.001 al 0.1 % en peso del polímero (10 - 1000 ppm) en relación con la fracción de aceite de la emulsión utilizada. Una vez que se completa la desemulsificación, el aceite seco separado se retira de la planta de deshidratación y se puede transportar para un mayor refinado.

La eficacia del desemulsionante puede determinarse exponiendo muestras de petróleo crudo a desemulsionantes en cámaras de reacción tales como vasos de desemulsificación. Después de aproximadamente 60 minutos, el petróleo crudo tratado se habrá separado en una capa de agua inferior, una capa de emulsión media (es decir, la interfaz de aceite/agua) y una capa de aceite superior. Se extrae una muestra de la capa de emulsión (conocida como "corte de ladrón"), se coloca en un tubo de centrífuga (preferiblemente un tubo de centrífuga cónico aprobado por ASTM) y se trata con un disolvente de partida como el queroseno. Después de agitar el tubo para distribuir uniformemente el disolvente de partida, el tubo se centrifuga durante aproximadamente 10 minutos. Una vez que finaliza la centrifugación, el agua separada se elimina y se mide (en lo sucesivo, "agua libre", "W" o "Agua 1"). Una vez que esto se completa, se agregan gotas de eliminación (Tetrolite F46) a la emulsión restante y la emulsión se centrifuga por segunda vez. Después de que se completa la segunda centrifugación, se elimina un segundo volumen de agua separado (en adelante "Agua 2").

Usando las mediciones "Agua 1" y "Agua 2", el sedimento base (B.S.), es decir, la emulsión no resuelta, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{B.S.} = (\text{Agua 2} - \text{Agua 1}) \times 2$$

Además del "corte de ladrón", la eficacia del desemulsionante también se puede medir obteniendo un "corte de compuesto" que se puede obtener tratando nuevamente el petróleo crudo con el desemulsionante durante 60 minutos, y luego

eliminando manualmente todo el agua separada del vaso de desemulsificación. Luego se extrae una muestra del petróleo crudo y se centrifuga de acuerdo con el mismo procedimiento que el corte de ladrón, y se obtienen mediciones de B.S. y W.

Se determinó a partir de la medición del petróleo crudo tratado por el desemulsionante reivindicado que el desemulsionante reivindicado ofrece un rendimiento superior de caída de agua y minimiza la emulsión residual (o no resuelta).

Ejemplos de trabajo

Los siguientes ejemplos ilustran varios atributos representativos de la invención, pero de ninguna manera deben interpretarse como limitantes.

Se preparó un poliéster de poliol aromático de alto peso molecular usando 875.12 gramos de un copolímero de polialquilenglicol EO/PO, con un 40 % de EO en peso en composición (nombre comercial DENTROL™ 1040), 11.64 gramos de ácido isoftálico y 0.27 gramos de Tyzor® AA. 105. El ácido y el polialquilenglicol se mezclaron juntos a temperatura ambiente y el burbujeo de N₂ se llevó a cabo con el fin de eliminar todo el aire del matraz de reacción. La temperatura se aumentó a 120 °C y el catalizador se añadió usando un embudo al reactor. El flujo de N₂ se incrementó después de la adición de catalizador para evitar la oxidación adicional. Después de 30 minutos de homogeneización, la temperatura se ajustó a 235 °C. Se pudo observar algo de agua en el condensador cuando la temperatura alcanzó el nivel deseado. Se recogieron muestras de 5 ml a cada hora cuando la temperatura se estabilizó a 235 °C. Después de enfriar las muestras, la medición del índice de acidez se realizó de acuerdo con DOWM 100387-TE95A. Se deseaba obtener una reducción de la acidez inicial de alrededor del 95 % para lograr la conversión deseada.

La reacción se controló mediante la valoración del índice de acidez. Los resultados observados se detallan en la Tabla I a continuación.

TABLA I

Muestra	Tiempo de reacción (minutos)	Temperatura del reactor (°C)	Número de ácido (KOH mg/g)
1	60	197	7.58
2	120	231	6.57
3	980	231	0.66
4	1055	231	0.52
5	1130	231	0.44
6	1205	231	0.39
7	1300	231	0.28

La acidez se redujo en un 96.3 %, lo que indica una conversión óptima de ácido isoftálico, el reactivo limitante.

Se realizó una caracterización final del material producido utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC) con detector ultravioleta (UV), índice de refracción (RI) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). La distribución del peso molecular mostró 3 picos formados. El primer y más alto pico de peso molecular mostró una composición del 5.3 % del producto final con Mn igual a 15334 Da y Mw igual a 15830 Da. Se determinó que el segundo pico era el 23.6 % de la composición final con Mn igual a 9092 Da y Mw 9284 Da. El último pico de bajo peso molecular fue el poliglicol sin reaccionar, con 71.1 % de la composición final con Mn igual a 3767 Da y Mw igual a 4314 Da. Como el poliglicol estaba en exceso en este sistema, dio como resultado un sistema con 30 % de poliéster de polioliol y 70 % de poliglicol sin reaccionar en la mezcla final. La inclusión de ácido isoftálico en la cadena principal polimérica fue identificable usando absorción UV a 240 nm.

La eficacia del poliéster de polioliol aromático se determinó midiendo la separación del agua de la emulsión de petróleo crudo en función del tiempo, así como el drenaje del aceite. Para eso, 100 ml de la emulsión de petróleo crudo se llenaron en vasos de desemulsificación (botellas de vidrio graduadas cónicas). El contenido de agua de la emulsión fue del 50 %. En cada vaso se añadió una cantidad definida de desemulsionante con una micropipeta ligeramente debajo de la superficie de la emulsión de aceite. El desemulsionante se mezcló mediante agitación intensiva en la

emulsión. Posteriormente, los vasos de desemulsificación se colocaron en un baño a temperatura moderada de 80 °C y se observó la separación del agua.

Después de 60 minutos de ruptura de la emulsión, se tomaron muestras del aceite de la interfaz aceite/agua del vaso de desemulsificación (el corte de ladrón) y se determinó el contenido de agua de acuerdo con ASTM D 96. Primero, las muestras se diluyeron en queroseno y se centrifugaron durante 10 minutos usando tubos de centrífuga cónicos ASTM aprobados tubos de centrífuga cónicos aprobados por ASTM. Después de que se completara la centrifugación, se eliminó el volumen de agua separada y se midió el agua libre o "Agua 1". A continuación, se añadieron gotas de eliminación (Tetrolite F46) y las muestras se centrifugaron durante 10 minutos más, después de lo cual se eliminó el volumen de agua separado y se midió el "Agua 2".

El sedimento base (B.S.), se calculó de acuerdo con la ecuación:

$$B.S. = (Agua\ 2 - Agua\ 1) \times 2$$

Por separado, también se obtuvieron y centrifugaron muestras de aceite desemulsionado en las que el agua se drenó primero manualmente (el corte compuesto). De estas muestras también se obtuvieron valores de B.S. y W.

Se compararon las dosis de 100 ppm a 400 ppm del desemulsionante novedoso de poliéster de poliol aromático (en lo sucesivo denominado "DEMTROL 1040 Poliéster") con dosis iguales de desemulsionantes estándar (en este caso, DEMENTROL 1040). Se midieron las caídas de agua de los diversos desemulsionantes a lo largo del tiempo y se representan en la Tabla II y la Figura 3.

TABLA II

Muestra	Caída de agua @5 min.	Caída de agua @10 min.	Caída de agua @15 min.	Caída de agua @30 min.	Caída de agua @45 min.	Caída de agua @60 min.
Vacío	0	0	0	0	0	0
1040 - 100 ppm	0	0	0	0	0	1
1040 - 200 ppm	0	0	0	0	1	5
1040 - 300 ppm	0	0	0	5	11	15
1040 - 400 ppm	0	0	0	10	17	21
1040 poliéster - 100 ppm	0	0	0	0	0	0
1040 poliéster - 200 ppm	0	0	10	20	22	30
1040 poliéster - 300 ppm	0	10	30	40	48	50
1040 poliéster - 400 ppm	0	50	50	50	50	51

Además, se midieron los valores de emulsión residual (BS) y agua libre (W) para las moliendas de ladrón y de compuesto para los diversos desemulsionantes y se representan en la Tabla III.

TABLA III

	Molienda de ladrón		Molienda de compuesto	
	B.S.	W	B.S.	W
Vacío	70	0	70	0
1040 - 100 ppm	60	0.6	62	2.5
1040 - 200 ppm	54	0.4	62	4
1040 - 300 ppm	48	0.4	58	8
1040 - 400 ppm	42	0.4	38	12
1040 poliéster - 100 ppm	50.4	2.8	56	14
1040 poliéster - 200 ppm	28	1.6	18	20
1040 poliéster - 300 ppm	0	6	1	6
1040 poliéster - 400 ppm	0	4	1	4

Como muestran las tablas y figuras anteriores, el desemulsionante novedoso (es decir, el poliéster aromático de DENTROL™ 1040) mostró una caída de agua más rápida en todas las dosis evaluadas en comparación con el DENTROL™ 1040 convencional. Las concentraciones de 300 ppm y 400 ppm de los desemulsionantes novedosos tenían valores B.S. de aproximadamente cero, así como valores de agua libre de 6 y 4, respectivamente, los cuales son superiores a los desemulsionantes conocidos en la técnica. Además, también se encontró que las muestras tenían un valor de caída de agua de al menos 50 durante un período de 60 minutos, que también es superior a los métodos conocidos en la técnica.

Aunque la invención se ha descrito haciendo referencia a sus modalidades preferidas como se describe en la memoria descriptiva y los dibujos que anteceden, son posibles muchas más modalidades de la invención sin apartarse de la invención. Por lo tanto, el alcance de la invención debería estar limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.