



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**APLICACIÓN DE CATALIZADORES HOMOGÉNEOS PARA EL  
MEJORAMIENTO DEL CRUDO PESADO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA  
**ANA LIDIA ORTIZ MARTÍNEZ**

DIRECTOR: Dr. PERSI SCHACHT HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F.

2015



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.

# Dedicatorias

A dios: Por darme los recursos espirituales que forjaron mi carácter, determinación y fortalezas para continuar adelante ante la adversidad.

Con entera gratitud quiero dedicar este trabajo a mis padres Edmundo O. y Magdalena M., por los esfuerzos constantes que realizaron para que pudiera concluir mis estudios profesionales.

Gracias papá, por tus horas interminables de arduo trabajo, por estar conmigo en momentos difíciles, por marcarme límites en la vida, por enseñarme a trabajar por mis cometidos, por nunca dejarme caer en el conformismo, y porque nada hubiese podido lograr en la vida sin ti como guía.

Gracias mamá, por llenarme de sentimientos nobles, por el gran amor y devoción con la que me criaste, por aliviar mis tristezas, porque nadie me conoce mejor que tú, porque siempre me exhortas a alcanzar la excelencia, y por enseñarme que en la nobleza del alma aguarda la riqueza de un gran ser humano.

A mis hermanos: Edmundo y Liliana, gracias por la colección de aventuras e historias que enmarcan nuestra infancia y juventud, por forjar lazos de amor y eterna complicidad, y porque con su ejemplo me estimulan a culminar mis ideales.

A Eduardo, por tu infinita paciencia, por la vitalidad con la que me enseñas a vivir día a día, por la seguridad y firmeza que siempre le has dado a mi vida, por influir en mí para siempre dar un paso más del necesario.

A mi negrita †: “Para ti, una criatura bella sin vanidad, fuerte sin insolencia, valiente sin ferocidad que tuvo todas las virtudes del hombre y ninguno de sus defectos”.  
George Gordon Byron.

A todas mis personas amadas que no tuvieron el tiempo suficiente para continuar por el camino de la vida, el mérito también es de ustedes.

A toda la familia Chávez Fabián: Por el apoyo y afecto que siempre me han mostrado a través del tiempo, gracias por dejarme ser parte de su familia.

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por brindarme la oportunidad de continuar mis estudios profesionales en una institución de gran prestigio.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico que me fue otorgado para la realización de este proyecto de tesis.

Al Dr. Persi Schacht Hernández que con sus conocimientos, experiencia, paciencia y apoyo tanto profesional como personal ha logrado que pueda concluir este proyecto con éxito.

Al Técnico Ricardo Ramírez López por su amistad y por todas las facilidades brindadas en el uso de instalaciones y equipo para la realización de la parte experimental de esta tesis.

A los profesores:

- Dr. Esteban Minor Pérez
- M. en C. Ana Lilia Maldonado Arellano
- I.Q. Consuelo Matías Garduño
- I.Q. Juan Ángel Lugo Maldonado

Por su esmero, orientación, consejos y dedicación durante la revisión de esta tesis



• Miscelares .....	21
• ASP (Inyección de polímero-surfactante-álcali) .....	21
2.1.3.2.2 Miscibles .....	22
• Tapones .....	22
• Gas enriquecido .....	22
• Con vaporización .....	22
• CO <sub>2</sub> miscible .....	22
• N <sub>2</sub> miscible .....	23
• Alcohol .....	23
2.1.3.2.3 Gas Inmiscibles .....	23
• Inyección de gases de combustión .....	23
• CO <sub>2</sub> .....	24
2.2 Catalizador .....	26
2.2.1 Catálisis y Termodinámica .....	26
2.2.2 Catálisis y Cinética .....	28
2.2.2.1 Velocidad de reacción .....	28
• Reacción catalítica homogénea .....	29
• Reacción catalítica heterogénea .....	29
2.2.2.2 Variables que afectan la velocidad de reacción .....	29
• Efecto de la concentración .....	30
• Efecto de la temperatura .....	31
• Utilidad de las reacciones elementales en el estudio de la cinética de las reacciones catalíticas .....	32
2.2.3 Catálisis Heterogénea .....	33
2.2.3.1 Catalizadores másicos .....	33
2.2.3.2 Catalizadores soportados .....	33
2.2.4 Catálisis Homogénea .....	34
2.2.4.1 Características de una reacción catalítica en fase homogénea .....	35
2.2.4.2 Tipos de catálisis homogénea .....	36
2.2.4.2.1 Acido-base .....	36
2.2.4.2.2 Enzimas .....	37
2.2.4.2.3 Catálisis organometálica por complejos de metales de transición .....	38
2.2.4.3 Aplicación de líquidos iónicos en catálisis Homogénea .....	38
2.2.4.3.1 Líquidos iónicos como solventes en reacciones catalizadas por metales de transición .....	38
2.2.4.4 Reacciones más comúnmente catalizadas en fase homogénea .....	39



3. Estado del arte	
3.1 Nuevos retos en el procesamiento de crudos pesados y extra pesados .....	42
4. Descripción de un proceso de síntesis y de los métodos de Caracterización	
4.1 Síntesis del catalizador homogéneo a base de Níquel .....	46
4.2 Etapas del proceso de evaluación del catalizador homogéneo .....	47
4.2.1 Descripción del proceso de evaluación del catalizador en un reactor tipo Batch a nivel laboratorio .....	48
4.3 Análisis y caracterización del crudo mejorado .....	49
4.3.1 ASTM D 287 .....	50
4.3.2 ASTM D 445 .....	54
4.3.3 ASTM D 4294 .....	57
4.3.4 ASTM D 4124 .....	60
5. Análisis de resultados	
5.1 Análisis de propiedades a hidrocarburos mejorados .....	62
5.1.1 Viscosidad .....	62
5.1.2 Gravedad API .....	70
5.1.3 Nitrógeno .....	73
5.1.4 S.A.R.A. ....	75
5.1.5 Contenido de azufre .....	77
5.1.6 Destilación simulada .....	80
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>82</b>
<b>GLOSARIO</b> .....	<b>84</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>95</b>

## Índice de Figuras

Figura 1. Efectos del catalizador en la energía de activación .....	1
Figura 2. Sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos .....	4
Figura 3. Diferentes procesos de recobro del petróleo .....	8
Figura 4. Métodos de recuperación mejorada .....	16
Figura 5. Diagrama energético de una reacción exotérmica .....	31
Figura 6. Diagrama energético de una reacción endotérmica .....	31
Figura 7. Síntesis del catalizador homogéneo a base de níquel .....	46
Figura 8. Esquema del equipo de evaluación (Reactor PAR 4165) .....	47

## Índice de Graficas

Gráfica 1. Viscosidad cinemática, prueba a 350 °C .....	63
Gráfica 2. Viscosidad cinemática, prueba a 370 °C .....	64
Gráfica 3. Viscosidad cinemática, prueba a 380 °C .....	65
Gráfica 4. Viscosidad cinemática, prueba a 390 °C .....	66
Gráfica 5. Viscosidad cinemática, prueba a 400 °C .....	67
Gráfica 6. Viscosidad cinemática, prueba a 450 °C .....	68
Gráfica 7. Gravedad API .....	71
Gráfica 8. Medición del contenido de Nitrógeno .....	73
Gráfica 9. S.A.R.A. ....	75
Gráfica 10. Contenido de azufre .....	78
Gráfica 11. Destilación simulada .....	81

## Índice de Tablas

Tabla 1. Características más importantes de algunos de los mecanismos de producción primaria .....	11
Tabla 2. Definición y características de los tipos de inyección de agua .....	12
Tabla 3. Características de la inyección de gas .....	13
Tabla 4. Cuadro comparativo de los tratamientos de recuperación mejorada y algunos variantes de ellos .....	25
Tabla 5. Reacciones catalizadas más comunes en fase homogénea .....	39
Tabla 6. Características de la catálisis homogénea y heterogénea .....	40
Tabla 7. Escala de hidrómetros .....	51
Tabla 8. Condiciones límites de temperaturas de prueba .....	52
Tabla 9. Datos de obtención del grafico 1 .....	63
Tabla 10. Datos estadísticos correspondientes a la grafico 1 .....	64
Tabla 11. Datos para la obtención del grafico 2 .....	64
Tabla 12. Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 2 .....	65
Tabla 13. Datos para la obtención del grafico 3 .....	65
Tabla 14. Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 3 .....	66
Tabla 15. Datos de obtención del grafico 4 .....	66
Tabla 16. Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 4 .....	67
Tabla 17. Datos para la obtención del grafico 5 .....	67
Tabla 18. Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 5 .....	68
Tabla 19. Datos para la obtención del grafico 6 .....	68
Tabla 20. Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 6 .....	69
Tabla 21. Resultados de grados API en hidrocarburos .....	70
Tabla 22. Datos de operación y resultados de la caracterización de hidrocarburo mejorado .....	74
Tabla 23. Datos para la obtención de grafico 10 .....	79

# Resumen

## Resumen

El propósito de este trabajo es el de brindar la información experimental que se recabo sobre un catalizador líquido homogéneo a base de níquel que se sintetizó a partir de soluciones acuosas de sales de níquel y promovido con pequeñas cantidades de al menos un metal promotor activo, tal como el níquel o alguna combinación entre sus componentes, logrando una alta actividad catalítica para mejorar la hidrodestigreación e hidrogenación de diversas cargas de hidrocarburo.

Se efectuaron pruebas de evaluación a hidrocarburos pesados para comprobar la eficacia del catalizador homogéneo a base de níquel en reactores tipo batch a nivel microreacción con cargas de hidrocarburo pesado.

Las cargas evaluadas se sometieron a diferentes estudios de caracterización como el Análisis de viscosidad (ASTM D-445), Análisis de gravedad API (ASTM D-287), Contenido de Nitrógeno, Análisis S.A.R.A (ASTM-D4124), Análisis del contenido de azufre (ASTM D-4294), y Destilación Simulada. Los resultados mostraron información sobre las mejoras obtenidas durante el proceso de evaluación y las variables potenciales que favorecen la conversión del catalizador para aligerar el hidrocarburo pesado. Por otra parte, estos resultados muestran estabilidad frente a temperaturas y presiones de reacción muy altas.

En este proyecto se mencionan algunas de las nuevas tecnologías que existen en cuanto a la aplicación de catalizadores homogéneos en los procesos industriales a gran escala.

Desde el punto de vista práctico el empleo de catalizadores homogéneos a base es atractivo, porque es más fácil disipar el calor de una disolución que de un lecho sólido.

Con la finalidad de garantizar la obtención de la patente del catalizador homogéneo a base de níquel no se reportan o se hace mención de los compuestos, cantidades, procedimientos de síntesis o de cualquier información que pueda comprometer el proyecto de investigación que aún se desarrolla en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

# Planteamiento del problema

## Planteamiento del problema

La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de producir y refinar. Por lo general, mientras más pesado o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico. Las fracciones de crudo más livianas y menos densas, derivadas del proceso de destilación simple, son las más valiosas. Los crudos pesados tienden a poseer mayores concentraciones de metales y otros elementos, lo que exige más esfuerzos y erogaciones para la extracción de productos utilizables y la disposición final de los residuos. Con la gran demanda y los altos precios del petróleo, y estando en declinación la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, la atención de la industria en muchos lugares del mundo se está desplazando hacia la explotación de petróleo pesado.

El petróleo pesado se define como petróleo con 22.3°API o menor densidad. Los petróleos de 10°API o menor densidad se conocen como extrapesados, ultrapesados o superpesados porque son más densos que el agua. Si bien la densidad del petróleo es importante para evaluar el valor del recurso y estimar el rendimiento y los costos de refinación, la propiedad del fluido que más afecta la producibilidad y la recuperación es la viscosidad del petróleo.

El conocimiento de las propiedades de los fluidos pesados es fundamental para decidir los métodos de extracción, producción y procesamiento de un campo. Las pruebas de laboratorio brindan información acerca de los atributos termodinámicos y físicos de las reservas de crudo pesado. Sin embargo, el equipo de laboratorio debe ser capaz de recrear condiciones de presión, volumen y temperatura representativas del subsuelo durante la recuperación.

Los elementos clave para una operación exitosa con crudo pesado son varios. Se debe considerar la cadena de valor completa desde el campo productor hasta el transporte, la comercialización, el mejoramiento y la refinación de este petróleo. Para lograr una recuperación óptima y éxito económico, el operador debe tener la experiencia organizacional y la capacidad para implementar y dirigir la operación eficientemente, además de mejorar y optimizar las operaciones de manera constante. Todas estas tareas deben ser dirigidas en una forma tal que cumplan con los estándares y expectativas ambientales.

Un buen conocimiento geológico resulta esencial. Tratándose de petróleo pesado se deben estimar cuidadosamente los parámetros importantes de roca y roca-fluido, que afectan la productividad (especialmente la viscosidad del petróleo y su permeabilidad relativa). Las mediciones adecuadas son difíciles y por ello los laboratorios donde estas se lleven a cabo deben tener experiencia con crudos pesados y deben ser seleccionados meticulosamente.

El petróleo convencional representa sólo un 30% aproximadamente del total, correspondiendo el resto a petróleo pesado, extrapesado y bitumen. El petróleo pesado promete desempeñar un rol muy importante en el futuro de la industria petrolera y muchos países están tendiendo a incrementar su producción, revisar las estimaciones de reservas, comprobar las nuevas tecnologías e invertir en infraestructura, para asegurarse de no dejar atrás sus recursos de petróleo pesado.<sup>[7]</sup>



# Objetivos

## Objetivos

Presentar la evaluación realizada a un catalizador que fue sintetizado a base de Níquel a nivel laboratorio para ser aplicado en el proceso de recuperación mejorada de crudos pesados en un reactor tipo Batch.

Reportar el análisis composicional del producto mejorado a partir del catalizador a base de Níquel e identificar las mejoras potenciales

# Hipótesis

## Hipótesis

Usando al níquel como complejo metálico e inmerso en el catalizador líquido formará una masa de moléculas iguales, dispersas en el disolvente ácido, que generará sitios activos idénticos, esto cambiará las características del crudo pesado, generando un crudo ligero.

# **1. Introducción**

## 1. Introducción

La mayoría de las reacciones químicas no proceden tan simplemente como el poner en contacto los reactivos involucrados. Si bien, en ocasiones, basta para provocar la reacción el suministro de energía de activación requerida para iniciar el proceso reactivo es de tal magnitud que, antes de que éste proceda, podrá ocurrir otro tipo de reacciones laterales de menor energía de activación conducentes a productos indeseables.

El papel de los catalizadores es precisamente el de reducir la necesidad de la energía inicial para activar las reacciones buscadas. Los catalizadores funcionan modificando la velocidad de reacciones termodinámicamente factibles, tal como se muestra en la Figura 1. En algunos casos incrementan en órdenes de magnitud la velocidad de una reacción de interés, permitiendo así mejorar su productividad y aplicarla industrialmente en condiciones económicamente favorables. En otros casos, modifican selectivamente las velocidades de varias reacciones posibles, favoreciendo una reacción de interés y permitiendo mejorar la eficiencia de utilización de los reactivos.<sup>[1]</sup>

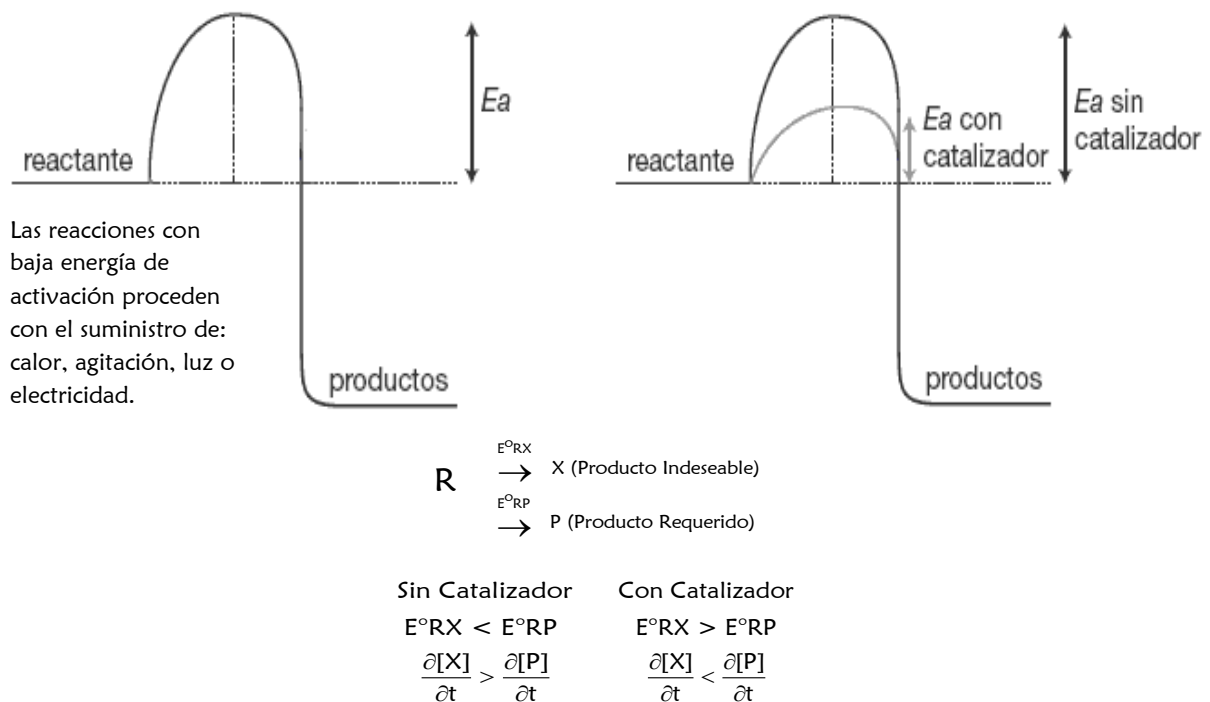


Figura 1. Efecto del catalizador en la energía de activación.  
Fuente: Novaro Octavio (1939). Catálisis y Petroquímica. México: El Colegio Nacional.

---

## 1.1 Clasificación de los Catalizadores

Los múltiples catalizadores conocidos en la actualidad pueden ser clasificados según varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual es la referente a los estados de agregación y se clasifican en dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y homogéneos. La forma de catálisis más amplia es con mucho la heterogénea; de hecho, el mercado de los catalizadores homogéneos supone sólo entre 10 y un 15 % del total.<sup>[2]</sup>

### 1.1.1 Catalizadores Heterogéneos

En términos generales en la catálisis heterogénea, el catalizador tiene un estado de agregación diferente a la de los reactivos y productos. Generalmente, el catalizador es sólido, los reactivos y productos están en una o más fases fluidas (gas o líquida) y la reacción catalítica se lleva a cabo sobre la superficie del sólido. O sea, el catalizador provee un camino alternativo para la reacción, no presente en su ausencia.<sup>[3]</sup>

Una reacción heterogénea ocurre en la interface sólido-fluido por lo que es esencial disponer de una área interfacial muy grande con el fin de conseguir altas velocidades de reacción. Esta área puede proveerse mediante un estructura porosa interna de pequeños poros, ver Figura 2.<sup>[4]</sup>

Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos tipos: catalizadores másicos y catalizadores soportados.

Los catalizadores másicos son aquellos en los que la fase activa constituye a la partícula de catalizador completa. En los catalizadores soportados, pequeñas cantidades de material catalíticamente activo (sobre todo metales) se depositan en la superficie de otro material (normalmente un sólido inerte poroso) llamado soporte.

Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado e industria química.<sup>[2]</sup>

---

## 1.1.2 Catalizadores Homogéneos

Los procesos catalíticos en los que el catalizador, reactivos y productos se encuentran en la misma fase se catalogan dentro del grupo de catálisis homogénea, ver Figura 2. Los catalizadores homogéneos son generalmente compuestos químicos o complejos de coordinación bien definidos que, junto con los reactivos están dispersos en el medio de reacción. Los catalizadores homogéneos incluyen ácidos minerales, compuestos de metales de transición, enzimas y microorganismos.<sup>[5]</sup>

Los catalizadores homogéneos poseen mayor grado de dispersión que los heterogéneos ya que, en teoría, cada átomo puede ser individualmente activo, mientras que en catálisis heterogénea sólo los átomos expuestos en la superficie presentan actividad. Debido al alto grado de dispersión, los catalizadores homogéneos presentan mayor actividad por masa de fase activa, esto es, la elevada movilidad de las moléculas en la mezcla de reacción da lugar a más colisiones. Además los reactivos se pueden aproximar a los sitios activos de cualquier dirección, y la reacción en uno de los centros no impide que se produzcan otras en los centros vecinos. Esto permite el uso de bajas concentraciones de catalizador y condiciones de reacción menos drásticas.<sup>[2]</sup>

Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas.

Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales. Con base en esta inconveniencia se han intentado diseñar "catalizadores homogéneos soportados", en los cuales se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, alúmina o carbón. Sin embargo en muchos casos esto no es posible, ya que la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido a la reacción, sino una especie derivada de él.

La catálisis homogénea en solución (fase líquida) ha sido objeto de numerosos estudios y dentro de ella la catálisis ácido-base tiene un lugar muy importante. La catálisis ácido-base fue de los primeros fenómenos catalíticos observados por investigadores como Ostwald, Arrhenius, Brønsted, Euler, etc.



---

La constatación de que la presencia de un ácido aceleraba u orientaba ciertas reacciones químicas fue el inicio para una serie de investigaciones realizadas a fines del siglo pasado e inicios de éste, que se tradujeron en una serie de numerosas aplicaciones industriales como la esterificación, la saponificación, la hidrólisis, la halogenación, la condensación, etc.

El rasgo más importante de los catalizadores homogéneos constituidos por metales de transición es la alta selectividad que puede conseguir. Las reacciones catalizadas de manera homogénea están controladas principalmente por la cinética, y en mucha menor medida, por el transporte de materia, ya que el transporte de reactivos hasta el catalizador se produce fácilmente.<sup>[4]</sup>

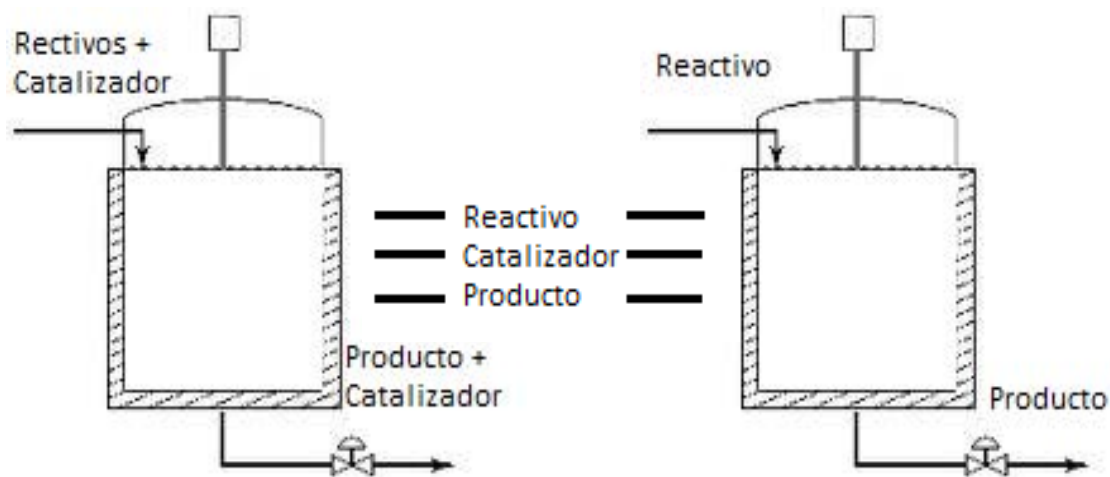


Figura 2. Sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos.  
Fuente: Novaro Octavio (1939). Catálisis y Petroquímica. México: El Colegio Nacional.

---

## 1.2 Catálisis del Petróleo

Los petróleos crudos que se extraen de los diferentes campos petrolíferos de la Tierra, incluso los que son extraídos de distintas profundidades de un mismo campo petrolífero, son de naturaleza muy variada incluso en su apariencia externa.

El petróleo bruto es una mezcla de diferentes hidrocarburos (la mayor parte saturados) que pueden ser agrupados en una de las tres familias siguientes: parafinas e isoparafinas, naftenos y aromáticos.

El tamaño de las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo varía desde  $C_1$  hasta  $C_{40}$  -  $C_{50}$  o aún mayores, de ahí que también se le pueda clasificar en crudos ligeros o pesados. El contenido de impurezas como azufre (S), nitrógeno (N) y vanadio (V) de un petróleo también es muy importante ya que determina la calidad y el precio del mismo.

El petróleo, una vez extraído, es enviado por oleoductos hacia las refinerías. Los crudos son separados inicialmente por destilación. En este proceso aproximadamente 75% de los compuestos son volátiles quedando un residuo llamado asfáltico en el fondo.

La fracción volátil se separa como sigue, en orden decreciente de punto de ebullición: hidrocarburos gaseosos (metano o butano), gasolina ligera, gasolina pesada o nafta, keroseno, gasóleo ligero y gasóleo pesado.

Generalmente los productos obtenidos en este proceso no son suficientes en calidad ni cantidad para los requerimientos actuales. Por lo tanto se requiere transformar estos productos en otros de uso más conveniente. La mayor parte de estos procesos son catalíticos (90%).<sup>[6]</sup>

## **2. Fundamentos Teóricos**

---

---

## 2. Fundamentos Teóricos

### 2.1 Métodos de recuperación

Tradicionalmente, los procesos de recuperación se han dividido en tres categorías, de acuerdo a su orden cronológico: primaria, secundaria y terciaria. Figura 3

Durante la recuperación primaria, el hidrocarburo es producido con la energía natural del yacimiento. Cuando la presión del yacimiento disminuye a tal punto que esta no proporciona un empuje suficiente para mover a los fluidos hacia los pozos productores, entonces otros fluidos como agua o gas pueden ser inyectados para aumentar la presión existente en el yacimiento.

A la conversión de algunos pozos productores a inyectores y la subsecuente inyección de gas o agua para mantener la presión en el yacimiento se le conoce como recuperación secundaria. En términos generales, para yacimientos convencionales, el porcentaje de recuperación de aceite al final de ambos procesos de recuperación (primaria y secundaria) se puede ubicar en rango de entre 20 y 50 %, dependiendo de las propiedades del aceite y del yacimiento.

Históricamente la recuperación terciaria se ha referido a una tercera etapa de producción, donde se puede aplicar gases de forma miscible, productos químicos y/o energía térmica para desplazar aceite adicional una vez que la recuperación secundaria llaga a su límite económico; sin embargo, se podría definir simplemente como cualquier proceso de recuperación aplicado después de la recuperación secundaria.

La clasificación tradicional, que divide en una secuencia cronológica de tres etapas a los procesos de recuperación, no es tan general como se consideraba históricamente. Existen condiciones de producción no-convencionales adversas que hacen que los métodos convencionales de producción sean raramente aplicables. Tal es el caso de los aceites pesados, extra pesados e hidrocarburos de arenas bituminosas, ya que tienen la característica de tener alta viscosidad y en muchos casos bajo contenido de gas en solución.

En estos yacimientos, la recuperación primaria es muy baja, del orden de 5% del volumen original, por lo que se requieren procesos alternativos o de producción, que incluyan métodos térmicos o no térmicos, para extraer el aceite. <sup>[9]</sup>

## Mecanismos de Recuperación

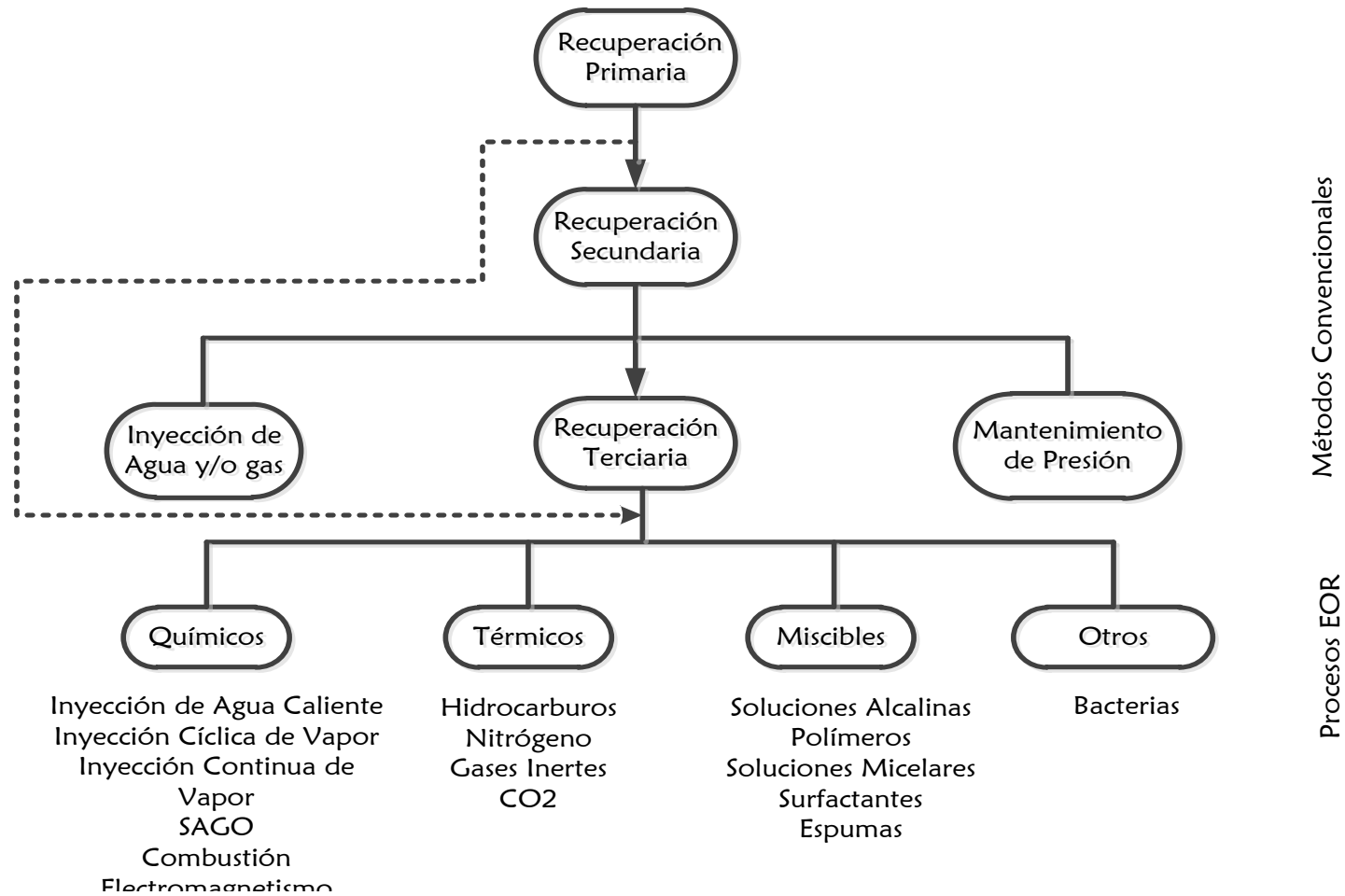


Figura 3. Diferentes procesos de recobro de petróleo.  
Fuente: A niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s, 1992.

---

---

## **2.1.1 Recuperación primaria**

La recuperación primaria resulta de la utilización de las fuentes de energía natural presentes en los yacimientos para el desplazamiento del petróleo hacia los pozos productores.

### **2.1.1.1 Expansión roca-fluidos**

Un petróleo es subsaturado cuando contiene menos gas que el requerido para saturar el petróleo a la presión y temperatura del yacimiento. Cuando el petróleo es altamente subsaturado, mucha de la energía del yacimiento se almacena por la compresibilidad de la roca y de los fluidos; como consecuencia, la presión declinará rápidamente a medida que se extraen los fluidos hasta que se alcanza la presión de burbujeo.

### **2.1.1.2 Empuje por gas disuelto**

El petróleo crudo bajo ciertas condiciones de presión y temperatura en los yacimientos puede contener grandes cantidades de gas disuelto. Cuando la presión del yacimiento disminuye, debido a la extracción de los fluidos, el gas se desprende, se expande y desplaza el petróleo del yacimiento hacia los pozos productores.

### **2.1.1.3 Empuje por casquete de gas**

Cuando un yacimiento tiene una capa de gas muy grande, debe existir una gran cantidad de energía almacenada en forma de gas comprimido, el cual provoca la expansión de la capa a medida que los fluidos se extraen del yacimiento, de modo que el petróleo se desplaza por el empuje de gas ayudando por el drenaje por gravedad.

---

#### **2.1.1.4 Empuje por acuífero**

Un yacimiento con empuje de agua tiene una conexión hidráulica entre el yacimiento y una roca porosa saturada con agua denominada acuífero, que puede estar por debajo de todo el yacimiento o parte de él. El agua en un acuífero está comprimida, pero a medida que la presión del yacimiento se reduce debido a la producción de petróleo, se expande y crea una invasión natural de agua en el límite yacimiento-acuífero. La energía del yacimiento también aumenta por la compresibilidad de la roca en el acuífero.

#### **2.1.1.5 Segregación por gravitación**

El drenaje por gravedad puede ser un método primario de producción en yacimientos de gran espesor que tiene una buena comunicación vertical y en los pozos que tienen un marcado buzamiento. [11]

Estos mecanismos pueden actuar simultánea o secuencialmente en el yacimiento, dependiendo de la composición de los fluidos contenidos y de las propiedades de los sistemas roca-fluidos, por lo que el análisis de la variación de la presión en el yacimiento con respecto a la producción acumulada es fundamental para identificar la etapa en la que éste se encuentra.

La Tabla 1 muestra un resumen de las características más relevantes de cada uno de los mecanismos de producción primaria.

Tabla 1:  
Características más importantes de algunos de los mecanismos de producción primaria

Mecanismo	Presión del Yacimiento	Relación Gas-Aceite (RGA)	Producción de Agua	Eficiencia	Otros
Expansión roca-fluidos	Declina rápido	Permanece baja y constante	Ninguna (Excepto en yacimientos con alta $S_{wi}$ )	1-10 % Prom.: 3 %	
Empuje por gas disuelto	Declina rápido y continuo	Primero baja, luego sube a un máximo y cae nuevamente	Ninguna (Excepto en yacimientos con alta $S_{wi}$ )	5-35 % Prom.: 20 %	Requiere bombeo al comienzo de la producción
Empuje por casquete de gas	Permanece alta y es sensible a la producción de aceite, gas y agua	Aumenta continuamente en pozos terminados en zonas estructurales altas	Ausente o insignificante	20-40 % Prom.: 25 % o más	La sugerencia del gas en los pozos terminados en zonas estructuralmente bajas indican un empuje por gas
Empuje por acuífero	Permanece alta y es sensible a la producción de aceite, gas y agua	Permanece baja si la presión permanece alta	Aumenta apreciablemente y los pozos terminados en zonas estructuralmente bajas producen agua muy temprano	35-80 % Prom.: 50 %	N calculado por balance de materia cuando $W_e$ no se considera
Segregación por gravitación	Declina rápido y continuo	Permanece baja en pozos terminados en zonas estructurales altas	Ausente o insignificante	40-80 % Prom.: 60 %	Cuando $k > 200$ mD y el ángulo del yacimiento. $10^\circ$ y la $\mu_o$ es baja ( $< 5$ cp)

Nota 1. Fuente: Satter, A y Thakur, G. C. (1994). Integrated Petroleum Reservoir Management- A Team Approach; PennWell Books.



---

---

## 2.1.2 Recuperación secundaria

Este proceso de recuperación agrega energía a la que naturalmente contiene el yacimiento con el fin de proveer un empuje adicional al yacimiento mediante la inyección de fluidos en forma inmiscible (gas, agua y combinación agua-gas). Generalmente, en yacimientos convencionales que gozan de una buena administración, se podría esperar factores de recuperación en el rango de menos de 50 a 65% del volumen original. Existen otros autores que consideran que el valor para el factor de recuperación, después de la recuperación secundaria, puede ser más conservador, al estar en un rango de entre 30 y 50%.<sup>[9]</sup>

### 2.1.2.1 Inyección de agua

Consiste en inyectar agua en el yacimiento. El agua es inyectada en patrones o a lo largo de la periferia del yacimiento, tal como lo describe la Tabla 2.

Tabla 2:  
Definición y características de los tipos de inyección de agua

Tipo de Inyección	Definición	Características
Periférica o tradicional (externa)	Se basa en inyectar agua fuera del lugar donde se ubica el crudo, en la periferia del yacimiento. Este método es conocido como inyección tradicional en donde el agua se inyecta en el acuífero que se encuentra junto al contacto agua-petróleo.	<ul style="list-style-type: none"><li>• Es utilizado cuando se desconocen las características del yacimiento.</li><li>• Los pozos de inyección son ubicados en el acuífero, alejados del lugar donde se encuentra el petróleo.</li></ul>
Dispersa o en arreglos (interna)	Se encarga de inyectar agua en el lugar donde se encuentra el crudo, esto trae como consecuencia que los fluidos existentes en el yacimiento sean desplazados hasta el pozo productor. Se le conoce con el nombre de inyección interna.	<ul style="list-style-type: none"><li>• Para utilizar este método se debe tomar en cuenta la estructura y límites del yacimiento, la continuidad de las arenas, la permeabilidad así como el número y posición de los pozos existentes.</li><li>• Es usado en yacimientos con poca inclinación y con un área extensa.</li><li>• Se organizan los pozos productores e inyectores de tal manera que queden arreglados como en la primera etapa de recuperación.</li></ul>

Nota 2. Fuente: Salas Saucedo Alfredo (2012). Estudio experimental de la recuperación mejorada por efecto de Joule en un yacimiento fracturado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

---

---

### 2.1.2.2 Inyección de gas

La inyección de gas natural fue el primer método sugerido para recobro de petróleo, con fines de mantenimiento de presión. <sup>[11]</sup> Las operaciones de inyección de gas se clasifican en dos tipos generales: inyección de gas interna o dispersa e inyección de gas externa como se describe en la Tabla 3.

Tabla 3:  
**Características de la inyección de gas**

Tipo de Inyección	Definición	Características
Interna o dispersa	Consiste en inyectar el gas en el lugar donde se encuentra el crudo, dicha inyección se utiliza en yacimientos sin capa de gas inicial, por empuje por gas disuelto y donde no hay tendencia a desplegarse una capa de gas secundaria.	<ul style="list-style-type: none"><li>• Se utiliza en yacimientos homogéneos, con poca inclinación y con poco espesor.</li><li>• Se necesita una gran cantidad de puntos de inyección, los cuales son ordenados de tal manera que el gas inyectado se distribuya por toda la zona de producción (el ordenamiento estará sujeto al tipo de yacimiento).</li><li>• La permeabilidad del gas debería ser baja.</li></ul>
Externa	Es el proceso de inyección de gas cerca del borde o cresta de producción del yacimiento, lugar donde está la capa de gas, bien sea primaria o secundaria, de tal manera que el crudo es desplazado hacia abajo.	<ul style="list-style-type: none"><li>• Se utiliza en yacimientos de espesor apreciable, para lograr el desplazamiento del petróleo mediante el empuje por la capa de gas.</li><li>• Se aplica en yacimiento con buena permeabilidad vertical</li><li>• Deben tener alto buzamiento.</li><li>• Se ubican los pozos de producción de tal manera que cubran gran parte del área donde es inyectado el gas.</li></ul>

Nota 3. Fuente: Salas Saucedo Alfredo (2012). Estudio experimental de la recuperación mejorada por efecto de Joule en un yacimiento fracturado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

### 2.1.3 Recuperación Mejorada (EOR)

La recuperación mejorada se refiere a la recuperación de aceite obtenida al inyectar materiales que normalmente no están presentes en el yacimiento, o materiales que comúnmente están en el yacimiento pero que son inyectados a condiciones específicas con el fin de alterar considerablemente el comportamiento físico-químico de los fluidos del yacimiento. Esta definición abarca todos los modos de proceso de recuperación (desplazamientos, remojo e intervenciones a pozo), y considera muchas sustancias para la recuperación de aceite.

---

---

Es importante señalar que los métodos de EOR no se restringen a métodos de una etapa de producción dada (primaria, secundaria o terciaria). Estos métodos de recuperación permiten extraer volúmenes de aceite que normalmente no se podrían obtener económicamente por métodos de recuperación (primaria y secundaria). Existen casos de éxito en el mundo en donde el factor de recuperación ha superado el 70% del volumen original in-situ.

Los hidrocarburos en los que se pueden aplicar técnicas de EOR tienen un amplio rango de características físico-químicas desde crudos volátiles con altas gravedades API y baja viscosidad hasta crudos con gravedades API muy bajas y de viscosidad muy alta. Así mismo, pueden estar almacenados en depósitos con características geológicas diversas: desde yacimientos carbonatados de baja permeabilidad en profundidades considerables, hasta formaciones de arenas someras. Por lo anterior, los métodos de EOR pueden aplicarse casi en cualquier tipo de sistema roca-fluido.

Las condiciones del aceite en el yacimiento tales como la saturación, distribución y su composición, son algunos de los factores que deben considerarse en la implementación de los procesos de EOR. Por ejemplo en un yacimiento que ha tenido recuperación secundaria (principalmente inyección de agua) se puede esperar que el aceite residual tenga saturaciones comúnmente del orden de 20-35%. En las zonas barridas por agua es común que el aceite remanente permanezca en forma de gotas aisladas-atrapadas en los poros o como una película de aceite que cubre las paredes de los poros. Por lo anterior, las técnicas EOR enfocadas a movilizar dichas gotas o manchas de aceite, de modo que se forma un banco de aceite que se pueda desplazar hacia los pozos productores. Asimismo, si un método de EOR adecuado es incorporado dentro de una estrategia de IOR, también es posible producir el aceite no barrido por el método de recuperación secundaria.

Si los procesos de EOR se aplicaran después de la recuperación primaria, es decir, como un proceso secundario, al inicio de este proceso la saturación de aceite podría ser tan alta (de orden de 50 - 60 %) que el aceite podría existir con una fase continua con permeabilidad relativa y condiciones de flujo que favorezcan más a la recuperación del aceite. Dependiendo del tipo de mecanismo primario de recuperación, se podría llegar a tener presencia de gas libre; en cuyo caso el proceso secundario de EOR formaría un banco de aceite que resultaría en una eficiencia de desplazamiento mayor, y menor saturación de aceite remanente al final del proceso secundario, comparándolo con lo que se obtendría si estas técnicas se aplicaran como proceso terciario.

---

---

Los métodos de recuperación mejorada se pueden clasificar en dos grandes grupos principales: Térmicos (Inyección de vapor, agua caliente y combustión) y no-térmicos (Inyección de químicos como surfactantes, polímeros y álcalis e inyección de gases miscibles). Figura 4

Los métodos térmicos se han usado ampliamente para el desplazamiento de aceites pesados, mientras que los procesos de desplazamiento con productos químicos y gases miscibles son usados en aceites que van de intermedios a ligeros. De todos los métodos de EOR, los térmicos tienen la menor incertidumbre y proporcionan cerca del 70% de la producción mundial proveniente de métodos EOR.

La inyección de químicos es más compleja y, por lo tanto, tiene un mayor grado de incertidumbre, pero si la formulación del químico es apropiadamente diseñada y controlada para las condiciones de flujo en el yacimiento, los químicos pueden llegar a tener un alto potencial para alcanzar excelentes recuperaciones de aceite. Sin embargo, es importante tener en cuenta que por lo general estos métodos se encuentran en etapas tempranas de madurez en su aplicación a nivel de campo.<sup>[8]</sup>

## Métodos no convencionales de recobro adicional

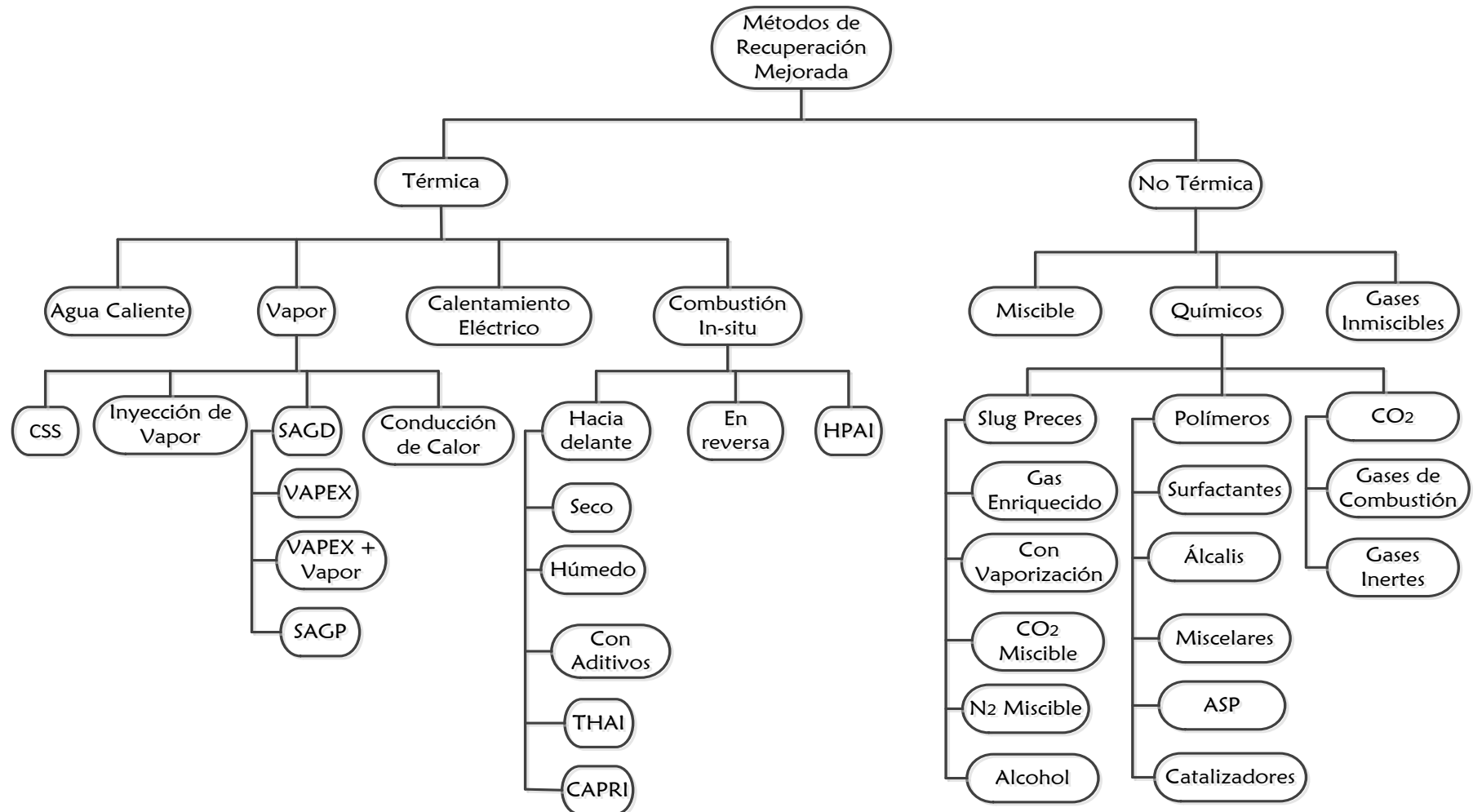


Figura 4. Métodos de recuperación mejorada  
Fuente: Ruiz Francisco (2007). Catálisis del Petróleo

---

---

### **2.1.3.1 Métodos Térmicos**

El mecanismo de producción consiste principalmente en la transferencia de energía térmica hacia el yacimiento. La temperatura del aceite se eleva drásticamente por lo que se expanden los fluidos; se evapora algo de líquidos; y se reducen las viscosidades (aumentando la movilidad). De forma general, estos métodos consisten en la inyección de vapor o agua caliente y la inyección de aire, ambos bajo diferentes esquemas. Comúnmente se aplican a yacimientos de aceites pesados y viscosos, los cuales tienen densidades menores a 20°API y viscosidades entre 200-2000 cP, aproximadamente.

#### **2.1.3.1.1 Agua Caliente**

Básicamente, el aceite es desplazado inmisciblemente por zonas de agua caliente y zonas de agua que se encuentran a temperatura del yacimiento. La recuperación de aceite incrementa debido al aumento de la movilidad del aceite (resultado de la reducción de su viscosidad), y a la reducción de la saturación de aceite residual a altas temperaturas (existe una alteración de la tensión interfacial y de la mojabilidad).

#### **2.1.3.1.2 Vapor**

- **Inyección de vapor**

Este proceso consiste en la inyección continua de vapor al yacimiento, formando una zona de vapor que avanza lentamente hacia las zonas productoras. En otras palabras, se trata de un desplazamiento de aceite por agua condensada, bajo condiciones inmiscibles. El aceite es movilizado principalmente por la reducción de su viscosidad, que resulta de la elevación de la temperatura del yacimiento.

La saturación de aceite en las zonas barridas por el vapor puede reducirse aproximadamente hasta en un 10 %, resultando en factores de recuperación típicos que pueden estar en el rango de 50 a 60 % del volumen original. De manera general, se puede decir que la inyección de vapor comúnmente se aplica en aceites pesados y viscosos, contenidos en yacimientos someros con altas saturaciones de aceite y buena permeabilidad.

---

---

- **Inyección cíclica de vapor (Cyclic Steam Stimulation, CSS)**

Es un método de recuperación que se realiza en un pozo que opera alternadamente como inyector y productor. Este proceso considera ciclos que básicamente consisten en tres etapas. En la etapa inicial, el vapor se inyecta continuamente por un tiempo. Posteriormente el pozo es cerrado para que el calor inyectado se transfiera y distribuya en la vecindad del pozo (soaking). Finalmente el pozo es abierto a producción, donde inicialmente observa un incremento de producción, por un periodo corto y posteriormente declinando lentamente durante un periodo que puede ir desde varios meses hasta un año aproximadamente. Este ciclo de tres etapas es repetido hasta que los ritmos de producción alcancen un límite económico. Puede proporcionar factores de recuperación del orden de 10 a 40 % del volumen original in-situ. Este tipo de inyección preferentemente se aplica en aceites altamente viscosos.

Con respecto a los mecanismos de producción que se presentan, se tiene que al transferir calor al yacimiento e incrementar la temperatura del aceite, se reduce la viscosidad de éste y se represiona la vecindad del pozo, mejorando así la productividad del pozo

- **Inyección de vapor asistida por gravedad (Steam-Assisted Gravity Drainage, SAGD)**

Este método emplea dos pozos horizontales, uno ubicado por encima del otro (separado por 5 m para el caso de las arenas bituminosas). El pozo de arriba se emplea para inyectar vapor, mientras que en el de abajo se produce el aceite. Se forma una cámara de vapor hacia la cima por segregación gravitacional, lo que proporciona excelentes ritmos de producción. La alta reducción de viscosidad moviliza el aceite, el cual drena por gravedad hacia abajo al pozo productor colocado en la base del yacimiento.

La permeabilidad vertical es un factor importante para esta técnica. Los factores de recuperación con este método pueden llegar a ser del orden de 60 %. La lentitud intrínseca de los procesos de drenaje gravitacional propicia bajos ritmos de producción pero, al perforar pozos se puede tener el potencial de drenar volúmenes significativos de aceite.

Los siguientes métodos se consideran variaciones del SAGD.

---

- **VAPEX**

Se emplea una mezcla de solventes como fluido de inyección (etano, propano y butano.), seguido de un gas transportador (como N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>). El gas solvente se inyecta a condiciones del punto de rocío, tratando que el solvente siempre permanezca en su fase gaseosa y con ello se propicie la generación de una cámara de gas solvente en la cima del área de drene. El mecanismo de producción de este proceso es la reducción de la viscosidad del aceite, que resulta del proceso de difusión molecular y dispersión mecánica, los cuales son procesos lentos, entre el solvente y el aceite pesado.

- **Es-SAGD (Expansión del solvente de SAGD)**

Se agrega aproximadamente un 10 % de vapor a la mezcla de solventes para ganar 25 % en la eficiencia energética cuando se aplica el VAPEX.

- **SAGP (Steam and gas push)**

Un gas no-condensable (como el gas natural o N<sub>2</sub>) es inyectado junto con el vapor para reducir la demanda de vapor que comúnmente tiene el SAGD.

### **2.1.3.1.3 Combustión in-situ**

Involucra la combustión parcial del aceite para generar calor dentro del mismo yacimiento. Se puede inyectar aire, aire enriquecido con oxígeno (O<sub>2</sub>) o solamente O<sub>2</sub>. Se producen gases de combustión resultando en mejores condiciones de flujo. Se introducen al pozo quemadores o calentadores eléctricos para la ignición inicial; sin embargo, existen casos en donde también se presenta la ignición espontánea. <sup>[9]</sup>



---

---

## 2.1.3.2 Métodos no térmicos

### 2.1.3.2.1 Químicos

- **Polímeros**

Los polímeros tienen la función de incrementar la viscosidad del agua, de tal forma que la relación de viscosidades disminuye. Con este método se presenta una reducción de permeabilidad de debido a la adsorción de las moléculas del polímero. Este método se aplica principalmente en formaciones de arenas con fluidos ligeros a intermedios, con porosidades buenas o intermedias. Debido a la movilidad de los polímeros, la permeabilidad no debe ser muy baja ni la viscosidad muy alta. La profundidad es un factor crítico, ya que se puede relacionar con la temperatura del yacimiento, la cual influye en la estabilidad de los químicos. Se recomienda que la temperatura sea menor a 93 °C, aproximadamente. La salinidad es otro parámetro que debe mantenerse por debajo de su límite máximo permitido.

- **Surfactantes**

Es aplicable en arenas con fluidos ligeros a intermedios en densidad, y con valores de viscosidades menores a las del caso de la inyección de polímeros. De igual manera, la temperatura del yacimiento debe ser menor a 93 °C aproximadamente; y la temperatura, así como la de salinidad son factores muy importantes que se deben considerar. El surfactante inyectado debe disminuir la tensión interfacial hasta movilizar el aceite residual con lo cual se crea un banco de aceite donde el aceite y agua fluyan como fases continuas. La tensión interfacial se debe de mantener en el frente de desplazamiento para evitar que el aceite movilizado sea re-atrapado asimismo, la retención del surfactante debe ser baja.

- **Álcalis**

Este método puede resultar positivo cuando el aceite tiene un bajo pH (alta acidez) que normalmente se debe a la presencia de resinas y asfáltenos que contienen radicales ácidos.

---

---

Con este método se reduce la tensión interfacial entre el aceite y la fase acuosa debido a que el álcali reacciona con los radicales en el aceite formando surfactantes. La mojabilidad de la roca es alterada por la interacción entre el álcali y las moléculas polarizadas adsorbidas por los granos de la roca; tiende a ser mojado por agua. Finalmente se forma una emulsión agua/aceite. En el caso de aceites pesados y viscosos, estas emulsiones tienen menor viscosidad que el aceite, mejorando el flujo a través del yacimiento.

- **Micelares**

Primero se inyecta un bache relativamente pequeño de solución micelar para “liberar” al aceite. Éste es seguido por un volumen más grande de solución acuosa con polímero para controlar la movilidad y así minimizar la canalización. Posteriormente se inyecta un bache de agua para mover los químicos y el banco de aceite resultante hacia los pozos productores. Una solución micelar consiste de gotas muy finas de agua dispersas en aceite, o de aceite en agua, producida usando surfactantes, con la adición, de ser necesaria, de co-surfactantes y soluciones de varias sales.

- **ASP (Inyección de polímero-surfactante-álcali)**

También se le cataloga como un método químico. Se define como una inyección de combinación de un sistema de álcali, surfactante y polímero. En conjunción con el surfactante adicionado, los surfactantes generados in situ por las reacciones químicas entre el álcali inyectado y los ácidos orgánicos naturales en el aceite pueden resultar en una tensión interfacial ultra baja. La tensión interfacial ultra baja en la interfaz salmuera-aceite ayuda a emulsionar y movilizar el aceite residual en el yacimiento. Adicionalmente, la superficie de la roca del yacimiento se carga negativamente. Estas cargas negativas no sólo previenen la adsorción de químicos aniónicos, tales como surfactantes aniónicos y polímeros, sino que también cambian la mojabilidad de la superficie de la roca. El surfactante añadido puede mejorar la tolerancia de la salinidad del álcali. El polímero inyectado puede mejorar significativamente la relación de movilidad. La adsorción de polímero en la roca del yacimiento puede reducir la permeabilidad efectiva al agua. Por lo tanto, el polímero mejora las eficiencias de barrido areales y verticales. <sup>[9]</sup>

---

---

### 2.1.3.2.2 Miscibles

- **Tapones**

El desplazamiento de petróleo con un tapón miscible generalmente se refiere a la inyección de algún solvente líquido que es miscible después del primer contacto con el petróleo del yacimiento el cual se empuja con gas, seguido de agua en forma alternada, lo cual mejora la razón de movilidad en la interface del tapón de gas.

- **Gas enriquecido**

Se usa un tapón de metano enriquecido con etano, propano o butano (10-20 % VP), empujado por un gas pobre y agua. Estas fracciones son ampliamente transferidas al petróleo cercano a los puntos de inyección. A medida que el gas inyectado se mueve en la formación, los componentes enriquecidos son extraídos del gas inyectado y absorbidos por el petróleo.

- **Con vaporización**

Este es un proceso de múltiples contactos que requiere inyección continua a alta presión de un gas pobre como el metano o el etano y, como en el caso de gas enriquecido, se necesitan múltiples contactos entre el petróleo del yacimiento y el gas inyectado antes de que se forme la zona de miscibilidad. Sin embargo, al contrario del método de gas enriquecido, donde los componentes livianos se condensan fuera del gas inyectado y dentro del petróleo, las fracciones intermedias hasta el hexano son transferidas del petróleo

- **CO<sub>2</sub> miscible**

Cuando se trata de un proceso miscible el CO<sub>2</sub> puede desplazar al aceite de los poros, empujándolo hacia un pozo productor. A medida que el CO<sub>2</sub> se disuelve en el aceite, provoca que el segundo se hinche y disminuya su viscosidad, ayudando a mejorar la eficiencia de desplazamiento. Cuando el proceso es inmisible, la disolución del CO<sub>2</sub> en el aceite reduce su viscosidad y también se incrementa su factor de volumen aunque en menor grado. Dicho cambio contribuye a mejora la recuperación. <sup>[9]</sup>

---

- **N<sub>2</sub> miscible**

En general, cuando se inyecta N<sub>2</sub> en un yacimiento, este forma un frente miscible por vaporización de componentes livianos presentes en el crudo. Este gas, ahora enriquecido en cierta magnitud, continúa su movimiento desde los pozos inyectoros y así va contactando crudo fresco y vaporizando más componentes, lo cual lo enriquece a medida que avanza el frente. Como consecuencia, el primer frente de gas puede alcanzar tan alto grado de enriquecimiento que se convierte en solución o se hace miscible con el crudo de la formación. En esta etapa, la interface entre el crudo y el gas desaparece, formándose una mezcla homogénea de ambos fluidos.

- **Alcohol**

Se ha realizado operaciones de campo en las cuales se inyecta alcohol como solvente en el petróleo, y se ha demostrado que, a pesar del alto costo, este método puede ser aplicado comercialmente. Este proceso difiere de los desplazamientos miscibles, ya que el petróleo y el agua connata se desplazan si la concentración de alcohol en el tapón es suficientemente alta. Si ésta cae por debajo de ciertos niveles, se pierde la miscibilidad y el proceso se convertirá en una inyección de agua, cuando se usa agua como fluido desplazante para empujar el tapón de alcohol. El uso de alcohol isopropílico está limitado porque inicialmente es miscible en el petróleo y el agua connata y, por lo tanto, el contenido de alcohol de la zona de mezcla se diluye por debajo del nivel necesario para mantener la miscibilidad. El uso de cantidades grandes de alcohol parece prometedor, pero es más costoso.

### 2.1.3.2.3 Gases inmiscibles

- **Inyección de gases de combustión**

Como su nombre lo indica, los gases de combustión se refieren a los gases que se producen después de un proceso de combustión y es una mezcla de CO<sub>2</sub> y otros gases. Los gases de combustión desplazan aceite por transferencia de masa de componentes por transferencia de masa de componentes intermedios del aceite al gas inyectado, y por la subsecuente condensación de los componentes de mayor peso molecular a la fase líquida. <sup>[11]</sup>

---

- CO<sub>2</sub>

Cuando se inyecta CO<sub>2</sub> en el yacimiento éste se vuelve soluble en el aceite residual a medida que los hidrocarburos ligeros se disuelven en el CO<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> se disuelve en el aceite. Esto ocurre principalmente cuando la densidad del CO<sub>2</sub> es alta (cuando está comprimido) y cuando el aceite contiene un volumen significativo de hidrocarburos ligeros. Por debajo de una presión dada el CO<sub>2</sub> y el aceite dejarán de ser miscibles. A medida que la temperatura incrementa (y la densidad del CO<sub>2</sub> disminuye), o a medida que la densidad del aceite aumente (la fracción ligera del aceite se reduce), la presión mínima necesaria para lograr la miscibilidad entre el aceite y el CO<sub>2</sub> incrementará.

Tabla 4.

**Cuadro comparativo de los tratamientos de recuperación mejorada y algunas variantes entre ellos**

Método EOR		Costo de Instalaciones	Mejoramiento del Barrido	Reducción de la IFT	Alteración de la mojabilidad	Reducción de la viscosidad	Dilatación del petróleo	Disponibilidad de Tecnología	Cambio composicional	Factor de recuperación incremental
Inyección de Agua	Inyección de Agua	REGULAR		EF	EF			MODERADO		CASO BASE
	Inyección de Agua Tratada	REGULAR						MODERADO		BAJO
Inyección de Gas Inmiscible	Hidrocarburo	-					EF	-		MODERADO
	CO <sub>2</sub>	-				EF	EF	-		ALTO
	Nitrógeno o Gas de Chimenea	-						-	EF	MODERADO
Inyección de Gas Miscible	Hidrocarburo	-	EF			EF	EF	-	EF	ALTO
	Hidrocarburo WAG	-	EF			EF	EF	-	EF	MUY ALTO
	CO <sub>2</sub>	-	EF			EF	EF	-	EF	ALTO
	CO <sub>2</sub> WAG	-	EF			EF	EF	-	EF	EXCLENTE
Método Térmico	Vapor	-				EF		-		ALTO
	Aire de alta presión	-				EF	EF	-	EF	ALTO
	Inyección de Vapor Continua	ALTO				EF		MUY ALTO		ALTO
	SAGD	ALTO				EF		-		ALTO
	CSS	ALTO				EF		-		ALTO
Método Químico	Polímero	-	EF					-		BAJO
	Surfactante	-		EF	EF			-		MODERADO
	ASP	-	EF	EF	EF			-		ALTO

Nota 4. Fuente: Al-Mjeni Rifaat (2010). ¿Llegó el momento para la tecnología EOR?. Schlumberger: Oilfield Review. Vol. 22, no. 4.

IFT: Tensión Interfasial

WAG: Inyección Alternativa de Agua y de Gas

ASP: Mezcla álcali-Surfactante-Polímero

EF: Se genera un efecto físico en el método EOR para la recuperación del crudo remanente

---

## 2.2 Catalizador

Un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto.

Es interesante destacar que la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles. En efecto, de acuerdo con la teoría del compuesto intermediario puede interpretarse que el catalizador forma con alguno de los reactantes, un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y facilita caminos de la reacción que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar el catalizador en un estado tal, que pueda seguir funcionando. Este estado generalmente no corresponde al que tenía el catalizador inicialmente.

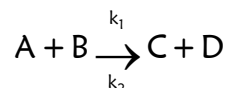
En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben superar para formar los productos. En la práctica industrial, un catalizador se utiliza para aumentar la velocidad de una reacción química o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado.

### 2.2.1 Catálisis y Termodinámica

El estudio termodinámico de una reacción química no solamente suministra información sobre la viabilidad de la misma, sino que aporta datos de gran interés para el conocimiento general del sistema. La determinación del calor de reacción y de la conversión de equilibrio son etapas previas fundamentales en cualquier estudio de una reacción química.

Conviene señalar que la presencia de un catalizador en el medio de reacción, se limita a aumentar la velocidad de la transformación, pero en modo alguno, modifica las variables termodinámicas. De este hecho se pueden derivar las consecuencias siguientes:

- 
- ✓ Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles
  - ✓ El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico. Considerando el sistema reversible elemental:



En el equilibrio se tendrá:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

dado que el valor de la constante de equilibrio  $K$ , no se altera por la presencia de un catalizador, éste debe aumentar la constante de velocidad  $k_1$  y de forma proporcional la correspondiente a la reacción inversa  $k_2$ .

Cuando la velocidad neta del sistema es nula, se alcanza la conversión de equilibrio. Esta conversión, que determina la extensión de la reacción, se calcula a partir de la constante de equilibrio y por tanto, su valor tampoco es afectado por la presencia de un catalizador.

Evidentemente la reacción catalizada presentará mayores valores de la conversión respecto al sistema no catalizado para tiempos inferiores al necesario, a fin de alcanzar el equilibrio termodinámico.

El incremento de la velocidad de un proceso químico, mediante el aumento de la temperatura de operación puede dar lugar a descomposiciones parciales de los productos y/o a una disminución de la conversión real de equilibrio.

Estos inconvenientes pueden evitarse introduciendo un catalizador adecuado al sistema, de forma que los valores de la conversión sean suficientes, para temperaturas relativamente bajas y tiempos de reacción semejantes.

- ✓ El calor de reacción de un sistema catalítico es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada, es decir, la energía que desprende o absorbe una reacción química depende exclusivamente de la naturaleza de los reactantes y productos y de la temperatura y presión a la que se encuentra el sistema. Cuando el proceso se lleva a cabo la presión constante, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía del sistema  $\Delta H_R$ .



---

---

## 2.2.2 Catálisis y Cinética

En una reacción sencilla el modelo cinético caracterizará únicamente la actividad del catalizador. Cuando la reacción principal coexiste con otras, el modelo debe describir no solo la actividad, sino la selectividad del catalizador. En general, el estudio de la velocidad de una reacción o el planteamiento de un modelo cinético, se verifica atendiendo fundamentalmente a los siguientes objetivos:

- ✓ Conocer la influencia de diferentes variables de operación sobre la dinámica de la reacción.
- ✓ Profundizar en el conocimiento o esclarecer el mecanismo de la reacción.
- ✓ Determinar una expresión matemática que describa la cinética de la reacción, con objeto de posibilitar el desarrollo de una ecuación de diseño del reactor, donde el proceso químico podría llevarse a la práctica industrialmente.

Cuando el modelo cinético carece de una base teórica, hay que tener en cuenta los intervalos de variables donde se ha determinado, con objeto de marcar las limitaciones de la ecuación empírica correspondiente. Las reacciones catalíticas pueden clasificarse en homogéneas y heterogéneas atendiendo al número de fases presentes. Sin embargo, existen reacciones, principalmente las enzimáticas, donde esta clasificación parece un tanto confusa.

Por otro lado, conviene señalar que en el mismo sistema pueden coexistir reacciones homogéneas y heterogéneas. Así, en reacciones catalíticas que utilizan catalizadores sólidos, es frecuente que la reacción heterogénea que tiene lugar en la superficie del catalizador esté acompañada por una reacción en fase homogénea originada por interacción dentro los reactantes o productos del proceso.

### 2.2.2.1 Velocidad de Reacción

Las reacciones catalíticas homogéneas suelen llevarse a cabo en fase líquida, mientras que las heterogéneas, reactantes y productos se encuentran generalmente en fase gaseosa, dando lugar a sistemas de contacto gas-sólido. Las expresiones más utilizadas para la velocidad de reacción son las siguientes:

---

- **Reacción catalítica homogénea**

La velocidad de la reacción se expresa en moles de una sustancia producida o consumida por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante (que naturalmente lleva el catalizador incorporado). Si  $dn$  representa los moles de un producto obtenido en un tiempo  $dt$  y  $v$  la velocidad de reacción; donde  $V$  es el volumen del sistema de reacción.

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

En ocasiones en que el volumen  $V$  permanece constante durante la reacción y especialmente en reactores discontinuos, es frecuente el empleo de concentraciones,

$$dC = \frac{dn}{V}$$

y por tanto la velocidad será igual a la variación de la concentración con el tiempo de reacción,

$$v = \frac{dC}{dt}$$

- **Reacción Catalítica Heterogénea**

La velocidad suele expresarse en moles de una sustancia producida o consumida por unidad de tiempo y unidad de peso o volumen del catalizador; donde  $W$  es el peso o volumen del catalizador

$$v = \frac{1}{W} \frac{dn}{dt}$$

### 2.2.2.2 Variables que afectan la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción catalítica depende de las concentraciones de los compuestos que existen en el sistema reaccionante, de la temperatura y presión de operación y de las características funcionales del catalizador. Con objeto de evaluar el efecto de estas variables es conveniente efectuar experimentos donde se analiza la variación de la velocidad con respecto a una de ellas, dejando constantes las demás.

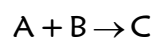
---

---

A veces, los fenómenos de transferencia de calor y materia, que lógicamente deben tener lugar durante el proceso, pueden enmascarar los efectos reales de algunas variables. En consecuencia, conviene plantear en forma adecuada la experimentación con objeto de eliminar o, en todo caso minimizar este tipo de fenómenos.

- **Efecto de la Concentración**

En el caso de las reacciones elementales, por ejemplo:



Puede considerarse que la transformación se producirá cuando una molécula de A interacciona con una de B. La velocidad de reacción será proporcional al número de colisiones de A y B y por tanto dependerá de la concentración de ambos compuestos. Por consiguiente la velocidad de transformación de A puede expresarse así:

$$-v_A = kC_A C_B$$

siendo k, la constante de velocidad correspondiente.

Resulta claro que este no puede ser el caso de una reacción catalizada, puesto que la función del catalizador sigue esquemas de mayor complejidad. En consecuencia, la velocidad de una reacción que tiene lugar en presencia de un catalizador no responderá a la ecuación deducida de la estequiometría del sistema; es decir se trata de reacciones complejas que transcurren a través de diversos pasos intermedios siguiendo mecanismos más complicados debido a la acción del catalizador.

Sin embargo, la expresión cinética que pueda deducirse, teniendo en cuenta la presencia del catalizador, tendrá una forma semejante a las obtenidas en el tratamiento de reacciones elementales,

$$v = kf(C_i)$$

que igualmente, señalará el efecto de la concentración de reactantes y productos sobre la dinámica del sistema.

- Efecto de la Temperatura

La ecuación de Arrhenius, desarrollada en 1889, relaciona la constante de velocidad,  $k$ , con la temperatura absoluta de reacción ( $^{\circ}\text{K}$ ) y ha sido confirmada experimentalmente en multitud de ocasiones

$$k = Ae^{-E/RT}, \ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

donde  $A$  se denomina factor de frecuencia y  $E$  energía de activación de la reacción. La constante  $R$  de los gases, por lo general, suele expresarse en  $\text{cal/mol}\cdot\text{grado}$ . La energía de activación se interpreta como la energía que deben adquirir los reactantes para que la transformación se lleve a efecto.

Su valor se calcula representando el  $\ln k$  frente al inverso de la temperatura absoluta y hallando la pendiente de la recta.

En la Figura 5 se muestra el diagrama energético de una reacción exotérmica. La línea continua representa la reacción química en ausencia del catalizador y la línea de puntos corresponde a la reacción catalizada. De igual forma en la Figura 6 se ha representado el caso de una reacción endotérmica.

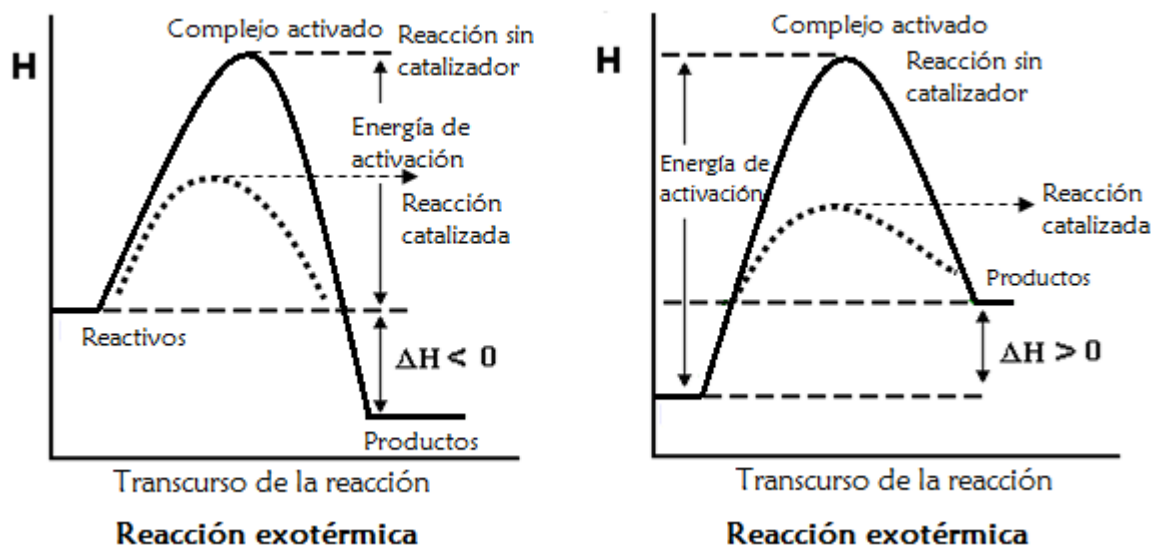


Figura 5. Diagramas energéticos de una reacción exotérmica

Figura 6. Diagramas energéticos de una reacción endotérmica

Fuente: Jesús Blanco y Ricardo Linarte (1976). Catálisis "Fundamentos y aplicaciones Industriales". México: Editorial Trillas.

---

---

La presencia de un catalizador en el medio de reacción, normalmente reduce la energía de activación del sistema, facilitando así la transformación química.

Sin embargo, el factor de frecuencia  $A$ , que desde el punto de vista de la teoría de colisión representa el producto del número de colisiones por un factor estérico, debe ser bastante más pequeño en reacciones catalíticas que en los sistemas que reaccionan en ausencia del catalizador. En efecto, el número de colisiones entre las moléculas de los reactantes es mucho mayor que el de estas con los centros activos del catalizador. Por tanto puede entenderse que el valor de  $A$  será menor en las reacciones catalizadas, donde este hecho debe estar compensado por una notable disminución de la energía de activación,  $E$ , con objeto de que el valor de la constante de velocidad sea superior al correspondiente a la reacción sin catalizar.

- **Utilidad de las reacciones elementales en el estudio de la cinética de reacciones catalíticas**

El análisis completo de una reacción catalítica abarca fundamentalmente tres campos: termodinámica, cinética y el mecanismo del proceso catalítico.

En el estudio cinético del sistema se trata de obtener datos experimentales, con objeto de calcular las constantes de una ecuación de velocidad previamente establecida. Para desarrollar esta ecuación sobre una base teórica, es necesario hacer una hipótesis acerca del mecanismo de la reacción que permita obtener la correspondiente expresión matemática.

En general, resulta mucho más complicado establecer un mecanismo para la reacción, que desarrollar una ecuación cinética empírica. De este modo, la mayoría de los procesos industriales se apoyan en ecuaciones que responden a mecanismos aparentes, que interpretan de forma global los verdaderos y más complejos es quemas del proceso. Las ecuaciones cinéticas así deducidas pueden ser altamente satisfactorias en cuanto al diseño del reactor.

Por tal motivo las reacciones elementales deben considerarse en este apartado, pues si bien no corresponden al mecanismo de reacciones catalizadas pueden servir como mecanismos aparentes, cuyas ecuaciones de velocidad sean en ciertos casos suficientemente aproximadas. <sup>[13]</sup>

---

### 2.2.3 Catálisis Heterogénea

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. [14]

Se tienen dos tipos de catalizadores en fase heterogénea:

- ✓ Másicos.
- ✓ Soportado

#### 2.2.3.1 Catalizadores Másicos

Son aquellos que están exclusivamente constituidos por sustancias activas

#### 2.2.3.2 Catalizadores Soportados

El primer concepto de un soporte fue de una sustancia inerte, no obstante, actualmente se ha comprobado que puede contribuir a la actividad catalítica dependiendo de la reacción, y que puede reaccionar con otros ingredientes del catalizador durante el proceso de fabricación. Pero también ayuda a estabilizar la estructura catalíticamente activa. [15]

La selección de un soporte está basada en ciertas características deseables y ciertas propiedades físicas tales como:

- ✓ Inertes para reacciones deseables.
- ✓ Propiedades mecánicas deseables, incluyendo resistencia de reducción, firme y fuerza compresiva.
- ✓ Estabilidad bajo reacción y condiciones de regeneración.
- ✓ Área de superficie
- ✓ Porosidad, incluyendo tamaño de poro.
- ✓ Bajo costo.

---

## 2.2.4 Catálisis Homogénea

En el sentido más amplio del término, la catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas.

Tanto en el estudio como en la aplicación de catálisis homogénea en solución no se debe perder de vista que la velocidad no depende directamente de sus concentraciones sino de sus actividades, ya que la presencia de especies ajenas al acto catalítico puede influenciarlas. Así por ejemplo se observa a menudo que al cambiar el solvente la velocidad de reacción se ve afectada esto se explica muy a menudo por un efecto de solvatación o interacciones electroestáticas.

Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas con selectividades elevadas, esto se logra mediante la selección adecuada del metal de transición, de los ligandos, del disolvente y de las condiciones de reacción. Esto es reflejo nuevamente del conocimiento mecánico que caracteriza a la catálisis homogénea y que permite optimizar el proceso conociendo los ciclos catalíticos completos.

Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales.

Con base en esta inconveniencia se han intentado diseñar "catalizadores homogéneos soportados", en los cuales se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, alúmina o carbón. Sin embargo en muchos casos esto no es posible, ya que la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido a la reacción, sino una especie derivada de él. La catálisis homogénea en solución (fase líquida) ha sido objeto de numerosos estudios y dentro de ella la catálisis ácido-base tiene un lugar muy importante. <sup>[13]</sup>

---

---

Las entidades presentes se conocen perfectamente bien, las velocidades de reacción son, por lo general, altas y los venenos, inofensivos. Es posible, por medio de un estudio cinético conducido convenientemente, elucidar el mecanismo de reacción con precisión tal, que se pueda garantizar, la predicción de resultados con gran confianza.

Estas múltiples cualidades hacen preferible la catálisis en fase homogénea a la realizada en fase heterogénea, si bien esta última es, en este momento, la más utilizada en la industria por razones tecnológicas. Sin embargo, los descubrimientos eficientes dejan entrever la posibilidad de producir industrialmente por medio de catálisis en fase homogénea, en condiciones de temperatura y presión y con una velocidad que jamás se podrían esperar con la catálisis en fase heterogénea.

El fenómeno de la reacción catalítica en una sola fase se conoce desde tiempo atrás, especialmente referido a los fenómenos ácido-base. Hoy en día se llama catálisis en fase homogénea a los sistemas que, reducen notablemente la barrera de la energía de activación. Se conocen casos en donde el sistema no corresponde a las definiciones clásicas como ya que ni es catalítica ni homogénea y, sin embargo, se estudian dentro de esta área porque el catalizador es un compuesto de coordinación o un derivado organometálico. De este modo, es requisito indispensable de los sistemas que se estudian en el contexto de la actualmente llamada catálisis en fase homogénea la presencia de un compuesto de coordinación o complejo.

#### **2.2.4.1 Características de una reacción catalítica en fase homogénea**

- ✓ El efecto del catalizador es puramente cinética. No hace posible una reacción termodinámicamente prohibida, pero puede acelerar enormemente una reacción permitida, al proveer un camino de baja energía de activación.
- ✓ El sitio catalítico microscópico opera de una manera cíclica, a través de una serie de reacciones que se repiten cada vez que se transforma una molécula de sustrato.
- ✓ La especie catalítica activa no es necesariamente el mismo compuesto que se añade a la mezcla de reacción como catalizador. Pueden suceder muchas transformaciones del llamado catalizador. A menudo, las reacciones pre catalíticas dan lugar a un periodo de inducción antes de que comience la catálisis. <sup>[16]</sup>

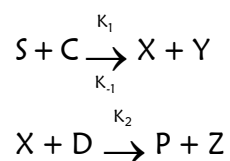


---

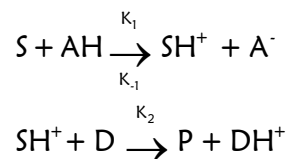
## 2.2.4.2 Tipos de catálisis homogénea

### 2.2.4.2.1 Catálisis Ácido-Base

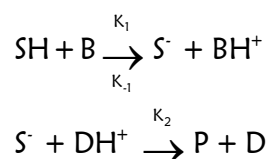
Hay una gran variedad de mecanismos para las reacciones catalizadas, un modelo general, común a reacciones catalizadas por superficies, enzimas o por ácidos y bases es la siguiente:



En catálisis ácido-base, si C es un catalizador ácido (AH), la primera etapa sería la transferencia de un protón del catalizador al sustrato (S), por lo que Y (A<sup>-</sup>) sería la base conjugada del ácido y X (SH<sup>+</sup>) sería el sustrato protonado. En la segunda etapa, SH<sup>+</sup> transfiere un protón a la especie D (que puede ser una molécula de disolvente o de soluto) y que tiene carácter básico.



Si C es un catalizador básico (B), Y sería el ácido conjugado de C (BH<sup>+</sup>), siendo X la molécula de sustrato sin protón (S<sup>-</sup>); en la segunda etapa esta especie captaría un protón de DH<sup>+</sup> (de nuevo una molécula de disolvente o de soluto).



Ostwald y Arrhenius se dieron cuenta de que la capacidad de un ácido para catalizar ciertas reacciones dependía de la conductividad eléctrica de la disolución y no de la naturaleza del anión. La conductividad es una medida de la fuerza del ácido y por lo tanto de la concentración de protones (H<sup>+</sup>), de manera que asumieron que la catálisis ácida efectiva depende únicamente de los protones.

Lo mismo se vio para la catálisis básica, la velocidad dependía de la conductividad pero no de la naturaleza del catión, lo que indicaba que la especie catalítica es el ión hidroxilo (OH<sup>-</sup>).

---

---

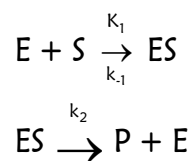
Las reacciones catalizadas por ácidos o bases son las más frecuentes en catálisis homogénea en disolución. En ellas, además de los protones y los iones hidroxilo, es posible que otras especies actúen como catalizadores. De manera que para distinguir ambas situaciones, cuando la catálisis es debida a otras especies además de  $H^+$  y  $OH^-$ , se habla de catálisis ácido-base general y cuando sólo intervienen  $H^+$  y  $OH^-$  se habla de catálisis ácido-base específica.

#### 2.2.4.2.2 Enzimas

Las enzimas son proteínas que catalizan las reacciones bioquímicas en los organismos vivos con una gran especificidad. Existen algunas enzimas con especificidad absoluta, es decir, que sólo son válidas para catalizar una determinada reacción, como la ureasa, que cataliza la hidrólisis de la urea. Las que presentan especificidad de grupo, como las enzimas proteolíticas, que catalizan la hidrólisis de péptidos con ciertas características estructurales. O enzimas con especificidad estereoquímica, ya que catalizan reacciones de un estereoisómero de una determinada molécula y no del otro.

Esta actividad catalítica, para la mayoría de las enzimas está restringida a una zona pequeña de la molécula denominada centro activo. La molécula sobre la que actúa la enzima, denominada sustrato, se enlaza al centro activo formando un complejo ES. Mientras está enlazado a la enzima, el sustrato se transforma en producto, momento en el que se libera de la enzima.

El caso más simple de catálisis enzimática es aquel en el que hay un único sustrato. El mecanismo sería:



donde E y S son la enzima y el sustrato respectivamente, P el producto y ES el complejo de adición enzima-sustrato.

---

---

#### 2.2.4.2.3 Catálisis de organometálicos por complejos de metales de transición

En años más recientes el término catálisis homogénea se ha aplicado más específicamente al uso en solución de ciertos compuestos organometálicos en los cuales un átomo central está rodeado por átomos o moléculas dispuestas en un patrón regular. Estos átomos o moléculas se denominan ligandos, y en función de su naturaleza química, el átomo central al que rodean puede estar en un estado de valencia positiva, negativa o cero. En solución, estos compuestos pueden presentar diferentes estructuras en equilibrio, las cuales pueden tener reactividades diferentes, pero dado que todas las especies se encuentran disueltas en el medio de reacción, es difícil poder establecer por separado su influencia catalítica. [34]

Un compuesto órgano metálico tiene que incluir en su molécula, por lo menos, un enlace directo metal-carbono. Ese enlace puede ser de cualquier tipo químico. Además, el metal también puede tener un enlace con algún otro elemento como el OH-, el -NH<sub>2</sub> o un halógeno. Sin embargo, un gran número de derivados orgánicos de los metales no son órgano metálicos. En el acetato de sodio, CH<sub>3</sub>-COONa, el ión sodio está unido mediante un enlace iónico al oxígeno, no al carbono.

#### 2.2.4.3 Aplicación de líquidos iónicos en catálisis homogénea

En la última década el número de artículos enfocados en la aplicación de líquidos iónicos en diferentes áreas se ha incrementado. Esto se debe principalmente a las características inusuales que poseen los líquidos iónicos permitiendo ser usados en diferentes procesos tales como: electroquímica, catálisis, extracción, separación, biocatálisis, síntesis orgánica etc. La aplicación más importante de los líquidos iónicos ha sido como solvente. Sin embargo se han encontrado otras aplicaciones interesantes como catalizadores y cocatalizadores.

##### 2.2.4.3.1 Líquidos iónicos como solventes en reacciones catalizadas por metales de transición

Los líquidos iónicos son capaces de disolver eficazmente un amplio rango de compuestos, y entre ellos se encuentran los complejos organometálicos de metales de transición. Es así, como el proceso catalítico que se desarrolla pasa a ser homogéneo.

La catálisis homogénea presenta como ventaja frente a la heterogénea que sus centros activos están muy bien definidos y por lo general es sencilla y muy efectiva su optimización. Sin embargo, presenta una gran desventaja desde el punto de vista de la separación de productos y solución catalítica para un posterior proceso de reutilización del catalizador. Es así, como se requiere de la implementación de tecnologías de separación para obtener un proceso más eficiente a nivel industrial.

En la mayoría de los casos existe una interesante interacción entre el líquido iónico (disolvente) y el complejo metálico, que puede tanto beneficiar (potenciando su actividad) como perjudicar (desactivando) el proceso catalítico, todo depende de la influencia que el disolvente tenga sobre las propiedades electrónicas y estéricas del complejo metálico activado. Cuanto mayor sea el conocimiento que se tenga sobre el mecanismo de reacción y las propiedades del líquido iónico, mayor será el éxito de la consecución de una reacción en un medio líquido iónico.

#### 2.2.4.4 Reacciones más comúnmente catalizadas en fase homogénea

Son de interés primordial las reacciones orgánicas de posible aplicación petroquímica y formación de intermediarios en síntesis orgánica, a continuación en la Tabla 5 se enlistan ejemplos:

Tabla 5:

##### Reacciones catalizadas más comunes en fase homogénea

Reacción	Substrato	Catalizador	Producto
Isomerización	1,5-Ciclohexadieno	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	1,3-Ciclohexadieno
Hidrogenación	1-Hexeno	$\text{RhCl}(\text{P}\Phi_3)_3$	n-Hexano
Dimerización	Etileno	$\text{RhCl}_3$	n-Buteno
Trimerización	Butadieno	$\text{Ni}(\text{pi})(\text{C}_3\text{H}_5)$	Ciclododecatrieno
Polimerización	Cloruro de Vinilo	Carbonilos del grupo VIb	Cloruro de Polivinilo
Hidroformilación	Olefinas	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	Aldehídos y Cetonas
Oxidación	Xileno	$\text{Co}(\text{3NOacac})_3$	Ácidos Toluen-carboxílicos

Nota 5. Fuente: Programa Universitario de Energía, Coordinación de Investigación Científica, UNAM (1984). Hidrocarburos y ciencias básicas y aplicadas: La catálisis en México. México D.F.: UNAM, Programa Universitario de Energía.

Una comparación entre algunas características primordiales de un catalizador en fase homogénea y heterogénea se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6:

**Características de la catálisis homogénea y heterogénea**

Propiedad del Catalizador	Homogénea	Heterogénea
Eficiencia		
Centros activos	Todos	Solo los átomos superficiales
Concentración del catalizador	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Media-alta
Problemas de difusión	Prácticamente ausente	Reacción controlada por transferencia de masa
Condiciones de reacción	Medias (50-200 °C) Presiones bajas	Medias-severas Presiones bajas-altas
Aplicabilidad	Baja	Numerosos procesos
Perdida de actividad	Perdida de sitios activos	Sinterización, envenenamiento
Estructura/Estequiometría	Definida	No definida
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación del catalizador	Generalmente laboriosa	Lecho fijo: no necesaria Suspensión: filtrar
Reciclado del catalizador	Posible	No necesaria
Costo pérdidas de catalizador	Alto	Bajo o nulo

Nota 6. Fuente: Cuevas García Rogelio (2009). Catálisis II, Clasificación de los catalizadores. Material no publicado.

# **3. Estado del arte**

---

---

### 3. Estado del arte

Hoy en día existen numerosos ejemplos industriales en los que se emplean líquidos iónicos como catalizadores, soportes o medios de reacción. Es interesante remarcar en este punto los recursos que pusieron de manifiesto las compañías que accedieron a adentrarse en el inexplorado mundo del diseño de plantas industriales empleando líquidos iónicos. En la mayoría de los casos, los resultados superan muy bien las expectativas creadas.

#### 3.1 Nuevos retos en el procesamiento de crudos pesados y extrapesados

La refinación del petróleo es una fase fundamental dentro del plan estratégico de aprovechamiento de reservas de petróleo crudo, ya que permite obtener productos de alto valor y de gran utilidad, entre los cuales se destacan los destilados medios, gasolina y aceites lubricantes. Es así, como la industria de la refinación del petróleo está ingresando en una era muy importante debido al agotamiento de petróleo liviano y un aumento en la exploración y producción de crudo pesado y extrapesado. Esto recae principalmente en los problemas que se presentan cuando los crudos pesados son sometidos a diferentes procesos de conversión generando bajos rendimientos en las fracciones ligeras e incrementos en la producción de fondos de barril (residuos), lo cual se ve reflejado directamente en la economía del uso de tecnologías que existen actualmente para tratar este tipo de crudos no convencionales. De acuerdo al surgimiento de estos inconvenientes, las refinerías han estado trabajando bajo presión para cumplir con la demanda del mercado de combustibles de alta calidad con menores cantidades de compuestos contaminantes. Por esta razón, algunas refinerías ya han estado realizando re-estructuraciones para manipular esta clase de crudo, especialmente en países como China, Canadá, Japón y EE.UU con crecientes demandas de energía.

Durante los últimos 50 años, la catálisis se ha convertido en una de las herramientas más poderosas en los sectores del petróleo, en especial la catálisis de hidrotratamiento (HDT), la cual ha sido reconocida como un campo multidisciplinario que se ha enfocado en estudiar el efecto del soporte, caracterización del catalizador, y actividad catalítica para el proceso de hidrodesulfurización profunda de combustibles, lo cual se manifiesta en el desarrollo de catalizadores altamente activos para destilados medios como NEBULA™

---

---

(New Bulk Activity Exxon Mobil) y STARS™ (Super Type II Active Reaction Sites, Akzo Noble Catalyst) [89]. No obstante, la nueva era de exploración y producción de petróleo crudo pesado ha generado en los investigadores un nuevo desafío en la obtención de productos de alta calidad a partir de este tipo de crudo sin dejar de lado la preservación de la rentabilidad económica durante la etapa de hidroprocesamiento, la cual será una tarea difícil para las refinerías, así como para los investigadores. Es por esto, que diversas investigaciones son llevadas a cabo continuamente con el fin de obtener nuevos catalizadores que presenten un desempeño catalítico más eficiente para este tipo de alimento pesado.

Por otra parte, se ha observado un comportamiento creciente en la demanda de productos del petróleo de alto valor, tales como destilados medios, gasolina y aceites lubricantes, mientras que la demanda de productos de bajo valor como el fueloil y productos basados en residuos ha presentado ligeros decrementos en el mercado. Esto trae como consecuencia una atención inmediata en las refinerías hacia la maximización del rendimiento de productos líquidos a partir de diversos procesos y la valorización de residuos. Al mismo tiempo las preocupaciones ambientales han aumentado, lo que resulta en especificaciones más rigurosas para productos del petróleo, en especial los aceites combustibles.

La selección y aplicación de un esquema de procesamiento sobre un crudo determinado se fundamenta en el conocimiento preciso de la composición fisicoquímica del alimento y los diferentes cambios que presentan las moléculas que lo conforman cuando son sometidas a determinados procesos de craqueo térmico y catalítico, los cuales influyen fuertemente la calidad y cantidad de los productos de refinación. Sin embargo, debido a la naturaleza compleja de las moléculas que conforman los crudos pesados y extra-pesados, y a que no se conoce con exactitud la secuencia de los mecanismos de reacción de las moléculas complejas (resinas y asfaltenos) cuando son convertidas a productos de bajo peso molecular y bajo punto de ebullición, es difícil realizar una selección adecuada del proceso de conversión que permita obtener productos con la calidad requerida, generando simultáneamente una eficiencia máxima en el proceso. En este contexto, diferentes investigaciones se han llevado a cabo con el fin de comprender los cambios físicos y químicos de las moléculas asfaltenos durante el hidroprocesamiento de crudos pesados.



---

---

En la actualidad la implementación de algunas tecnologías existentes de mejoramiento de crudos pesados se realiza en dos etapas secuenciales. La primera etapa consiste en generar crudos de mejor calidad mediante la aplicación de procesos de conversión primaria tales como viscorreducción, coquización, desalfaltado etc. y la segunda etapa se fundamenta en tecnologías de hidroprocesamiento (hidrotratamiento, hidrocracking) con el fin de obtener combustibles que cumplan con las especificaciones requeridas para su posterior comercialización. Sin embargo, cuando los crudos pesados se someten a procesos de rechazo de carbono los rendimientos son relativamente bajos y químicamente ineficientes, y que estos degradan fracciones útiles de alimento a coque. Por otro lado, cuando los procesos catalíticos son utilizados surgen ciertos inconvenientes tales como: decremento en la actividad catalítica del catalizador ocasionada por el contacto directo entre el catalizador y alimentos con altas concentraciones de metales pesados, nitrógeno, azufre etc. (características de crudos pesados), y la difícil movilidad del crudo debido a su alta viscosidad hacia los sitios activos del catalizador donde se generan las reacciones de hidrocracking, hidrodesulfurización, hidrogenación etc., lo cual se ve reflejado directamente en el decremento de la eficiencia de estas tecnologías.

La emersión de estas dificultades técnicas durante el hidroprocesamiento de fracciones pesadas del petróleo y la creciente necesidad de obtener procesos de conversión más eficientes y rentables, ha ocasionado la fuerza impulsora para el desarrollo de nuevas tecnologías de mejoramiento de crudos pesados. Entre las cuales se encuentra la tecnología de catalizadores líquidos iónicos, la cual es el tema central de discusión de este trabajo.

## **4. Descripción de un proceso de síntesis y de los métodos de caracterización**

---

#### 4. Descripción de un proceso de síntesis y de los métodos de caracterización

En esta parte del trabajo se describe el proceso general de síntesis y evaluación del catalizador en fase homogénea, que permitió la transformación de crudos pesados y extra-pesados en crudos más ligeros. Además se hablará sobre los análisis y pruebas a las que fueron sometidas las cargas resultantes. De igual manera se describirán los diferentes métodos y equipos empleados en la etapa de caracterización.

##### 4.1 Síntesis del catalizador homogéneo a base de Níquel

La integración de los componentes para llevar a cabo la síntesis de reacción se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento (Figura 7): Adicionar la cantidad de agua requerida a un matraz Erlenmeyer, manteniendo la agitación y calentamiento en todo momento para homogenizar la mezcla. Adicionar el ácido. Agregar las sales de molibdato a la mezcla anterior y continuar la agitación hasta su completa disolución. Adicionar paulatinamente las sales de níquel. Dejar enfriar la solución y posteriormente colocarla en un frasco transparente y etiquetar.

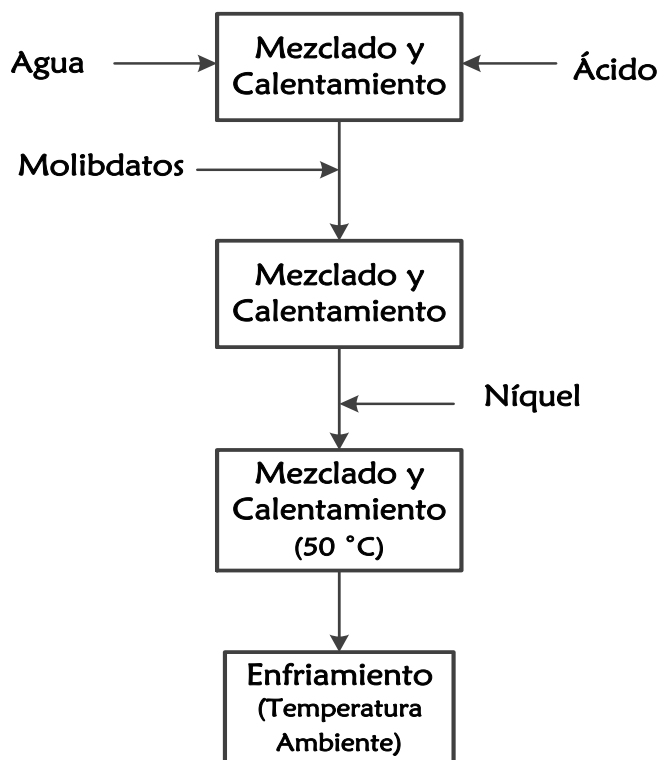


Figura 7. Síntesis del catalizador a base de Níquel

Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

---

## 4.2 Etapas del proceso de evaluación del catalizador homogéneo a base de níquel

Este procedimiento está constituido básicamente por las siguientes etapas: 1. Separación y eliminación del agua contenida en el hidrocarburo, 2. Inyección del catalizador y activación del sistema de reacción, 3. Eliminación de hidrocarburos gaseosos y recuperación de la presión parcial de hidrógeno a diferentes tiempos, 4. Reacción 5. Recuperación de productos destilados.

La figura 8, muestra el esquema general de proceso de mejoramiento del crudo pesado y extra-pesado. Este esquema de proceso integrado se detalla a continuación:

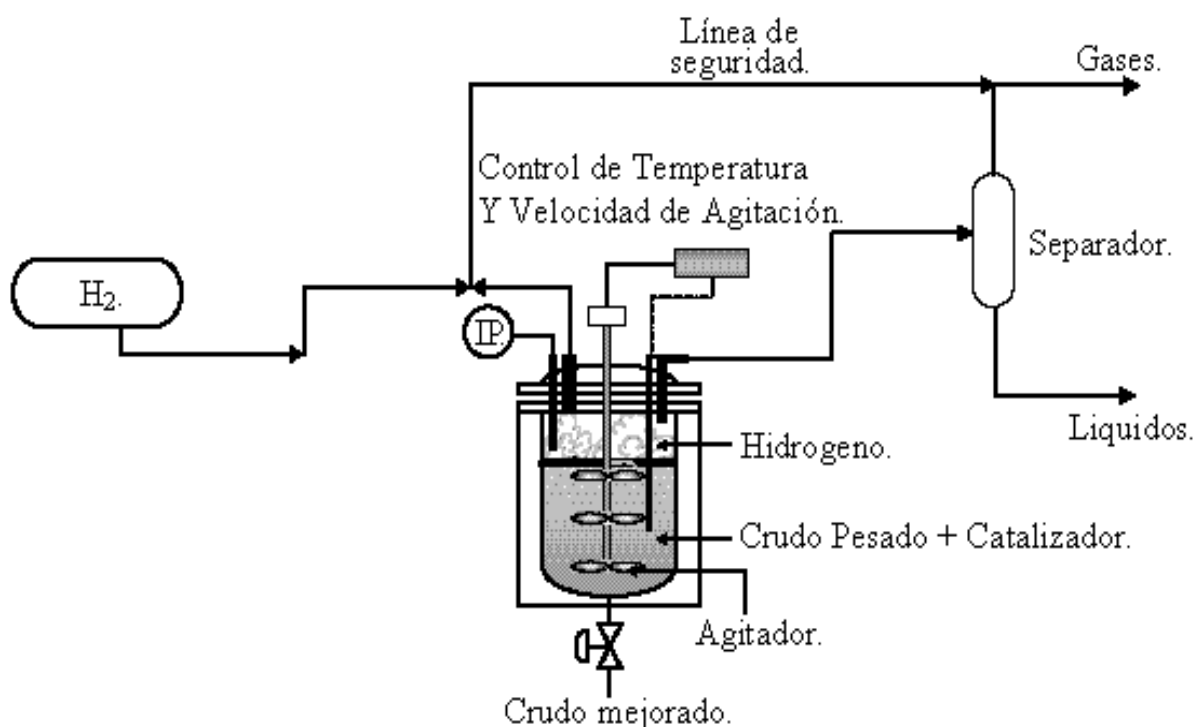


Figura 8. Esquema del equipo de evaluación (Reactor PAR modelo 4561)  
Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Antes de cada prueba catalítica se realiza una limpieza e inspección al sistema de reacción para así garantizar un buen funcionamiento, así como los óptimos resultados en el producto.

---

---

#### 4.2.1 Descripción del proceso de operación de un reactor tipo Batch a nivel laboratorio

Se pesa en el interior del vaso del reactor una cantidad de crudo pesado o extra-pesado, evitando que se derrame en las paredes, posteriormente se añade sobre él una pequeña cantidad de catalizador. Una vez preparada la carga en el reactor se cierra utilizando pinzas de presión para cerciorarse de realizar buen sellado.

Se coloca el vaso dentro de la manta de calentamiento y se conecta los sensores al controlador, una vez hecho esto, conectar la línea de alimentación de  $H_2$  y la línea de desfogue al reactor, así como todas las líneas de servicios requeridas.

Antes de comenzar con el arranque del equipo, cerciorarse que todas las líneas que intervienen tanto en el proceso como las que suministran servicios se encuentren cerradas.

Activar el sistema de agitación para homogenizar la carga, encender el controlador y ajustar el set-point a la temperatura de reacción, finalmente comenzar con el calentamiento.

Al observar un aumento en la temperatura se abre la línea de alimentación de  $H_2$ , esto ocasionará un aumento en la presión del sistema reaccionante, por lo que se debe de hacer de manera intermitente sin rebasar el límite permitido de operación del equipo. Una vez alcanzado el equilibrio, inicia el tiempo de reacción.

Es necesario observar continuamente los cambios en estas variables ya que un aumento o disminución, repercutirían significativamente en los resultados y seguridad del operador.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se apaga el sistema de calentamiento y se procede a liberar la presión del reactor abriendo la válvula de desfogue de manera paulatina, posteriormente cerrar el suministro de servicios dejando que el reactor alcance la temperatura ambiente.

Recuperar los gases condensados en el separador.

Recolectar del vaso la mayor cantidad de producto mejorado para su caracterización.

---

### 4.3 Análisis y caracterización a hidrocarburos mejorados

El proceso de reacción de síntesis mencionado permite que las propiedades físicas y químicas del hidrocarburo sean mejoradas, por ejemplo, disminuye la viscosidad cinemática al incrementar la gravedad API; cambia la composición por familias de hidrocarburos (SARA), incrementa la proporción de saturados y aromáticos y disminuye la correspondiente a resinas y asfáltenos, así mismo, se reduce el contenido de azufre y nitrógeno, y se obtiene un mayor rendimiento de destilados de alto valor comercial, orientando su selectividad hacia gasolina, diésel y gasóleos principalmente, de tal manera que se obtiene un crudo mucho más ligero.

Los cambios físicos y químicos en el producto son caracterizados según los métodos establecidos en las normas ASTM (American Society for Testing and Material). La Gravedad API se mide de acuerdo al método descrito en la norma ASTM D 287, la viscosidad se determina usando el método ASTM D 445, el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos) mediante la aplicación del método ASTM D 4124, y finalmente el contenido de azufre en el aceite se mide por el método ASTM D 4294.

---

---

### **4.3.1 Designación ASTM D 287–92 (Reaprobada 2000)** **Método de prueba estándar para la determinación de la gravedad API de petróleo crudo y sus derivados (Método del Hidrómetro)**

#### **Objetivo**

Este método de prueba basa su medición en un hidrómetro de vidrio, para la obtención de gravedad API de crudos y derivados del petróleo manejados normalmente como líquidos y con una presión de vapor Reid (Método de Prueba D 323) de 26 Psi (180 kPa) o menos. Las gravedades son determinadas a 60 °F (15.56 °C), o convertidas a valores a 60 °F, por medio de tablas estándar.

#### **Resumen del método**

Este método está basado en el principio de que la gravedad o densidad de un líquido varía directamente con la profundidad de inmersión de un cuerpo flotante en este. El cuerpo flotante, el cual está graduado en unidades de gravedad API, es llamado hidrómetro. La gravedad API es leída observando el hidrómetro flotando libremente y notando la graduación más cercana a la intersección aparente del plano horizontal del líquido con la escala vertical del hidrómetro, después que se ha alcanzado un equilibrio en la temperatura. La temperatura de la muestra puede ser leída en un termómetro exacto ASTM sumergido en la muestra o desde el termómetro que es parte integral del hidrómetro (Termo-hidrómetro).

#### **Importancia y uso**

Una determinación exacta de la gravedad del petróleo y sus derivados, es necesaria para la conversión de volúmenes medidos a volúmenes a la temperatura estándar de 60 °F (15.56 °C). La gravedad es un factor que gobierna la calidad de los petróleos crudos. Sin embargo, la gravedad de los productos derivados es un indicador incierto de su calidad. Correlacionado con otras propiedades, la gravedad puede ser usada para dar una aproximación de la composición del hidrocarburo y el calor de combustión.

---

---

## Equipos

Hidrómetros de vidrio: Graduados en grados API como se describe en la Tabla 7 y conforme a la Especificación E100, o las Especificaciones IP para Hidrómetros para petróleo.

Designación	Tipo	Rango, °API		Escala	
		Total Series	Cada Unidad	División	Error
1H a 10H	Largo sencillo	-1 a 1001	12	0.1	0.1
21H a 40H	Corto sencillo	0 a 101	6	0.1	0.2
51H a 60H	Termohidrómetro	-1 a 101	12	0.1	0.1
71H a 74H	Termohidrómetro	-1 a 41	12	0.1	0.1
<sup>A</sup>	Termohidrómetro	-1 a 1001	8	0.1	0.1

Nota 7. Fuente: Designación ASTM D 287-92 (Reaprobada 2000) Método de prueba estándar para la determinación de la gravedad API de petróleo crudo y sus derivados (Método del Hidrómetro). <sup>A</sup> Termómetros con rango de ocho grados son disponibles.

Termómetros: Presentan un rango de -5 a 215 °F y conforme a los requerimientos para Termómetros 12F como se describe en la Especificación E100 o Termómetros 64F de las Especificaciones para Termómetros estándar IP. No se requiere termómetro si se emplea un termohidrómetro.

Probeta de metal, de vidrio claro o plástico: Por conveniencia en el llenado, el cilindro debe tener un labio sobre el borde. El diámetro interno de la probeta debe ser al menos 25 mm más grande que el diámetro externo del hidrómetro usado. La altura de la probeta debería ser tal, que la longitud de la columna de la muestra que contiene sea mayor al menos 25 mm que la porción del hidrómetro, la cual está sumergida por debajo de la superficie de la muestra. Para pruebas en campo, un ladrón de muestras de tamaño considerable puede ser usado.

## Procedimiento

Para pruebas de referencia, usar hidrómetros sencillos (1H a 10H). Para pruebas de campo, usar termohidrómetros. Ajuste la temperatura de la muestra de acuerdo con la Tabla 8. Para pruebas de campo, pueden ser usadas temperaturas diferentes a las listadas en la Tabla 8. La probeta deberá tener aproximadamente la misma temperatura de la muestra a ser probada.



Tabla 8. Condiciones límites y temperaturas de prueba				
Tipo de Muestra	Gravedad Límite	Punto de Ebullición Inicial Límite	Otros límites	Temperatura de Prueba
Altamente volátil	Más liviano que 70 °API			Refrigerar a 35 °F (2 °C) o menos en su contenedor original cerrado
Moderadamente volátil	Más pesado que 70 °API	Por debajo de 250 °F (120°C)		Refrigerar a 65 °F (18 °C) o menos en su contenedor original cerrado
Moderadamente volátil y viscoso	Más pesado que 70 °API	Por debajo de 250 °F (120°C)	Muy viscoso a 65 °F (18 °C)	Calentar a temperatura mínima para suficiente fluidez
No volátil	Más pesado que 70 °API	Por debajo de 250 °F (120°C)		Cualquier temperatura entre 0 y 195 °F (-18 y 90 °C) según conveniencia 60 ± 0.25 °F (15.56 ± 0.1 °F)
Mezclas no derivadas del petróleo o hidrocarburos puros esencialmente				

Nota 8. Fuente: Designación ASTM D 287-92 (Reaprobada 2000) Método de prueba estándar para la determinación de la gravedad API de petróleo crudo y sus derivados (Método del Hidrómetro)

Transfiera la muestra dentro de una probeta limpia sin salpicar, con el fin de evitar la formación de burbujas de aire y reducir al mínimo la evaporación de los componentes de menor ebullición en las muestras más volátiles. (Peligro-Extremadamente Inflamables. Los vapores pueden causar un incendio). Para las muestras más volátiles, transfiera a la probeta usando una pera de succión de caucho (Peligro-No comience a succionar con la boca). Antes de insertar el hidrómetro remueva cualquier burbuja de aire. Después de que ellas se agrupen en la superficie de la muestra, tóquelas con una pieza de papel filtro. Para pruebas de campo, realizar la medida directamente en el ladrón. Ubicar el recipiente que contiene la muestra en posición vertical en un lugar libre de corrientes de aire. Tome precauciones para prevenir cambios apreciables en la temperatura de la muestra durante el tiempo necesario para completar la prueba. Durante este periodo, la temperatura del medio circundante no debe cambiar más de 5°F (2 °C).

---

Sumerja el hidrómetro lentamente dentro de la muestra y cuando esté bien centrado, trate de hundirlo por lo menos 2 escalas dentro del líquido y entonces suéltelo; mantenga el resto del hidrómetro seco, ya que los volúmenes innecesarios en esos lugares cambian el peso efectivo del instrumento afectando así la lectura obtenida. En muestras de baja viscosidad, impartir un pequeño y suave giro en la punta del hidrómetro ayuda a que el fluido devuelva el instrumento flotando este libremente lejos de las paredes de la probeta. Hay que dar suficiente tiempo al hidrómetro, hasta que este se quede completamente estacionario y para que todas las burbujas de aire lleguen a superficie. Esto es particularmente necesario en el caso de las muestras más viscosas.

---

### 4.3.2 Designación ASTM D 445-06

#### Método de prueba estándar para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (y cálculo de la viscosidad dinámica)

#### Objetivo

Este método de prueba especifica un procedimiento para la determinación de la viscosidad cinemática,  $v$ , de derivados del petróleo líquidos, tanto transparentes y opacos, al medir el tiempo para que un volumen de líquido fluya por gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado. La viscosidad dinámica,  $\eta$ , puede obtenerse multiplicando la viscosidad cinemática,  $v$ , por la densidad,  $\rho$ , del líquido.

#### Resumen del método

El tiempo se mide a un volumen fijo de líquido para fluir por gravedad a través de los capilares de un viscosímetro calibrado bajo una cabeza de conducción reproducible y a una temperatura estrechamente controlada y conocida. La viscosidad cinemática (valor determinado) es el producto del tiempo de flujo medido y la constante de calibración del viscosímetro. Se necesitan dos de esas determinaciones para calcular un resultado de viscosidad cinemática que es el promedio de dos de los valores determinados aceptables.

#### Importancia y uso

Muchos productos derivados del petróleo, y algunos materiales no petroleros, se usan como lubricantes, y el correcto funcionamiento del equipo depende de la viscosidad apropiada del líquido. Además, conocer la viscosidad de muchos combustibles derivados del petróleo es importante para un adecuado almacenamiento, óptima manipulación, y condiciones de operación. Por lo tanto, la determinación precisa de la viscosidad es esencial para muchas especificaciones de productos.

---

## Equipos

Viscosímetros: Use sólo viscosímetros calibrados de tipo de capilar de vidrio, capaz de ser utilizado para determinar viscosidad cinemática dentro de los límites de la precisión indicada en la sección de precisión.

Aparato de Viscosímetros automatizado: Puede ser utilizado siempre que se imiten las condiciones físicas, operaciones o procesos del aparato manual. Cualquier Viscosímetro, dispositivo de medición de la temperatura, control de temperatura, controlador de la temperatura del baño o dispositivo temporizador incorporado en el aparato automático deberá ajustarse a las especificaciones para estos componentes como se indica en la Sección 6 de este método de ensayo.

Soportes de viscosímetro: Utilizar los soportes del viscosímetro para permitir que todos los viscosímetros que tengan el menisco superior directamente sobre el menisco inferior se suspendan verticalmente dentro de  $1^\circ$  en todas las direcciones. Aquellos viscosímetros cuyos meniscos superiores se desplacen directamente encima del menisco inferior deben suspenderse verticalmente dentro de  $0.3^\circ$  en todas las direcciones (Ver Especificaciones D 446 e ISO 3105).

Temperatura Controlada: Utilice un líquido transparente en el baño de suficiente profundidad, tal que en ningún momento durante la medición del tiempo de flujo, cualquier porción de la muestra en el viscosímetro sea inferior a 20 mm por debajo de la superficie del baño líquido o menos de 20 mm por encima del fondo de la bañera.

Dispositivo Sincronizador: Utilice cualquier dispositivo de tiempo que sea capaz de tomar las lecturas con una discriminación de 0.1 s o mejores y tenga una precisión dentro de 60,07% (mirar en anexo A3) de la lectura cuando se prueba en los intervalos mínimo y máximo de tiempos de flujo esperados

## Procedimiento general para la viscosidad cinemática

Ajustar y mantener el baño del viscosímetro a la temperatura requerida de prueba dentro de los límites indicados en el punto 6.3.1 teniendo en cuenta las condiciones que figuran en el anexo A2 de esta norma y las correcciones suministradas en los certificados de calibración de los termómetros.

Los termómetros se mantendrán en posición vertical en las mismas condiciones de inmersión como cuando se calibra.

---

---

A fin de obtener la medición más confiable, se recomienda utilizar dos termómetros con certificados de calibración válidos (Ver 6.4)

Deben ser vistos con un conjunto de lentes dando aproximadamente cinco veces de aumento adaptados para eliminar los errores de paralaje.

Seleccionar un viscosímetro limpio, seco y calibrado con un intervalo que cubra la viscosidad cinemática estimada (es decir, una capilaridad amplia de un líquido muy viscoso y una capilaridad más estrecha para un líquido más fluido). El tiempo de flujo para viscosímetros manuales no deberá ser inferior a 200 s o el tiempo señalado en las Especificaciones D-446. Se permiten tiempos de flujo menores a 200 s para viscosímetros automatizados, siempre que cumplan los requisitos de 6.1.2

Los detalles específicos de operación varían para los diferentes tipos de viscosímetros que figuran en Tabla A1.1. El instructivo de operación para los diferentes tipos de viscosímetros se da en la Especificaciones D-446.

Cuando la temperatura de prueba está por debajo del punto de rocío, llenar el viscosímetro de manera normal como se requiere en 11.1. Para garantizar que la humedad no se condense o congele en las paredes del capilar, extraer la muestra de prueba en el capilar de trabajo y bulbo de temporización, colocar los tapones de goma en los tubos para sujetar la parte de la prueba en su lugar e insertar el viscosímetro en el baño. Después de la inserción, permitir al viscosímetro alcanzar la temperatura del baño y luego quitar los tapones. Al realizar las determinaciones manuales de viscosidad, no utilizar los viscosímetros que no pueden retirarse del baño de temperatura constante para la carga de la porción de muestra.

Se permite el uso de tubos de secado empaquetados de manera suelta fijados a los extremos abiertos del viscosímetro, pero no se requiere. Si se utilizan, los tubos de secado deberán ajustarse al diseño del viscosímetro y no restringir el flujo de la muestra por las presiones creadas en el instrumento.

Los viscosímetros usados para fluidos de silicona, fluorocarbonos y otros líquidos que son difíciles de eliminar mediante el uso de un agente de limpieza, deberán ser reservados para el uso exclusivo de los líquidos, excepto durante su calibración. Estos viscosímetros están sujetos a controles de calibración a intervalos frecuentes. Los lavados de disolventes en estos viscosímetros no deben ser utilizados para la limpieza de otros viscosímetros.

---

### 4.3.3 Designación ASTM D 4294-10

#### Método de prueba estándar para la determinación de azufre en el petróleo y productos derivados de petróleo por espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva

##### Alcance

Este método cubre la determinación de azufre total en petróleo y productos de petróleo que están en una sola fase y cada líquido a condiciones normales, licuables con calor moderado o soluble en solventes de hidrocarburos. Estos materiales pueden incluir diésel, combustible de aviación, keroseno, otros aceites destilados, nafta, aceite residual, aceite lubricante básico, aceite hidráulico, aceite crudo, gasolina (todas sin plomo), gasohol, biodiesel y productos de petróleo similares

##### Resumen del método

La muestra se coloca en el haz emitido desde una fuente de rayos X. Se mide las características de la radiación X excitada, resultante, y el conteo acumulado es comparado con conteos de muestras de calibración medidas previamente para obtener la concentración de azufre en porcentaje en masa o mg/Kg. Se requieren un mínimo de tres grupos de muestras de calibración para abarcar el rango de concentración de 0.0 a 0.1% en masa, de 0.1 a 1.0 % en masa, y de 1.0 a 5.0 % en masa de azufre (ver práctica D-7343).

##### Importancia y uso

Este método de ensayo proporciona una rápida y precisa medición de azufre total en los productos del petróleo con un mínimo de preparación de la muestra. Un tiempo de análisis típico es de 1 a 5 min por muestra.

La calidad de muchos productos derivados del petróleo está relacionada con la cantidad de azufre presente. El conocimiento de la concentración de azufre es necesario para propósitos de procesamiento. También hay reglamentos promulgados por organismos federales, estatales y locales que restringen la cantidad de azufre presente en algunos combustibles.

---

---

Este método de ensayo proporciona un medio de cumplimiento de las especificaciones o los límites establecidos por la normativa para el contenido de azufre de los productos derivados del petróleo.

Si se aplica este método a productos de petróleo con matrices significativamente diferentes en composición a los materiales de calibración especificado en este método de ensayo, los avisos y las recomendaciones de la Sección 5 se deben observar cuando se interpreten los resultados.

### **Aparato**

Analizador de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva: puede ser usado si su diseño incorpora, como mínimo, las siguientes características y si los resultados de ensayo del equipo arrojan resultados similares o equivalentes en las muestras de interés. Las características de diseño requeridas incluyen:

Fuente de excitación de rayos X: Fuente de rayos X con energía por encima de 2,5 keV.

Copa de muestra removible: Equipada con membranas fílmicas transparente a los rayos X, reemplazables y que pueden contener la muestra hasta al menos 4 mm de profundidad y un diámetro de por lo menos 10 mm.

Detector de rayos X: Con la sensibilidad y un valor de resolución que no exceda de 800 eV en 2.3 KeV.

Filtros: u otros medios de discriminar entre la radiación  $K\alpha$  de azufre y otros rayos X de mayor energía.

Acondicionamiento de señal y el manejo de datos electrónica que incluyen las funciones de conteo de intensidad de los rayos X: Con un mínimo de dos regiones de energía, correcciones por superposición espectral, y la conversión de la intensidad de rayos X de azufre en por ciento masa.

Display o la impresora: Que se lea en el % de azufre en masa o mg/kg de azufre.

---

---

## Procedimiento

Una muestra de control de calidad es medida antes de analizar muestras desconocidas para verificar que el método de ensayo está en control. Esta muestra se analizará de igual manera que cualquier muestra desconocida. Si la repetibilidad en muestras de control de calidad escogida es mayor que el valor de repetibilidad esperado para aquella concentración (valor de aceptación obtenida de la tabla 6) se estima que el procedimiento está fuera del control y el instrumento debe ser recalibrado antes de realizar cualquier análisis en lugar de muestras líquidas.

**Análisis de muestras desconocidas:** Llenar la copa con la muestra a ser analizada aproximadamente tres cuartos de la capacidad de la celda. Antes de llenar la celda, puede ser necesario calentar las muestras viscosas de manera que puedan escurrir fácilmente hacia la celda. Asegurar que no existan burbujas de aire entre la ventana de la celda y la superficie de la muestra líquida. Analizar cada muestra una vez. Si la concentración del primer análisis es menos de 100 mg/kg, repetir la medición usando una celda nueva y una porción nueva de la muestra, y obtener el promedio de las lecturas para el contenido de azufre en la muestra desconocida.

Medir una muestra de control de calidad al final de cada grupo o lote, pero no menos que cada 10 muestras desconocidas, para verificar que el método esté bajo control. En todas las situaciones en donde las muestras de control de calidad varían en más de la repetibilidad esperada para esa concentración (Tabla 6), el análisis tiene que ser discontinuado y tomar la acción correctiva para encontrar la fuente de error. Usar una muestra de control de calidad con un valor cercano a la concentración de azufre de la muestra desconocida. Referirse a la sección 15.

Para las muestras que contienen 100 mg/kg de azufre total o menos se requieren determinaciones por duplicado. Cada determinación tiene que ser hecha sobre una nueva porción de material de muestra y analizada en concordancia con 12.1 y 12.2. La diferencia entre los análisis por duplicado deben ser iguales o menores que los valores de repetitividad indicados en la Tabla 6. Si la diferencia es más grande, investigar la preparación de la muestra para identificar cualquier posible fuente de contaminación de la muestra y repetir el análisis. La razón para las mediciones por duplicadas es para identificar los problemas asociados con la contaminación de la muestra, resultando en una mejora de la precisión de los resultados a niveles de azufre muy bajos.



---

#### 4.3.4 Designación ASTM D 4124-09

##### Método de prueba estándar para la separación de asfalto en cuatro fracciones

#### Alcance

Este método de ensayo trata sobre la separación de cuatro fracciones definidas de asfaltos de petróleo. Las cuatro fracciones se definen como ácidos grasos saturados, aromáticos nafténicos, aromáticos polares, y asfáltenos insolubles en iso-octano. Este método también se puede utilizar para aislar ácidos grasos saturados, aromáticos, nafténicos y aromáticos polares a partir de productos de destilado, tales como aceites de gas de vacío, aceites lubricantes y materiales de ciclo. Estos productos destilados por lo general no contienen asfáltenos.

#### Importancia y uso

Este método de ensayo se separa en cuatro fracciones asfaltos bien definidos. El análisis de estas fracciones se puede utilizar para evaluar la composición de asfalto (1, 2). Por ejemplo, se puede comparar las proporciones de las fracciones con otros sistemas de asfalto para evaluar el procesamiento y el envejecimiento de los parámetros que se relacionan con las propiedades de rendimiento del asfalto.

# **5. Análisis de resultados**

---

## 5. Análisis de resultados

La calidad del crudo en este proyecto se especifica a través de una serie mínima de propiedades físicas y químicas como su densidad, viscosidad, contenido en azufre, curva de destilación, contenido de aromáticos, saturados, resinas y asfáltenos.

### 5.1 Análisis de propiedades a hidrocarburos mejorados

#### 5.1.1 Viscosidad

Aumentando la temperatura del hidrocarburo se consigue disminuir la viscosidad al generar un incremento en la velocidad de las moléculas y por ende disminuir la fuerza de cohesión, así como también la resistencia molecular interna al desplazamiento.

Un aumento en la temperatura no es el único factor que puede ocasionar variación en la viscosidad de un hidrocarburo, por ejemplo, el aumentar la presión en forma mecánica sin adición de gas, resultaría en un aumento en la viscosidad; este comportamiento obedece a que está disminuyendo las distancias entre las moléculas y en consecuencia se está aumentando la resistencia de las moléculas a desplazarse. Aunque la presión no fue alterada de manera mecánica en la reacción o en la caracterización del hidrocarburo nos permite entender más sobre su comportamiento. Por otra parte, la adición del hidrogeno molecular ( $H_2$ ) en forma de gas al hidrocarburo a condiciones constantes de temperatura durante el proceso de mejoramiento redujo su viscosidad y esto provoco que las moléculas relativamente pequeñas de los componentes del gas pasaron a formar parte de la configuración molecular y aumenta la separación intermolecular entre las moléculas complejas de la fase líquida, lo cual reduce la resistencia al movimiento.

Los valores de viscosidad que aquí se reporta son resultados de la aplicación del método experimental descrito en la norma ASTM-D 445 (Test for Determinación of Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids) aplicado a muestras de hidrocarburos mejorados. Las muestras de crudo tienen un tiempo de retención de 60 minutos en el reactor con  $100 \text{ kg/cm}^2$  de presión y temperatura variable que van desde los 25 a los 450 °C. A cada medición se le designa valores del sistema CGS en cSt).

A continuación se presentan una serie de gráficas que describen el comportamiento entre las variables de temperatura y viscosidad. Para el cálculo de las viscosidades se empleó un viscosímetro rotatorio a temperaturas de operación de 37.8, 25 y 20 °C durante 20 minutos.

Gráfica 1:  
**Viscosidad cinemática, prueba a 350 °C**

Tabla 9:  
**Datos para la obtención de la gráfica 1**

Vis. (cSt)	Temp. (°C)	Temp. (K)	Z	X	Y	a	b	R <sup>2</sup>
				log(T)	log(log Z)			
3979	20	293.15	3979.7	2.467	0.556	10.04045	-3.84393	0.99909
2451	25	298.15	2451.7	2.474	0.530			
747	37.8	310.95	747.7	2.493	0.458			

Nota 9: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Tabla 10:  
**Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 1**

Ecuación	$y = a + b \cdot x$		
R de Pearson	-0.99977		
R-Cuadrada	0.99909		
		Valor	Error estándar
Ajuste lineal Vis. 350 °C	Intercepción	10.04045	0.20294
	Pendiente	-3.84393	0.0819

Nota 10: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Gráfica 2:  
**Viscosidad cinemática, prueba a 370 °C**

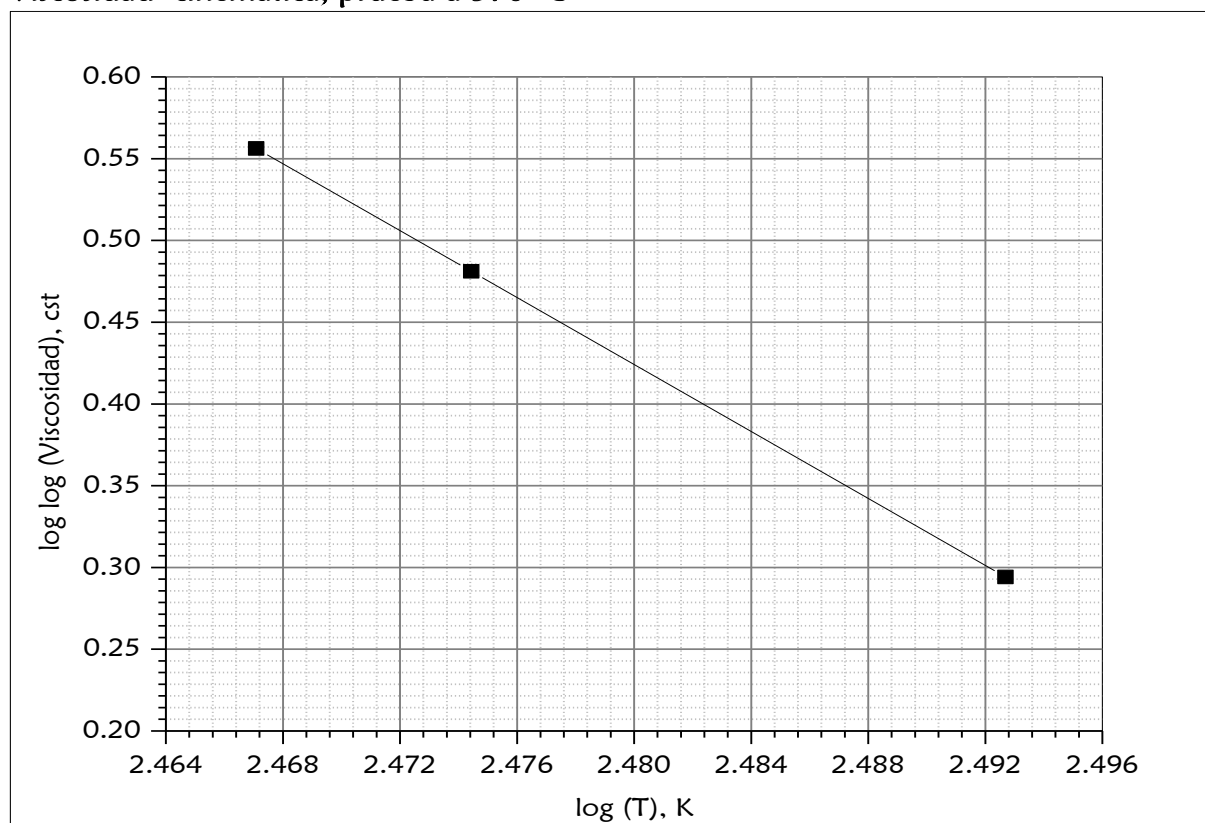


Tabla 11:  
**Datos para la obtención de la gráfica 2**

Vis. (cSt)	Temp. (°C)	Temp. (K)	Z	X	Y	a	b	R <sup>2</sup>
				log(T)	log(log Z)			
3979	20	293.15	3979.7	2.467	0.556	25.81858	-10.23972	-
1065	25	298.15	1065.7	2.474	0.481			
93	37.8	310.95	93.7	2.492	0.294			

Nota 11: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Tabla 12:  
**Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 2**

Ecuación	$y = a + b \cdot x$		
R de Pearson	-1		
R-Cuadrada			
		Valor	Error estándar
Ajuste lineal Vis. 370 °C	Intercepción	25.81858	-
	Pendiente	-10.23972	-

Nota 12: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Gráfica 3:  
**Viscosidad cinemática, prueba a 380 °C**

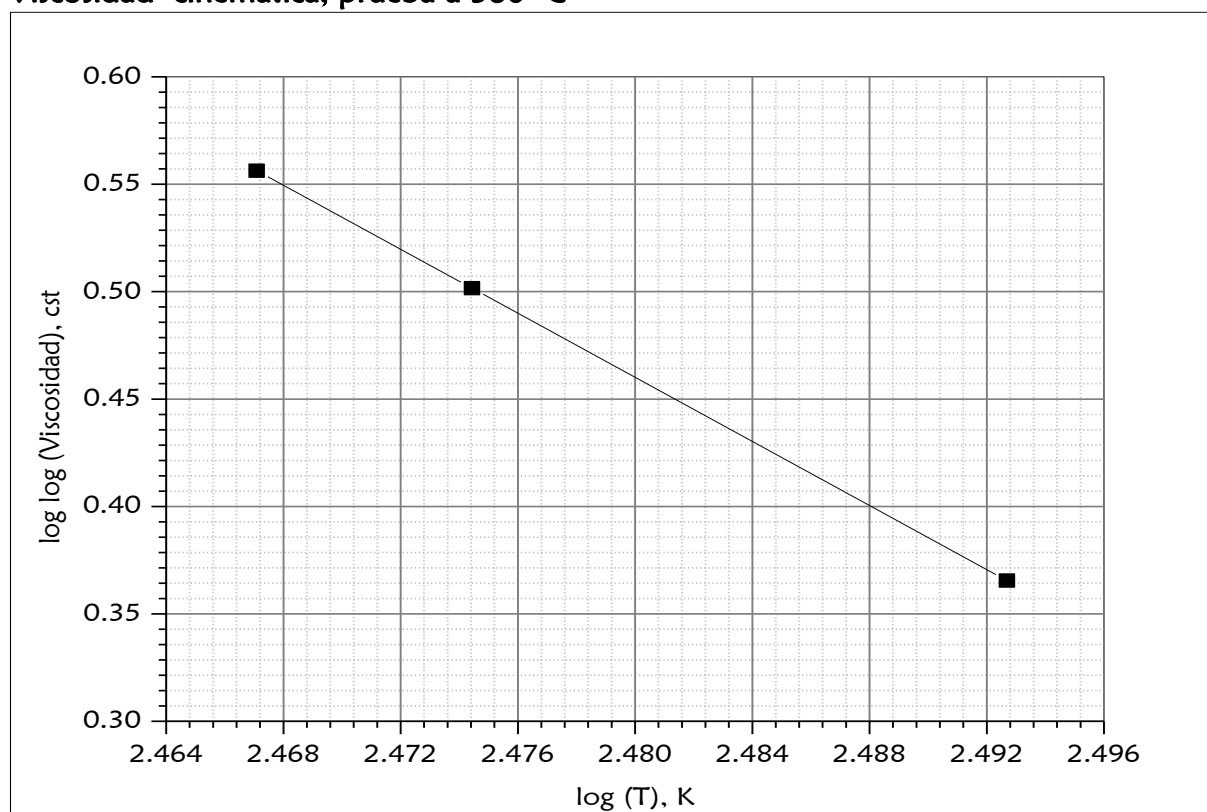


Tabla 13:  
**Datos para la obtención de la gráfica 3**

Vis. (cSt)	Temp. (°C)	Temp. (K)	Z	X	Y	a	b	R <sup>2</sup>
				log(T)	log(log Z)			
3979	20	293.15	3979.7	2.467	0.556	18.93946	-7.45136	-
1492	25	298.15	1492.7	2.474	0.502			
209	37.8	310.95	209.7	2.493	0.366			

Nota 13: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Tabla 14:  
**Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 3**

Ecuación	$y = a + b \cdot x$		
R de Pearson	-1		
R-Cuadrada	-		
		Valor	Error estándar
Ajuste lineal Vis. 380 °C	Intercepción	18.93946	-
	Pendiente	-7.45136	-

Nota 14: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Gráfica 4:  
**Viscosidad cinemática, prueba a 390 °C**

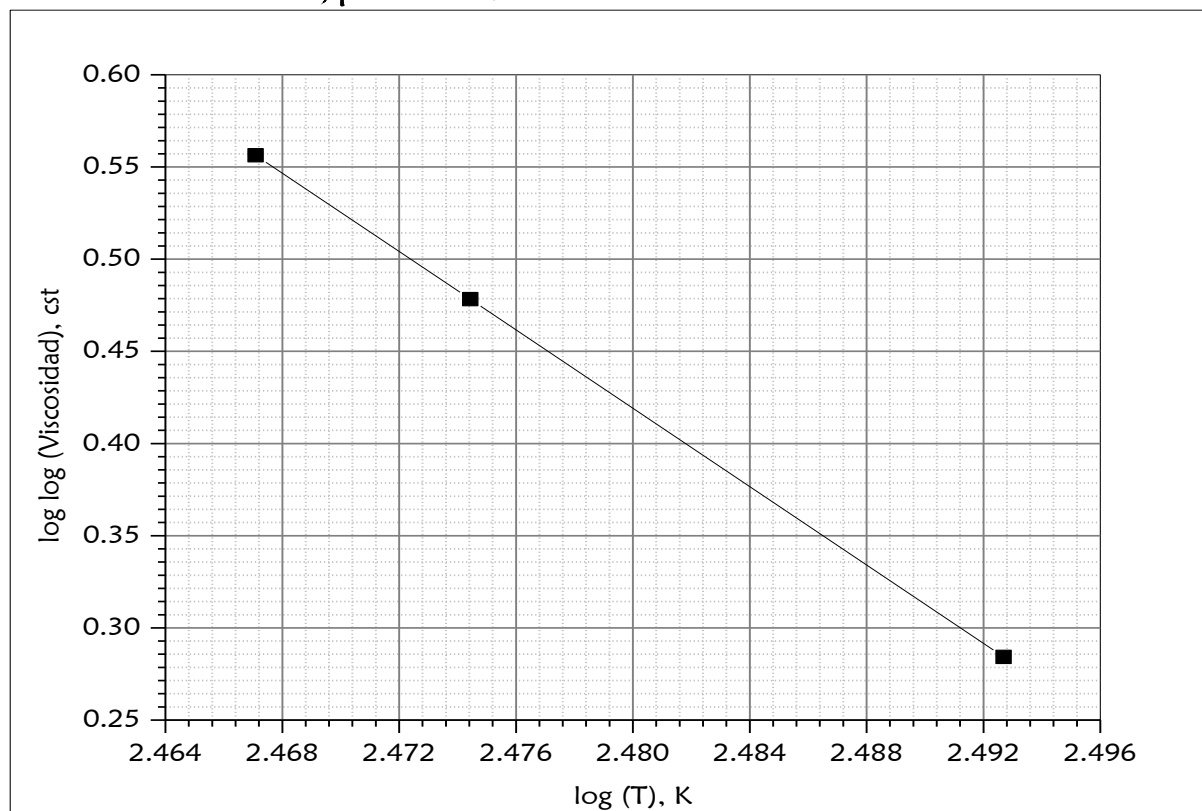


Tabla 15:  
**Datos para la obtención de la gráfica 4**

Vis. (cSt)	Temp. (°C)	Temp. (K)	Z	X	Y	a	b	R <sup>2</sup>
				log(T)	log(log Z)			
3979	20	293.15	3979.7	2.467	0.556	26.76911	-10.625	-
1018	25	298.15	1018.7	2.474	0.478			
84	37.8	310.95	84.7	2.493	0.284			

Nota 15: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Tabla 16:  
**Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 4**

Ecuación	$y = a + b \cdot x$		
R de Pearson	-1		
R-Cuadrada	-		
		Valor	Error estándar
Ajuste lineal Vis. 390 °C	Intercepción	26.76911	-
	Pendiente	-10.625	-

Nota 16: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Gráfica 5:  
**Viscosidad cinemática, prueba a 400 °C**

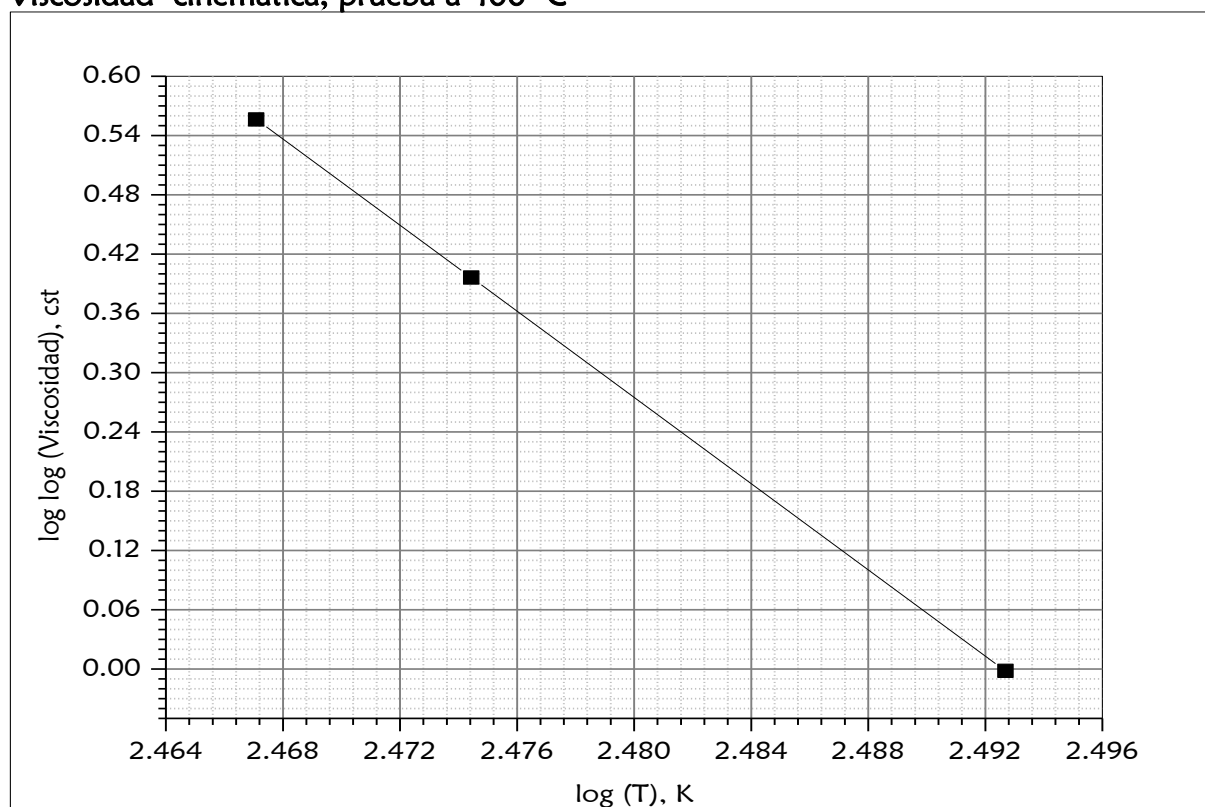


Tabla 17:  
**Datos para la obtención de la gráfica 5**

Vis. (cSt)	Temp. (°C)	Temp. (K)	Z	X	Y	a	b	R <sup>2</sup>
				log(T)	log (log Z)			
3979	20	293.15	3979.7	2.467	0.556	54.3466	-21.80315	-
309	25	298.15	309.7	2.474	0.396			
9.9	37.8	310.95	10.6	2.4927	-0.002			

Nota 17: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.



Tabla 18:

Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 5

Ecuación	$y = a + b \cdot x$		
R de Pearson	-1		
R-Cuadrada	-		
		Valor	Error estándar
Ajuste lineal Vis. 400 °C	Intercepción	54.3466	-
	Pendiente	-21.80315	-

Nota 18: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Gráfica 6:

Viscosidad cinemática, prueba a 450 °C

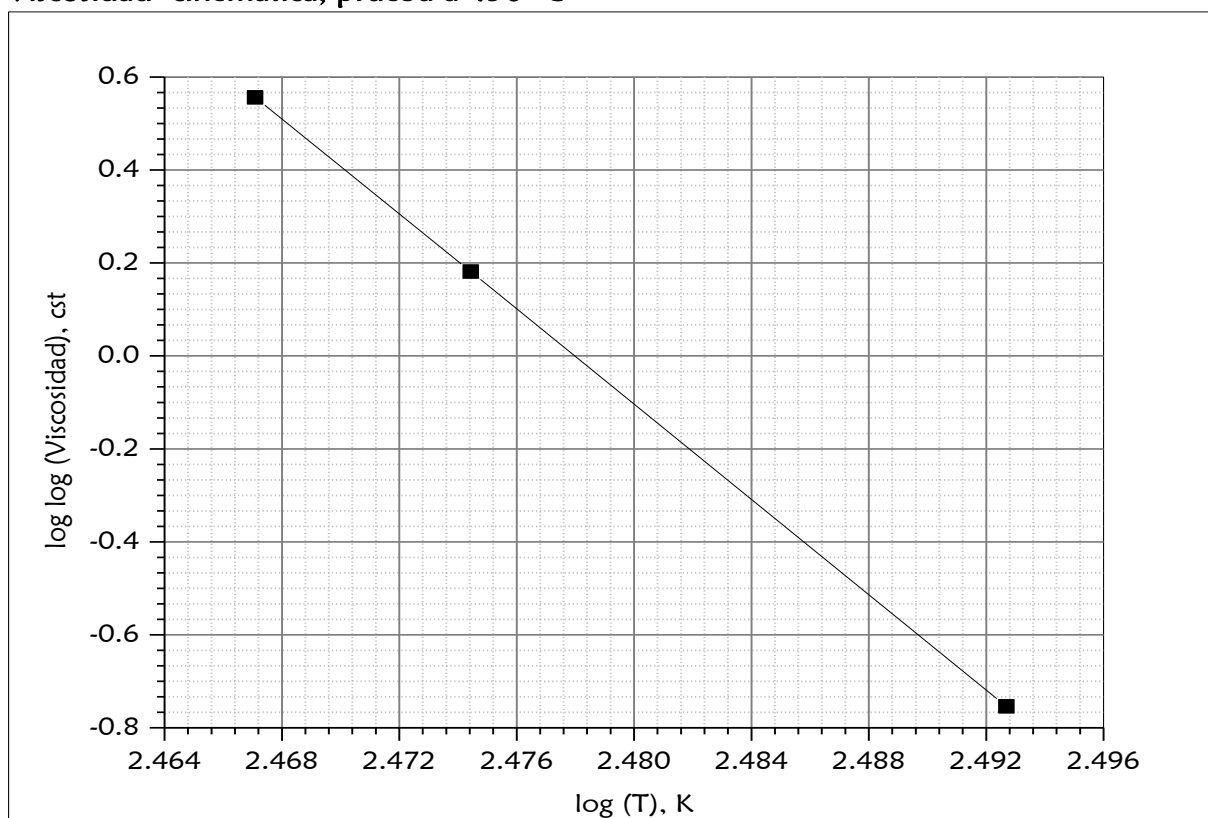


Tabla 19:

Datos para la obtención de la gráfica 6

Vis. (cSt)	Temp. (°C)	Temp. (K)	Z	X	Y	a	b	R <sup>2</sup>
				log(T)	log (log Z)			
3979	20	293.15	3979.7	2.467	0.556	126.85041	-51.19154	-
33	25	298.15	33.7	2.474	0.181			
1.5	37.8	310.95	2.2	2.492	-0.754			

Nota 19: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Tabla 20:

**Datos estadísticos correspondientes a la gráfica 6**

Ecuación	$y = a + b \cdot x$		
R de Pearson	-1		
R-Cuadrada	-		
		Valor	Error estándar
Ajuste lineal Vis. 450 °C	Intercepción	126.85041	-
	Pendiente	-51.19154	-

Nota 20: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

### Análisis de resultados

Analizando el grafico 1 el coeficiente de relación de Pearson (r) indica una dependencia total entre las dos variables llamada relación directa: cuando una de ellas aumenta, la otra también lo hace en proporción constante, siendo su valor de  $r \approx 1$ , manteniendo una correlación perfecta. Esto también aplica para valores de  $0 < r < 1$ . Para el resto de las gráficas desde la 2 hasta la 6 el coeficiente de relación de Pearson (r) es igual a -1, este valor indica que existe una correlación negativa perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables llamada relación inversa: cuando una de ellas aumenta, la otra disminuye en proporción constante.

De acuerdo a la serie de graficas que se realizaron con tendencia logarítmica entre la viscosidad cinemática y la temperatura se puede deducir que la temperatura y la viscosidad se comportan de manera inversamente proporcionales, es decir ante un aumento de temperatura la viscosidad disminuye, este comportamiento es específico de las gráficas correspondientes a temperaturas de reacción entre 370 y 450 °C; para 350 °C del análisis instrumental de viscosidad se deduce que no hay una mejora significativa a esta temperatura de reacción.

La eficiencia registrada entre el catalizador y el aumento de la temperatura para que exista una reducción en la viscosidad cinemática se da en un rango de 370 a 450 °C.

Un aumento en la presión no afecta los valores de la viscosidad cinemática en el hidrocarburo crudo aunque esta adquiera valores muy altos.

El análisis instrumental para la determinación de la viscosidad está sujeto a errores de precisión ya sea por el operador, instrumentos de medición, equipo o al momento de la interpretación de resultados.

---

---

### 5.1.2 Gravedad API

La gravedad API es un indicativo de la calidad y contenido de compuestos livianos presentes en hidrocarburos.

Físicamente, la densidad API da una idea de la composición del crudo, que será más ligero cuanto mayor es su API, con mayor proporción de destilados ligeros y por lo tanto más favorable para la obtención de productos destilados de mayor valor añadido como gasolinas y gasóleos mediante un esquema de refinado simple, mientras que un crudo con menor API, más pesado, necesitará de un esquema de refinado más complejo que incluya procesos de conversión para obtener los mismos destilados.

Durante el proceso de caracterización de hidrocarburos para la obtención de la gravedad API, una de las variables que pueden afectar la medición es el tiempo que necesita el hidrómetro dentro del hidrocarburo para estabilizarse ya que depende de su densidad, en petróleos livianos la estabilidad será rápida y en sentido opuesto en petróleos pesados. Si se espera mucho tiempo en la toma de la lectura del petróleo se observarán pequeños cambios en las lecturas de los decimales del grado API debido a la pérdida de volátiles, cambios que vienen a ser representativos en grandes volúmenes que se despachan en las actividades de comercialización o volúmenes que se procesan en las actividades de refinación. En la siguiente ecuación nótese que el valor numérico de la gravedad específica (GE) tiene un sentido inverso respecto a los grados API, de esta forma cuanto mayor es el valor API de un crudo más ligero será.

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

Tabla 21:  
Resultados de grados API en hidrocarburos

Prueba (Numero)	Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	API	Aceite crudo	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
0*	s/n	-	11	Pesado	1.0-0.92
1	Ni	350	20	Pesado	1.0-0.92
2	Ni	370	22	Pesado	1.0-0.92
3	Ni	380	24	Ligero	0.92-0.87
4	Ni	390	24	Ligero	0.92-0.87
5	Ni	400	26	Ligero	0.92-0.87
6	Ni	450	31	Ligero	0.92-0.87

Nota 21. Fuente: Instituto Mexicano del Petróleo (2014). Tipos de Petróleo. Recuperado de [www.imp.mx](http://www.imp.mx). \*La prueba 0\* corresponde al hidrocarburo sin tratamiento a una Temperatura aproximada de 24 °C y 525 mmHg de presión. \*s/n: Sin presencia de catalizador

---

En la Tabla 19 se muestra la influencia entre la temperatura y los grados API calculados a muestras de hidrocarburo crudo e hidrocarburo crudo mejorado mediante la aplicación del catalizador homogéneo.

Gráfica 7:  
**Gravedad API**

Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

Los valores de gravedad API son resultados obtenidos bajo la aplicación de la norma ASTM D287, Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method). La prueba 0 corresponde a la muestra de hidrocarburo sin tratamiento y sin catalizador. La prueba 1 a 350 °C de temperatura, corresponde a un valor interpolado. De la prueba 2-6 un cambio en la gravedad API se parecía de manera proporcional según exista un aumento en la temperatura de reacción, exceptuando esta regla para la prueba 3 y 4, donde la gravedad API no muestra mejoras para temperaturas de entre 380 y 390 °C. La tabla nos da un indicativo de la densidad que puede tener el crudo y con la cual pudimos clasificar el crudo de acuerdo con a la clasificación mundial de los crudos según su gravedad API.

---

## **Análisis de resultados**

De acuerdo con la clasificación mundial en hidrocarburos crudos desde la prueba 0\* hasta la prueba 2, que comprende un rango de temperatura de entre 24 a 370 °C la clasificación del hidrocarburo crudo se mantiene en crudo pesado, arriba de este rango de temperaturas en las pruebas 3 a 6 que van de los 380 a 450 °C la clasificación del crudo paso a ser ligero.

Tal como se muestra en la tabla de resultados a medida que se aumentaba la temperatura en las pruebas los valores en la gravedad API disminuyen, por lo que se deduce la gravedad específica o densidad relativa (GE) se comporta directamente proporcional a la densidad del hidrocarburo, e inversamente proporcional a la gravedad API.

El método descrito anteriormente por la norma ASTM D287, Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method), es considerado más eficiente y preciso que el picnómetro para la determinación de la gravedad API.

El análisis instrumental para la determinación de la gravedad API está sujeto a errores de precisión ya sea por el operador, instrumentos de medición, equipo o al momento de la interpretación de resultados.

---

---

### 5.1.3 Nitrógeno

El nitrógeno se encuentra en las fracciones ligeras del crudo formando parte de compuestos básicos, y con mayor frecuencia en las fracciones pesadas, en compuestos no básicos que también pueden contener trazas metálicas. El contenido de nitrógeno en la mayoría de los crudos existentes, es relativamente bajo.

Hay varios tipos de hidrocarburos nitrogenados y son considerablemente más complejos que los compuestos hidrocarbonados de azufre. Los compuestos nitrogenados son completamente estables térmicamente y por esta razón en los cortes livianos solo aparecen trazas de nitrógeno. La basicidad de los compuestos nitrogenados envenena los catalizadores. La concentración de nitrógeno determina la severidad y el costo del proceso de refinación.

En la Gráfica 8 se puede observar las variaciones del contenido de nitrógeno en las muestras después del proceso de mejoramiento. En la Tabla 20 se muestran las distintas condiciones operativas.

Gráfica 8:  
**Medición del contenido de Nitrógeno**

Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

---

Tabla 22:

**Datos de operación y resultados de la caracterización del hidrocarburo mejorado**

Prueba (Número)	Temperatura °C	Tiempo de residencia, t (min)	N (ppm)
0*	-	-	4994
1	350	60	3789
2	370	60	2946
3	380	60	2921
4	390	60	2661
5	400	60	2615
6	450	60	697

Nota 22: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

\*La prueba 0\* corresponde al hidrocarburo sin tratamiento a una Temperatura aproximada de 24 °C y 525 mmHg de presión.

### **Análisis de resultados**

Los resultados de la caracterización del crudo mejorado muestra que en la prueba 6 la cantidad de nitrógeno eliminado fue mayormente con respecto a otros rangos de temperatura de reacción, para las pruebas 2-5 existió un reducción del contenido de nitrógeno pero poco significativa en esos intervalos de temperaturas con respecto a la prueba 6.

Los compuestos nitrogenados contenidos en el crudo pesado le dan un olor desagradable al crudo pesado.

Los resultados obtenidos de la medición de cantidad de nitrógeno contenido en el crudo pesado se redujeron a medida que la temperatura de reacción era mayor. Algunos resultados mostraron valores atípicos o no se contaba con el valor experimental por lo que se incluyeron valores de interpolación lineal

La máxima eficiencia alcanzada entre el catalizador y las condiciones de operación del reactor fue a 450 °C según este análisis instrumental de nitrógeno total.

---

#### 5.1.4 S.A.R.A.

Método de caracterización de petróleos pesados basado en fraccionamiento, por el cual se separa una muestra de petróleo pesado en cantidades más pequeñas o fracciones, de modo que cada fracción tenga una composición diferente. El fraccionamiento se basa en la solubilidad de los componentes de hidrocarburos en diversos solventes utilizados en esta prueba. Cada fracción consta de una clase de solubilidad que contiene un rango de diferentes especies de peso molecular. En este método, se fracciona el petróleo crudo en cuatro clases de solubilidad, llamadas colectivamente "SARA": saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. Los saturados son, en general, iso y ciclo parafinas, mientras que los aromáticos, las resinas y los asfáltenos forman un continuo de moléculas con peso molecular, aromaticidad y contenido de heteroátomos en aumento. Los asfáltenos también pueden contener metales como níquel y vanadio. Con los resultados obtenidos se puede determinar en cierta forma la naturaleza de la materia orgánica de la roca madre, el grado de madurez del crudo y diferentes procesos posteriores a la expulsión. Otra de las aplicaciones es la de poder inferir si el crudo presenta problemas de inestabilidad de asfáltenos ya que genera un gran incremento de costos en la industria, pues afecta la producción y los procesos de refinamiento.

Gráfica 9:  
**Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos**

Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.



---

## **Análisis de resultados**

EL análisis S.A.R.A permitió realizar una caracterización del hidrocarburo pesado mediante la separación de sus componentes en 4 grupos principales: Saturados, Aromáticos, Resinas, asfáltenos.

El análisis S.A.R.A es de suma importancia para conocer las características químicas de los crudos para así crear conceptos sobre los posibles tratamientos que se le debe aplicar para evitar formaciones de parafinas y/o asfáltenos.

---

### 5.1.5 Contenido de azufre

El contenido en azufre de un crudo es un factor importante, ya que se trasladará casi en su totalidad a los productos de refino, que están sometidos a fuertes restricciones de calidad respecto a su contenido. Por lo general son más abundantes en las fracciones más pesadas. Será necesario eliminarlo de forma adecuada mediante una serie de procesos industriales que encarecen la operación, por esta razón, los crudos de bajo azufre necesitarán unos procesos más suaves y normalmente su valoración en el mercado será superior a los de alto azufre.

El azufre puede presentarse como ácido sulfhídrico, que se encuentra disuelto en el crudo, también puede encontrarse formando parte de compuestos hidrocarbonados como mercaptanos, sulfuros, tiofenos y benzotiofenos polisustituídos. Estos compuestos de azufre contribuyen a la corrosión de las instalaciones productivas, al envenenamiento de los catalizadores involucrados en los procesos y también al incremento de la contaminación ambiental como resultado de la combustión de los derivados utilizados como combustibles.

La hidrodesulfuración (HDS) o hidrodesulfuración térmica (HDT) es un proceso destinado a eliminar el azufre (impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo y que se instala antes de los procesos que pueden ver afectados sus catalizadores como el reformado. El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. También el azufre puede desprenderse como sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), el cual es altamente tóxico y debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

La determinación del Contenido de Azufre se realizó mediante el ensayo normalizado ASTM-D 4294 método instrumental, azufre en productos de petróleo por fluorescencia espectroscopia por energía dispersiva de rayos X, que tiene mejor repetibilidad que el ASTM D 1552, método a alta temperatura el cual fue ampliamente usado para la determinación del azufre total. <sup>[38]</sup>

---

---

El contenido en azufre depende del origen y antigüedad del crudo, los hay con un contenido muy bajo, con valores del orden del 0,1 % en peso hasta valores superiores al 6% en peso. Ambos extremos son excepciones y normalmente se encuentra en el intervalo entre el 0,2 y el 4 % en peso.

El siguiente gráfico muestra la disminución del contenido de azufre a medida que va aumentando la temperatura con una presión constante e igual cantidad de catalizador por cada prueba.

Gráfica 10:  
**Contenido de azufre**

Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

---

Tabla 23:  
Datos para la obtención de la gráfico 10

Prueba (Número)	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia, t (min)	S (%p)
0*	-	-	5.1
1	350	60	5.06
2	370	60	4.4
3	380	60	4.4
4	390	60	4.3
5	400	60	4.1
6	450	60	2.7

Nota 23: Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

\*La prueba 0\* corresponde al hidrocarburo sin tratamiento a una Temperatura aproximada de 24 °C y 525 mmHg de presión.

### Análisis de resultados

Los niveles de azufre contenidos en los combustibles dan origen a la formación de  $SO_2$  (Dióxido de azufre) durante la combustión, quien a su vez reacciona con el oxígeno para formar  $SO_3$  (Trióxido de azufre), finalmente cuando el  $SO_3$  está en contacto con el agua dará origen al  $H_2SO_4$  (Ácido sulfúrico) a este fenómeno se denomina lluvia acida. La lluvia acida es causa de contaminación ambiental y obliga a las refinerías de PEMEX a mejorar su calidad y eliminar en lo posible los niveles de azufre contenidos en sus combustibles. De aquí, prevalece la importancia de realizar un análisis de azufre en el crudo antes y después de su refino. Por otra parte, los resultados del empleo del catalizador homogéneo a base de níquel nos proporciona la información necesaria para deducir este tratamiento previo al refino abarataría costos energéticos de producción y mejoraría la calidad en cuanto niveles de azufre presentes en los productos finales principalmente combustibles.

La máxima eficiencia alcanzada entre las condiciones de operación y el catalizador homogéneo a base de níquel fue alcanzada a 450 °C.

---

---

### 5.1.6 Destilación simulada

Al ser un crudo una mezcla de hidrocarburos, de diferentes puntos de ebullición, la manera más simple de procesamiento será su separación por destilación en cortes o fracciones de diferente intervalo de ebullición y de diferente aplicación. El conocimiento previo de los rendimientos que se obtendrán, mediante una destilación permitirá la caracterización del crudo.

A nivel de laboratorio se determina la denominada curva TBP (True Boiling Point) y representa el volumen de líquido recogido en función de la temperatura de destilación en una columna estándar predefinida, a presión atmosférica hasta unos 350 a 370 °C, temperatura en la que en las condiciones descritas puede empezar a aparecer el craqueo térmico de las moléculas más pesadas. La cantidad de cortes o fracciones que se utilicen pueden variar desde 4 hasta incluso 24, según las necesidades de las refinerías. [38]

La destilación simulada es una técnica GC que identifica los componentes de los hidrocarburos en el orden de sus puntos de ebullición. Se emplea para simular el largo procedimiento de laboratorio utilizado para determinar el punto de ebullición verdadero. Cuando se lleva a cabo a temperaturas elevadas, que oscilan entre 36 y 750 °C, esta técnica puede resolver los componentes hasta C<sub>120</sub>.

Los resultados son de utilidad para el modelado de los procesos de refinación del sector petrolero de downstream y puede ayudar a los refinadores a seleccionar petróleos crudos que generarán importantes réditos económicos. En los petróleos pesados, la destilación simulada tiene una aplicación limitada, ya que los componentes más grandes que conforman una proporción significativa del petróleo pesado experimentarán degradación química a temperaturas elevadas; el craqueo comienza a ocurrir por encima de 350 °C. [10]

A continuación se presenta el gráfico obtenido de la destilación simulada aplicada a las pruebas mejoradas de crudo pesado con respecto a la carga original, así mismo podemos observar los puntos de ebullición que se obtiene con respecto a la carga original.

---

## Gráfica 11: Destilación simulada

Fuente: Ana Lidia Ortiz Martínez (2015). Aplicación de catalizadores homogéneos para el mejoramiento del crudo pesado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.

\*La prueba 0 corresponde al hidrocarburo sin tratamiento a una Temperatura aproximada de 24 °C y 525 mmHg de presión.

### **Análisis de resultados**

Este análisis nos permitió hacer una evaluación rápida y económica del hidrocarburo crudo y mejorado.

El grafico formado con los datos experimentales de acuerdo a la norma ASTM D 4124-09 refleja la composición del producto, lo que nos permite conocer la distribución de los diferentes subproductos.

Estos datos nos proporcionan una idea aproximada sobre la calidad del producto.

# Conclusiones

---

---

## Conclusiones

Se desarrolló un proceso de síntesis para un catalizador en fase homogénea a base de Níquel (Ni) a nivel laboratorio el cual fue evaluado con respecto a su efectividad en reactores tipo batch. Después de haber realizado varias pruebas con el catalizador homogéneo a base de níquel en hidrocarburos pesados podemos concretar cuales condiciones de operación serían más valiosas para determinar la máxima eficiencia entre el catalizador homogéneo y las condiciones de operación del reactor, obteniendo resultados notablemente visibles en las propiedades físicas y químicas a una temperatura de 450 °C a 100 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, para las pruebas de viscosidad, gravedad API, nitrógeno, contenido de azufre y destilación simulada. Se fueron modificando algunas variables controladas durante la reacción como el tiempo de retención, temperatura y cantidad de catalizador añadido. En este estudio se reportan los valores más significativos. Durante las pruebas experimentales hubo un aumento en la temperatura de reacción hasta 490 °C, a esta temperatura la efectividad del catalizador comenzó a disminuir notablemente, deduciendo que a esta temperatura el catalizador se descompone.

En gran medida la efectividad del catalizador homogéneo a base de níquel depende de las propiedades del crudo que se somete al tratamiento de mejoramiento, ya que cada yacimiento petrolero es diferente, por lo que se deben diseñar sistemas catalíticos característicos para cada región. Y de esta manera las concentraciones en los procesos, reactivos, volúmenes, etc., dependerán de las propiedades del yacimiento y el fluido, así como de las inversiones económicas involucradas.

En aras de mitigar la creciente merma del suministro petrolero, sus elevados costos y la exigencia por rehabilitar las reservas, se incentiva a las empresas petroleras en invertir en nuevas tecnologías para lograr el refinado de petróleos pesados. Visto desde la perspectiva económica los métodos de recuperación químicos constituyen una de las principales alternativas para elevar el factor de recobro en yacimientos petroleros, es por esta razón que se desarrollan formulaciones químicas que operan en un amplio intervalo de condiciones de yacimiento y con un elevado cociente entre el costo y la efectividad, para obtener tecnologías cada vez más viables y factibles.



# Glosario

---

---

## Glosario

**Acido-base:** Relación, más común en solución acuosa, que existe entre la concentración de iones hidrógeno  $[H^+]$  y los iones hidróxido  $[OH^-]$ .

**Actividad catalítica:** Es la capacidad del catalizador de acelerar o disminuir una reacción. Se compone por tres partes: soporte, fase activa, selectividad.

**Agua connata:** El agua atrapada en los poros de una roca durante la formación de la roca. La química del agua connata puede variar en lo que respecta a su composición, a lo largo de toda la historia de la roca. El agua connata puede ser densa y salina, en comparación con el agua de mar. Por el contrario, el agua de formación, o agua intersticial, es simplemente agua que se encuentra en los espacios porosos de una roca, y podría no haber estado presente cuando se formó la roca. El agua connata también se describe como agua fósil o intersticial.

**Alcalino o caustico:** Se aplica a la sustancia química que tiene propiedades básicas con pH mayor a 7.

**API:** Parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo que consiste una unidad de densidad.

**Aromáticos:** Los hidrocarburos aromáticos son aquellos hidrocarburos que poseen las propiedades especiales asociadas con el núcleo o anillo del benceno.

**Barrido:** Este término se utiliza para referirse a la evacuación del material perforado de un pozo.

**Bitumen:** Designación para un hidrocarburo fluido con una gravedad de 10 grados API o menos, según la clasificación del Departamento de Energía de EUA.

**Buzamiento:** el sentido u orientación de la inclinación de los estratos en un relieve de plegamiento formado en rocas sedimentarias, que son las que se disponen en forma de capas o estratos.

**Calor de reacción:** Se define como la energía absorbida por un sistema cuando los productos de una reacción se llevan a la misma temperatura de los reactantes.

---

---

**Calor latente:** Es la energía requerida por una cantidad de sustancia para cambiar de fase.

**Calor sensible:** Es aquel que un cuerpo o sustancia es capaz de absorber o ceder sin que por ello ocurran cambios en su estructura molecular, o sea, en su estado físico.

**Capilaridad:** Es la cualidad que posee una sustancia de absorber a otra que depende de su tensión superficial (la cual a su vez, depende de la cohesión o fuerza intermolecular del líquido).

**Cicloparafinas:** También conocidos como Naftenos. Son cadenas saturadas de hidrocarburos cíclicos (por ejemplo: ciclohexano, ciclopentano, etc.), muchas de las cuales contienen en su estructura grupos metil. La presencia de un gran porcentaje de ciclohexanos y ciclopentanos en la gasolina es importante porque son los precursores de hidrocarburos aromáticos."

**Complejo de coordinación:** Los elementos metálicos tienden a perder electrones en sus reacciones químicas, lo que da lugar a iones metálicos, sin embargo éstos iones con carga positiva o cationes, no existen en forma aislada; por lo regular interactúan con iones de carga negativa, aniones que con sus electrones no compartidos actúan como bases de Lewis y se pueden asociar covalentemente al centro metálico. Estas especies se conocen como iones complejos o sencillamente complejos; los compuestos que los contienen se denominan compuestos de coordinación.

**Compuesto de coordinación o complejo:** Molécula formada por un metal de transición que ocupa el lugar central del sistema y que, a su vez, se encuentra rodeada de átomos, iones, moléculas que le ceden densidad electrónica. La disposición geométrica de estos átomos, iones o moléculas llamadas "liantes", es bastante regular y forman alrededor del metal la llamada esfera de coordinación.

**Compuesto organometálicos:** Es un sistema en donde existe unión directa entre un átomo metálico y uno o varios átomos de carbono. Es un sistema en donde existe unión directa entre un átomo metálico y uno o varios átomos de carbono.

**Compuesto químico:** Es una sustancia formada la unión de dos o más elementos de la tabla periódica, en una razón fija

**Compuestos nitrogenados básicos:** piridina, indol y aminas

**Compuestos nitrogenados no básicos:** pirol, quinolina, indol sustituido y carbazol.

---

---

**Constante de equilibrio:** Se expresa como la relación entre las concentraciones molares (mol/l) de reactivos y productos. Su valor en una reacción química depende de la temperatura

**Difusión molecular:** Se define la Difusión como el movimiento de las moléculas de una región de alta concentración a otra de menor concentración, producido por la energía cinética de las moléculas. La velocidad de Difusión es una función del tamaño de la molécula y de la temperatura.

**Dilación térmica:** A diferencia de los sólidos donde se tratan dilataciones térmicas lineales, en los gases y los líquidos se trabaja con la dilatación térmica volumétrica, representada por la letra alfa  $\alpha$ . Cuando hablamos de dilataciones térmicas, lo que queremos decir es que normalmente la materia que es sometida a un aumento de la temperatura y tiende a dilatarse debido a un aumento en la energía interna a nivel molecular.

**Dispersión mecánica:** Variación de velocidades en el espacio debido a la geometría de los poros y sus interconexiones (Heterogeneidad).

**Downstream:** Se refiere comúnmente a las tareas de refinamiento del petróleo crudo y al procesamiento y purificación del gas natural, así como también la comercialización y distribución de productos derivados del petróleo crudo y gas natural. El sector downstream llega hasta los consumidores con productos tales como gasolina, querosén, combustibles aeronáuticos, diésel, fueloil, lubricantes, ceras, asfalto, gas natural, y gas licuado del petróleo así como también cientos de petroquímico.

**Empuje por acuífero:** Un yacimiento con empuje de agua tiene una conexión hidráulica entre el yacimiento y una roca porosa saturada con agua denominada acuífero, que puede estar por debajo de todo el yacimiento o de parte de él. El agua en un acuífero está comprimida pero a medida que la presión del yacimiento se reduce debido a la producción de petróleo, se expande y crea una invasión natural de agua en el límite yacimiento-acuífero.

**Empuje por casquete de gas:** El empuje por casquete de gas consiste en una invasión progresiva de la zona de aceite por gas, acompañada por un desplazamiento direccional del aceite fuera de la zona de gas libre y hacia los pozos productores.

**Empuje por gas disuelto:** El petróleo crudo bajo ciertas condiciones de presión y temperatura en los yacimientos puede contener grandes cantidades de gas disuelto.

---

---

Cuando la presión del yacimiento disminuye, debido a la extracción de los fluidos, el gas se desprende, se expande y desplaza el petróleo del yacimiento hacia los pozos productores. La eficiencia de este mecanismo de empuje depende de la cantidad de gas en solución, de las propiedades de la roca y del petróleo y de la estructura geológica del yacimiento.

**Energía de activación:** Energía de activación suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada.

**Enlace covalente:** En el que uno o más pares de electrones son compartidos por dos átomos.

**Enlace iónico:** El que uno o más electrones de un átomo es retirado y se une a otro átomo, resultando en iones positivos y negativos que se atraen entre sí.

**EOR:** (Enhanced Oil Recovery) por sus siglas en inglés, Recuperación de petróleo mejorada es un término genérico para las técnicas para aumentar la cantidad de petróleo crudo que se puede extraer a partir de un yacimiento de petróleo . La recuperación mejorada de petróleo también se llama la recuperación de petróleo mejorado o recuperación terciaria (en oposición a la recuperación primaria y secundaria).

**Expansión roca y fluido:** La compresibilidad de la roca y de los fluidos es un mecanismo de expulsión de hidrocarburos. Al iniciarse la producción de un yacimiento y caer la presión se expande la roca y los fluidos. La expansión de la roca causa una disminución del espacio poroso interconectado. La expansión de los fluidos tiende a contrarrestar el vaciamiento ocurrido por la producción de fluidos que a su vez causo la caída de presión. Ambos efectos van en la misma dirección, la cual es la de expulsar los fluidos del espacio poroso interconectado.

**Factor de frecuencia (A):** Factor que tiene en cuenta la frecuencia de las colisiones en la reacción y cuyas unidades son las de la constante K. (cuando las moléculas son complejas, la orientación en que se produce la colisión también influye)"

**Fase:** Parte de un sistema homogéneo separado de otro sistema homogéneo por una frontera común

**Fuelóleos:** El fuelóleo es un producto fácil de quemar y manipular con un contenido en ceniza de (0,01-0,5%) mucho menor al del carbón.

---

---

**Fuerzas de cohesión:** Son las fuerzas que atraen y mantienen unidas las moléculas.

**Gas natural:** El gas natural es una mezcla de hidrocarburos livianos en estado gaseoso, que en su mayor parte está compuesta por metano y etano, y en menor proporción por propano, butanos, pentanos e hidrocarburos más pesados.

**GC:** La cromatografía de gases es una técnica cromatografía en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatografía. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte

**Heteroelemento:** Al resto de los átomos que no son carbono o hidrógeno se les denomina heteroátomos. Los más comunes son: oxígeno, nitrógeno, halógenos, azufre, fósforo y nitrógeno (aunque pueden contener otros

**Hidrocarburo/hidrogeno:** Se define como los moles de hidrógeno de reciclo por mol de nafta de carga a la Unidad. La función principal del hidrogeno en el gas de reciclo es limpiar o barrer los productos generados de las reacciones que están en el catalizador

**Hidrocarburo:** Cada uno de los compuestos químicos resultantes de la combinación del carbono con el hidrógeno.

**Hidrocarburos saturados:** (Alcanos o parafinas, en las que todos sus carbonos tienen cuatro enlaces simples o más técnicamente con hibridación  $sp^3$ ).

**Ignición:** Ocurre cuando el calor que emite una reacción llega a ser suficiente como para sostener la reacción química. El paso repentino desde un gas frío hasta alcanzar un plasma se denomina también ignición.

**In-situ:** Ocurre cuando el calor que emite una reacción llega a ser suficiente como para sostener la reacción química. El paso repentino desde un gas frío hasta alcanzar un plasma se denomina también ignición.

**Intrínseco:** Que es propio o característico de la cosa que se expresa por sí misma y no depende de las circunstancias.

**Isoparafinas:** Son hidrocarburos saturados (alcanos) en cuya estructura molecular predominan las cadenas ramificadas.

---

---

**Lavador de gases:** Son un grupo diverso de dispositivos de control con un sistemas de depuración del aire dispositivos que se puede utilizar para eliminar algunas partículas y o gases de escape de las corrientes de la industria.

**Ligandos:** En química de coordinación, un ligando es un ion o molécula que se une a un átomo de metal central para formar un complejo de coordinación. El enlace entre el metal y el ligando generalmente involucra la donación de uno o más pares de electrones del ligando. La naturaleza del enlace metal-ligando oscila entre el enlace covalente y el enlace iónico.

**Metal de Transición:** Los elementos de transición son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central del sistema periódico, en el bloque d, cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital d, parcialmente lleno de electrones.

**Miscibilidad:** Es un término usado en química que se refiere a la propiedad de algunos líquidos para mezclarse en cualquier proporción, formando una solución. En principio, el término es también aplicado a otras fases (sólidos, gases), pero se emplea más a menudo para referirse a la solubilidad de un líquido en otro.

**Mojabilidad:** Es la capacidad que tiene un líquido de extenderse y dejar una traza sobre un sólido. Depende de las interacciones intermoleculares entre las moléculas superficiales de ambas sustancias. Se puede determinar a partir del ángulo que el líquido forma en la superficie de contacto con el sólido, denominado ángulo de contacto; a menor ángulo de contacto, mayor mojabilidad.

**Naftenos:** Son grupos de hidrocarburos de anillo saturado, de fórmula  $C_nH_{2n}$ , dispuestos en forma de anillos cerrados (cíclicos), que se encuentran en todas las fracciones del crudo excepto en las más ligeras. Predominan los naftenos de un solo anillo (parafinas mono-cíclicas) con 5 y 6 átomos de carbono, encontrándose los naftenos de dos anillos (parafinas di-cíclicas) en los componentes más pesados de la nafta.

**Número capilar:** El numero capilar ( $N_c$ ), es representado como una relación que se ha definido para describir la interdependencia entre las fuerzas viscosas y la tensión interfacial y la restricción al pasaje a través de un capilar.

**Organometálicos:** Aquellos compuestos químicos que poseen un enlace entre un átomo de carbono y un átomo metálico.

---

---

**Parafinas:** Es el nombre común de un grupo de hidrocarburos alcanos de fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ .

**Permeabilidad Relativa:** Las mediciones de la permeabilidad relativa son usadas para describir cuantitativamente el transporte simultáneo de dos o más fluidos inmiscibles a través de una roca de formación. Estas mediciones dependen principalmente de las saturaciones de los fluidos.

**Crudo:** Se llama así al petróleo en su estado natural (aún contiene gas), sin refinar

**Petróleo:** Líquido que se encuentra en los estratos superiores de la Tierra y consiste en una compleja mezcla de hidrocarburos con otras sustancias.

**Porosidad:** La porosidad o fracción de huecos es una medida de espacios vacíos en un material, y es una fracción del volumen de huecos sobre el volumen total, entre 0-1, o como un porcentaje entre 0-100%.

**Presión capilar:** La presión capilar se presenta cuando en el espacio poroso de una roca se encuentra saturado por dos o más fases. En un sistema de dos fases, la presión capilar es por definición; la presión de la fase no mojadora menos la presión de la fase mojadora

**Presión de vapor Reid:** Una presión de vapor Reid (Reid vapor pressure) indica la tendencia de un hidrocarburo líquido a volatizarse. Su determinación se basa en los métodos establecidos en las normas ASTM D 323 o D 5191.

**Protón:** Es una partícula subatómica con una carga eléctrica elemental positiva. Igual en valor absoluto y de signo contrario a la del electrón, y una masa 1836 veces superior a la de un electrón.

**R de Person:** El coeficiente de correlación de Pearson es un índice que puede utilizarse para medir el grado de relación de dos variables siempre y cuando ambas sean cuantitativas.

**Reacción elemental:** Las reacciones elementales, en oposición a las reacciones complejas, tienen una característica distintiva: la molecularidad (el número de moléculas que participan en una reacción o etapa elemental) es igual a la estequiometría total de la reacción (la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos) y al orden de reacción (la suma de los exponentes en la ecuación de velocidad).



---

---

**Reacción reversible elemental:** Son aquellas que llegan al equilibrio en un tiempo finito.

**Reacciones química:** Es todo proceso termodinámico en el cual una o más sustancias (llamadas reactantes), por efecto de un factor energético, se transforman, cambiando su estructura molecular y sus enlaces, en otras sustancias llamadas productos.

**Reactante:** Un reactivo o reactante es toda sustancia que interactúa con otra en una reacción química que da lugar a otras sustancias de propiedades, características y conformación distinta, denominadas productos de reacción o simplemente productos.

**Reactores discontinuos:** Los reactores discontinuos se utilizan principalmente para determinar parámetros de la ley de velocidad para reacciones homogéneas. La determinación se realiza normalmente midiendo la concentración como función del tiempo y después se utiliza o el método diferencial o el integral de análisis de datos para determinar el orden de reacción,  $n$ , y la constante de velocidad,  $k$ . En algunas ocasiones se puede seguir también la evolución de algún parámetro de reacción, como por ejemplo la presión, y el balance molar se reescribire en función de la variable medida (en este caso de la presión)

**Reformado catalítico:** Es fundamental en la producción de gasolina. Su objetivo es aumentar el número de octano de la nafta pesada obtenida en la destilación atmosférica del crudo. Esto se consigue mediante la transformación de hidrocarburos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos. Estas reacciones producen también hidrógeno, un subproducto valioso que se aprovecha en otros procesos de refino.

**Relación de reflujo:** La relación de reflujo en columnas rectificadoras de destilación es un parámetro que tiene gran influencia en la determinación de las etapas ideales necesarias para llevar a cabo una separación deseada. El enriquecimiento del vapor se produce debido a que la composición del líquido en los componentes más volátiles del sistema es siempre superior a la del líquido en equilibrio con el vapor con el que entra en contacto.

**Relación hidrógeno/carbono:** el cociente entre los átomos de hidrógeno y los átomos de carbono que lo componen. Cuanto mayor sea la relación H/C de un combustible menores serán sus emisiones de  $\text{CO}_2$  respecto de las de  $\text{H}_2\text{O}$ , ya que tendrá menor cantidad de carbono que de hidrógeno, pero también reduciríamos el poder calorífico, lo cual en algunos procesos industriales puede ser crítico.

---

---

**Reservas:** Consisten en el volumen estimado de petróleo crudo, gas natural, gases líquidos naturales, y otras sustancias asociadas que se consideren comercialmente recuperables de acumulaciones conocidas conforme a información previa, bajo condiciones económicas existentes, prácticas operativas establecidas, y bajo leyes y regulaciones en vigencia en ese momento.

**SAGP (Steam and gas push):** El proceso SAGD, basado en la patente canadiense 1130201, hace uso de un par de pozos horizontales esencialmente paralelos, separados por una distancia vertical corta (típicamente 4-10 m), para recuperar el aceite inmóvil en las condiciones iniciales del yacimiento.

**Saturación de fluidos:** Este término representa el porcentaje o fracción del volumen poroso ocupado por una fase en particular.

**Segregación gravitacional:** Tendencia de los fluidos a estratificarse en capas diferentes debido a las fuerzas gravitacionales. En la segregación gravitacional, el fluido más pesado se asienta cerca del fondo y el fluido más liviano se eleva a la superficie. La segregación gravitacional se produce dentro de los yacimientos al igual que en las instalaciones separadoras.

**Selectividad catalítica:** Es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más productos deseados. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador bajo condiciones específicas.

**Solvatación:** es el proceso de asociación de moléculas de un disolvente con moléculas o iones de un soluto. Al disolverse los iones en un soluto, se dispersan y son rodeados por moléculas de solvente.

**Sustrato:** Un sustrato o substrato es una especie química que se considera, de forma explícita, objeto de la acción de otros reactivos. Por ejemplo, un compuesto cuya transformación es intervenida por un catalizador.

**Temperatura:** En física, se define como una magnitud escalar relacionada con la energía interna de un sistema termodinámico, definida por el principio cero de la termodinámica.

---

---

**Tensión interfacial:** La tensión interfacial se produce porque una molécula cerca de una interfaz tiene interacciones moleculares diferentes de una molécula equivalente dentro del fluido estándar. Las moléculas surfactantes se sitúan preferentemente en la interfaz y por lo tanto disminuyen la tensión interfacial.

**Tiempo de residencia:** Es el tiempo requerido para que un determinado material complete su ciclo de ingreso, permanencia y egreso en un medio permeable

**Velocidad de reacción:** Cantidad de sustancia que reacciona por unidad de tiempo.

**Viscosidad Cinética:** La Viscosidad Cinemática es la relación entre la viscosidad absoluta y la densidad de un fluido. Esta suele denotarse como  $\nu$ , por lo cual  $\nu = \mu/\rho$ . Algunas de las unidades para expresarla son el  $\text{m}^2/\text{s}$ , el stoke (St) y el centistoke (cts.), siendo las equivalencias las siguientes:  $1 \text{ m}^2/\text{s} = 10000 \text{ St} = 1 \times 10^6 \text{ cts.}$

**Viscosidad Dinámica:** La viscosidad absoluta o dinámica es una propiedad de los fluidos que indica la mayor o menor resistencia que estos ofrecen al movimiento de sus partículas cuando son sometidos a un esfuerzo cortante. Algunas unidades a través de las cuales se expresa esta propiedad son el Poise (P), el Pascal-Segundo ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) y el centiPoise (cp.), siendo las relaciones entre ellas las siguientes:  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10 \text{ P} = 1000 \text{ cp.}$  Es importante resaltar que esta propiedad depende de manera muy importante de la temperatura, disminuyendo al aumentar ésta

**Viscosímetro automatizado:** Aparato que, en parte o en conjunto, ha mecanizado una o más de las etapas del procedimiento que se indica en la Sección 11 o 12 sin cambiar el principio o técnica del manual básico del aparato. El elemento esencial del aparato con respecto a las dimensiones, diseño y las características de funcionamiento son los mismos que los del método en el manual.

**Yacimiento:** En física, se define como una magnitud escalar relacionada con la energía interna de un sistema termodinámico, definida por el principio cero de la termodinámica. Más específicamente, está relacionada directamente con la parte de la energía interna conocida como «energía cinética», que es la energía asociada a los movimientos de las partículas del sistema, sea en un sentido traslacional, rotacional, o en forma de vibraciones.

# Bibliografía

---

---

## Bibliografía

1. Novaro Octavio (1939). Catálisis y Petroquímica. México: El Colegio Nacional.
2. Geldis Mendoza María Esther (2011). Catalizadores másicos trimetalicos de NiWMo: Influencia de la composición de W: Mo y Evaluación de la reacción conjunta HDS-HDN. Tesis de Maestría publicada. Recuperado de <http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083>. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMICH).
3. Gonzo Elio Emilio (2010). Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea. Salta, Argentina: EUNSa, Universidad Nacional de Salta.
4. Bucalá Verónica y Pedernera Marisa (2013). Reactores Químicos y Biológicos (Catálisis Heterogénea). Recuperado de <http://www.criba.edu.ar/cinetica/reactores>
5. Pahissa Huidrobo Ana (2003). Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetálicos Pt-Sn: efecto promotor del TiO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral publicada. Recuperado de <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/9907>. Universidad de Alicante-Departamento de Química Inorgánica.
6. Ruiz Francisco (2007). Catálisis del Petróleo. Recuperado de <http://franciscoruiz.blogia.com/2007>
7. Al-Mjeni Rifaat (2010). ¿Llegó el momento para la tecnología EOR?. Schlumberger: Oilfield Review. Vol. 22, no. 4 (16-35).
8. Satter A. y Thakur G. (1994). Integrated Petroleum Reservoir Management. Tulsa-Oklahoma: Penn Well Publishing.
9. Rangel German Edgar (2012). El futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación avanzada y mejorada IOR-EOR. Comisión Nacional de Hidrocarburos
10. Alboudwarej Hussein (2006). La importancia del crudo pesado. Schlumberger: Oilfield Review. Recuperado de [http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/spanish06/aut06/heavy\\_oil.pdf](http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish06/aut06/heavy_oil.pdf)

- 
11. Paris de Ferrer Magdalena (2001). Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Maracaibo-Venezuela: Ediciones Astro Data.
  12. Salas Saucedo Alfredo (2012). Estudio experimental de la recuperación mejorada por efecto de Joule en un yacimiento fracturado. Tesis de Licenciatura publicada, UNAM, México, D.F.
  13. Blanco Jesús y Linarte Ricardo (1976). Catálisis “Fundamentos y aplicaciones Industriales”. México: Editorial Trillas.
  14. D. Gabriela y F. Sergio (1997). Ciencia para Todos. Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX? (Segunda Edición). México D.F.: Fondo de Cultura Económica.
  15. Peña Méndez Yolanda (2001). Estudio de catalizadores de Pt-Sn soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -La, preparados por el método de superficie reacción controlada. Tesis de Maestría publicada, UAM-I, México D.F.
  16. Programa Universitario de Energía, Coordinación de Investigación Científica, UNAM (1984). Hidrocarburos y ciencias básicas y aplicadas: La catálisis en México. México, D.F.: UNAM, Programa Universitario de Energía.
  17. Aguilar Ríos Gabriel G., Salmenes Blásquez José (2002). Fundamentos de Catálisis. México: Editorial Alfaomega, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE.
  18. Cuevas García Rogelio (2009). Catálisis II, Clasificación de los catalizadores. Material no publicado.
  19. Chang Raymond, Williams College (2002). Química. Colombia: MacGraw-Hill.
  20. Ocampo Glafira Ángeles, Fabila Gutiérrez Froylán, Juárez Calderón José Manuel (2002). Fundamentos de Química “Tronco común del bachillerato”, Volumen 1. México, D.F.: Publicaciones Cultural.
  21. Ocampo Glafira Ángeles, Fabila Gutiérrez Froylán, Juárez Calderón José Manuel (2002). Fundamentos de Química, Volumen 2. México, D.F.: Publicaciones Cultural
  22. Instituto de Investigaciones Oceanográficas (2014). Hojas de Datos de Seguridad. Recuperado de <http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad>.
  23. Arnáiz Francisco J. (2013). Síntesis de Compuestos Inorgánicos y Organometálicos. “Una guía para el laboratorio”. España: Arnáiz Francisco J.

- 
24. Fabiano de Olivera Claudinei (2007). Preparación, caracterización y aplicación de  $H_3PW_{12}O_{40}$  soportado Zirconia. Tesis Doctoral publicada. Recuperado de [http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/1410/1/Dissert\\_Claudinei%20corrigida\\_revisado\\_Zecall.pdf](http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/1410/1/Dissert_Claudinei%20corrigida_revisado_Zecall.pdf). Universidad de Brasilia (UnB), Instituto de Química-Laboratorio de catálisis.
25. Morchio Valenzuela Bárbara Andrea (2007). Estudio de Mercado y Producción de Compuestos Finos de Molibdeno. Tesis de Licenciatura publicada. Recuperada de [http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2007/morchio\\_b/sources/morchio\\_b.pdf](http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2007/morchio_b/sources/morchio_b.pdf). Universidad de Chile-Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas.
26. Da Silva Rocha Kelly Alessandra (2008). Uso del heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  como catalizador en un proceso de recuperación de compuestos terpenicos. Tesis Doctoral publicada. Recuperada de [http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-86ET9R/tese\\_kelly\\_catalise.pdf?sequence=1#page=25&zoom=auto,0,800](http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-86ET9R/tese_kelly_catalise.pdf?sequence=1#page=25&zoom=auto,0,800). Universidad Nacional de Minas Gerais-Instituto de Ciencias Exactas-Departamento de Química.
27. Scroocaró De Oliveira Karine Isabel (2013). Desenvolvimento de un catalizador heteropoliácido soportado en sílice para la reacción de esterificación. Tesis Doctoral publicada. Recuperada de <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/tese/53.pdf>. Universidad Federal de Paraná.
28. Fabiano de Oliveira Claudinei (2007). Preparación, caracterización y aplicación de  $H_3PW_{12}O_{40}$  soportado en zirconio. Tesis de Maestría publicada. Recuperado de [http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/1410/1/Dissert\\_Claudinei%20corrigida\\_revisado\\_Zecall.pdf](http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/1410/1/Dissert_Claudinei%20corrigida_revisado_Zecall.pdf). Universidad de Brasilia-Instituto de Química-Laboratorio de catálisis.
29. Cornils, B., W. A. Hermann (2002). Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in three volumes, 2a. ed., Nueva York: Wiley-VCH, Weinheim.
30. Crabtree, R. H. (2001). The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 3a. ed.. Nueva York: Wiley.
31. Davies, S. G. (1982). Organotransition Metal Chemistry Applications to Organic Synthesis. Exeter: Pergamon Press.
32. Hegedus, L. S. (1994). Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules. Mill Valley CA: University Science Books.

- 
33. Pruchnik, F. P. (1990). Organometallic Chemistry of the Transition Elements. Nueva York: Plenum.
34. Biblioteca Digital de ILCE (2013). Catálisis Homogénea. Recuperado de [http://www.magisteriolalinea.com/home/carpeta/pdf/MANUAL\\_APA\\_ULACIT\\_actualizado\\_2012.pdf](http://www.magisteriolalinea.com/home/carpeta/pdf/MANUAL_APA_ULACIT_actualizado_2012.pdf).
35. Castaños Q. A., Gainza R. L. Curso Sinóptico de Geoquímica del Petróleo. Revista técnica de yacimientos petrolíferos fiscales bolivianos, 11 (4), 345-351.
36. Levenspiel, O. (1986). Ingeniería de las reacciones Químicas. España: Reverté.
37. Smith, J. M. (1992). Ingeniería de la Cinética Química. México: CECSA.
38. Portal Educativo Cubano (2014). El Petróleo Crudo. Recuperado de <http://educaciones.cubaeduca.cu/>
39. Robert L. Mott (1994). Mecánica de fluidos. Universidad de Dayton, 4ta ed,: Prentice-Hall
40. Himmelblaud, D. (1973). Principios y Cálculos Básicos de la Ingeniería química. Editorial Continental, S.A.: México.
41. Arribas M., Márquez F.. Journal of Catalysis. 190 (2000)
42. A. Yu Stakheev. Applied Catalysis A: General 188 (1997)