

Diego Valencia,  
Facultad de Química de la Universidad  
Nacional Autónoma de México  
Isidoro García-Cruz,  
Programa de Ingeniería Molecular del  
Instituto Mexicano del Petróleo  
Mónica Fernández,  
Xarxa de Referència d'I+D+i en  
Química Teòrica i Computacional de la  
Fundació Bosch i Gimpera  
Francesc Illas,  
Departament de Química Física and  
Institut de Química Teòrica i  
Computacional (IQTUB) de la  
Universitat de Barcelona

# La química computacional, una herramienta útil en la industria del petróleo

Abordar los problemas de la industria petroquímica sólo a través de experimentos de laboratorio no es eficiente. En este artículo se revisan los procesos de eliminación de azufre y de precipitación de asfaltenos usando información extraída de modelos basados en la química computacional. En el laboratorio, el coste de materiales, reactivos, equipos de síntesis y caracterización es alto y los resultados pueden ser incompletos. La química computacional ofrece una alternativa complementaria y no excluyente, además de una herramienta valiosa en un ámbito tan complejo como el de la industria del petróleo.

Actualmente, el petróleo sigue siendo un producto complejo y mal entendido, a pesar de la enorme importancia que su impacto tiene en nuestras vidas. El petróleo es una mezcla muy compleja que contiene compuestos de carbono e hidrógeno y del cual se extraen diferentes combustibles utilizados en motores de combustión interna, siendo sus productos el dióxido de carbono y el agua. Las diferentes fracciones del petróleo —gas natural, gasolinas, diésel, turbosina, etcétera— contienen compuestos sulfurados de distinta naturaleza química, desde mercaptanos (fracciones ligeras) hasta dibenzotiofenos alquil-substituidos (fracciones pesadas). Los compuestos de azufre, al entrar en un motor de combustión interna, producen óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) que se emiten directamente a la atmósfera, provocando contaminación ambiental [1], por ejemplo a través de la lluvia ácida, por lo que su eliminación resulta fundamental.

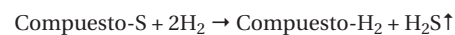
Un problema menos conocido y relacionado también con el petróleo crudo es la deposición de asfaltenos, que tiene graves im-

plicaciones en la reología de la extracción del crudo, pudiendo incluso llegar a obstruir completamente un pozo, ocasionando pérdidas económicas importantísimas.

## Hidrodesulfuración y química computacional

En México hay tres variedades de petróleo crudo: Olmeca, petróleo superligero con una densidad de 39,3 grados API (American Petroleum Institute) y 0,8% de azufre; Istmo, petróleo ligero con una densidad de 33,6 grados API y 1,3% de azufre, y Maya, un petróleo crudo pesado con una densidad de 22 grados API y 3,3% de azufre en peso. La mayor cantidad de petróleo que existe en los diferentes yacimientos de México corresponde a esta última fracción, es decir, un petróleo muy pesado [2]. Para poder obtener un combustible tipo diésel de mayor calidad, los procesos de refinado del petróleo deben mejorar su eficiencia a fin de cumplir las normas ambientales impuestas en la mayor parte de los países industrializados —por debajo de 15 ppm de azufre—, siendo éste uno de los problemas

a los que se enfrenta la industria petrolera. El proceso que se utiliza para eliminar o disminuir el contenido de azufre se conoce comúnmente como hidrodesulfuración (HDS). Se lleva a cabo a temperatura de unos 300-350 °C, en exceso de hidrógeno y en presencia de un catalizador. La HDS convencional disminuye el contenido de azufre en diésel entre 350 y 500 ppm de azufre. En este caso, la reacción general es:



Esta reacción se puede modificar en busca de mayor eficiencia. Existen diferentes alternativas desde el punto de vista industrial, pero la de menor costo operativo es modificar algunos de los componentes del catalizador empleado [3]. La naturaleza química de los compuestos de azufre presentes en el petróleo muestran un diferente comportamiento frente a las condiciones de eliminación de azufre. Un estudio teórico realizado recientemente muestra el carácter refractario de las moléculas más pesadas en términos de su estructura electrónica, aromaticidad y disposición espacial [4].



La química computacional ofrece modelos para la eliminación de azufre y asfaltenos del petróleo.

El diésel contiene compuestos sulfurados de poca reactividad a la ruptura del enlace C-S, denominados compuestos refractarios. Para cumplir las nuevas normas ambientales del contenido de azufre se ha desarrollado la HDS profunda. La mayor parte de estos compuestos están formados por anillos aromáticos condensados, con una energía de estabilización por resonancia que varía de acuerdo con la posición y naturaleza de los sustituyentes, generando así diferente comportamiento en la HDS. Se ha estudiado el efecto de los sustituyentes tipo metilo en la reactividad de los alquil-bencenos en la HDS a través de constantes de velocidad de pseudo-primer orden. Los metilos en la posición 3 y 7 disminuyen la reactividad muy poco, mientras que en la posición 2 y 8 el azufre se elimina más rápido en comparación con el dibenzotiofeno [5]. El esquema de eliminación de azufre de los compuestos alquil-dibenzotiofenos tiene, principalmente, dos rutas de reacción. Por un lado, la de hidrogenación (HID), que consiste en la introducción de hidró-

geno en un anillo aromático pero que conserva el azufre de la molécula y posteriormente la hidrogenólisis, que es la ruptura del enlace carbono-azufre (C-S). Y por otro, la ruta de la desulfuración directa (DSD), donde el enlace carbono-azufre (C-S) se rompe sin pre-hidrogenación [6-9].

Los catalizadores heterogéneos más utilizados en HDS son los que contienen sulfuros de metales de transición (SMT) como fase activa. Sin embargo, entre ellos presentan diferencias significativas debido a factores como su posición en la tabla periódica y su densidad electrónica. Un estudio teórico, relativamente reciente, mostró que el Principio de Sabatier permite ordenar los SMT por la energía de interacción entre el átomo de azufre y el metal de la fase activa, de modo que los metales más activos serán los que presenten energía óptima [10]. Para la conversión de dibenzotiofeno (DBT), el  $\text{RuS}_2$  es el más activo, pero este metal es muy costoso, lo que implica cuestionar la eficiencia y rentabilidad en la HDS empleándolo como catalizador. La energía óptima se

obtiene a través de una curva de volcán, generada precisamente a partir de modelos computacionales, donde los catalizadores de mayor actividad son para los metales de las familias 8 y 9, y principalmente de los periodos 5 y 6 de la tabla periódica. Esto lleva a buscar combinaciones de azufre con otros metales que generen una conversión más alta de compuestos refractarios a través de catalizadores de más bajo costo. Entre ellos están los catalizadores a base de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), usando como promotor níquel y cobalto, es decir, los  $\text{NiMoS}$  y  $\text{CoMoS}$  correspondientes. Un trabajo ya clásico es el realizado en 1981 por Pecoraro *et al.* [11], que muestra la existencia de una tendencia lineal entre los sulfuros y el porcentaje de carácter *d* en los orbitales del metal, el cual se relaciona con la capacidad de participación de estos orbitales en la formación de enlaces con los electrones de la capa *p* del azufre en DBT. Éste es sólo uno de los muchos ejemplos donde la química computacional permite obtener información valiosa para mejorar el proceso HDS. ▶

► **Deposición de asfaltenos y química computacional**

En los procesos de recuperación mejorada y refinado del petróleo crudo, la industria petrolera se enfrenta a problemas relacionados con la deposición y precipitación de los asfaltenos [12]. Este proceso natural tiene implicaciones graves en la reología, dispersión, estabilización de emulsiones de agua-aceite, envenenamiento de los catalizadores, ensuciamiento de las líneas o equipos de proceso, y además modifica la mojabilidad de las rocas productoras de aceite [13-16].

A medida que la oferta mundial de petróleo ligero para combustible y otras aplicaciones disminuye, fuentes ricas de asfaltenos —tales como las arenas petrolíferas de Athabasca, en Canadá, y los petróleos crudos pesados en México y Venezuela— están creciendo en importancia como fuentes alternativas de combustibles, por ejemplo, en la fabricación de pilas y baterías para generar electricidad. Optimizar el valor de estas fuentes requiere de un conocimiento bien fundamentado a nivel molecular de los asfaltenos. De nuevo, la química computacional ofrece una herramienta valiosa para el estudio de estos sistemas complejos.

Algunos de los problemas más importantes que presentan los asfaltenos son su separación y caracterización físico-química. El escaso conocimiento sobre su peso molecular y la estructura molecular que presentan dificulta su caracterización, de tal modo que incluso su peso molecular sigue constituyendo hoy en día un punto de controversia. Esto se debe a que los asfaltenos son una fracción del petróleo que está compuesta por núcleos aromáticos, heteroátomos, porfirinatos de metales de transición, como níquel y vanadio, además de cadenas de hidrocarburos alquílicos lineales y ramificados. Diferentes métodos han generado estimaciones de distribución de peso molecular de asfaltenos que van desde 5.000 a más de 10.000 daltons. Los pesos moleculares altos provienen de experimentos llevados a cabo con disolventes por algunos investigadores que han encontrado que éstos promueven la agregación de los asfaltenos. Si comparamos muestras de asfaltenos de alrededor del mundo, encontramos que las distribuciones de peso molecular varían en función de su origen geográfico. Por otra parte, la estructura molecular de los asfaltenos también es motivo de controversia, debido a la diferencia que hay entre los distintos tipos

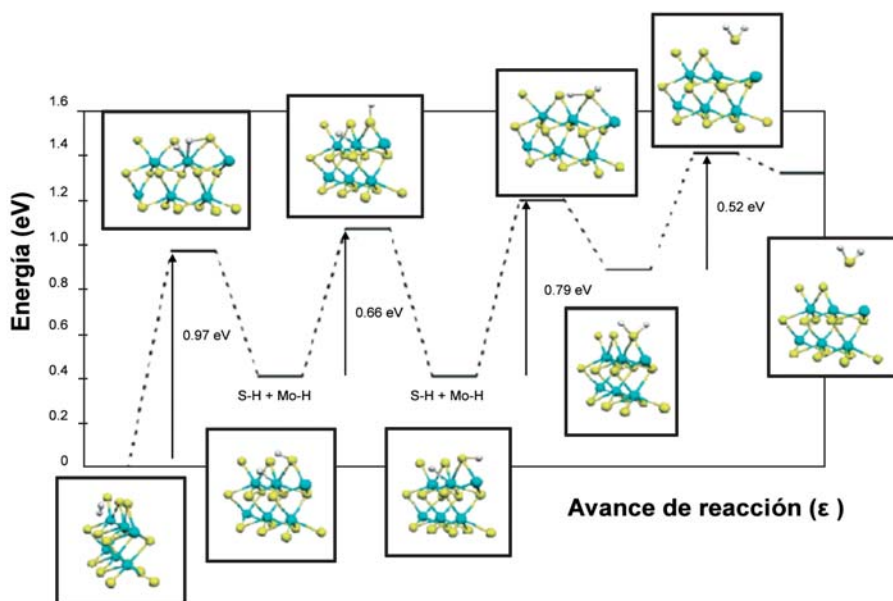


Figura 1. Mecanismo de formación de vacancias en catalizadores de MoS<sub>2</sub>.

de asfaltenos. Establecer un límite inferior o superior de pesos moleculares para asfaltenos no es recomendable, debido a que el peso molecular es fundamental en el desarrollo de modelos energéticos de asfaltenos; de ahí que, si conocemos la composición elemental y algo acerca de la masa molar de manera un poco más específica, se podría utilizar la química computacional para predecir un modelo energético completo de cualquier tipo de asfalto.

Experimentalmente se ha observado que la espectrometría de masas (MS), la resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C (RMN <sup>13</sup>C), la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), la cromatografía por permeabilidad de gel (GPC) y la osmometría de presión de vapor (VPO) son técnicas analíticas adecuadas que proporcionan un conocimiento más profundo de los asfaltenos [17,18]. Con la MS de alta resolución, sobre todo la Espectroscopía de Masas con Resonancia de Ciclotrón de Iones con Transformadas de Fourier (FTICR) MS, los científicos pueden determinar la composición elemental de las distintas especies moleculares de los asfaltenos. La alta viscosidad de los asfaltenos del petróleo obstruye la porosidad de las rocas subterráneas en los depósitos de los campos petroleros, impidiendo la extracción del mismo. Como afirma Pomerantz *et al.* [18], “si pudiéramos conocer la composición química de los asfaltenos, así como las de sus interacciones inter e intra-moleculares, podríamos hacer algo que nos permi-

tiría predecir cuándo vamos a tener problemas con la viscosidad”, toda una invitación para que la química computacional entre en acción en este campo.

**Discusión**

El fraccionamiento y la eliminación de azufre del crudo pesado y la deposición de asfaltenos son muy complejos, debido a que en el primero se debe mejorar la comprensión a nivel fundamental y molecular del proceso de HDS para obtener productos de mejor calidad, y en el segundo no se conocen bien ni la composición química ni la estructura molecular de los asfaltenos. Abordar estos problemas únicamente a través de experimentos resulta poco eficiente y la química computacional ofrece una alternativa complementaria que puede ayudar a explicar de manera racional los diferentes fenómenos de los problemas descritos.

Dado que en ambos problemas los compuestos orgánicos involucrados contienen anillos aromáticos condensados con heteroátomos insertados en su estructura, además de metales de transición, los métodos de la química computacional basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) son muy útiles para aportar información sobre la estructura molecular y la reactividad de estos sistemas, e incluso podrían ayudar a diseñar mejores experimentos con menor costo.

A modo de ejemplos reales de las afirmaciones anteriores, podemos citar los tra-

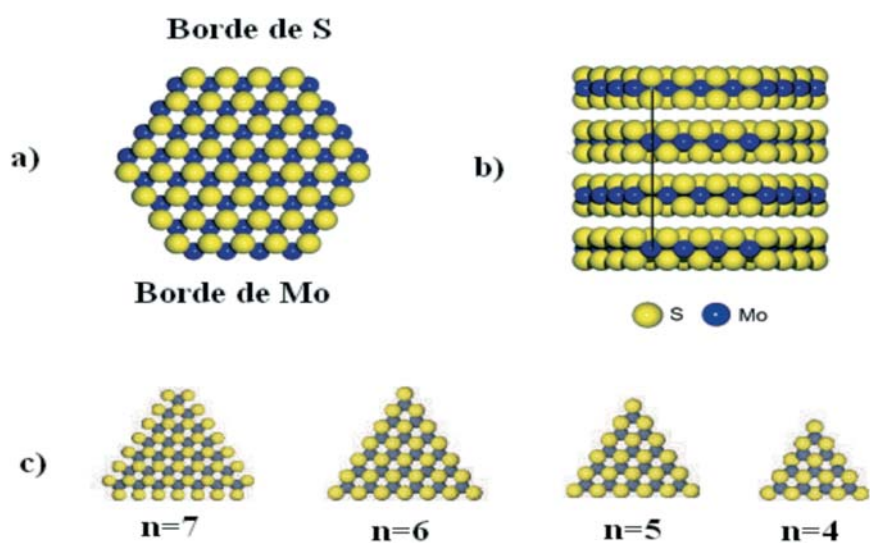


Figura 2. Modelos de cúmulos de  $\text{MoS}_2$ .

bajos de varios grupos de investigación daneses que colaboran desde hace tiempo con Topsoe [19-22], una de las empresas líder en la producción de nuevos catalizadores. Estos investigadores han sintetizado y caracterizado, por medio de técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y de efecto túnel de barrido (STM), algunos modelos de catalizadores con base  $\text{MoS}_2$ . A través de estos modelos, ellos establecen que la gran actividad catalítica de estos sistemas se debe a los bordes  $\text{MoS}_2$  de una estructura triangular o hexagonal, y esto concuerda precisamente con lo propuesto teóricamente por Raybaud *et al.* [23,24]. Éste es un ejemplo ilustrativo de la potencia de un uso combinado de experimentos sofisticados y

química computacional en la resolución de problemas complejos relacionados con la industria del petróleo.

Otro ejemplo es el esquema de reacción que muestra la necesidad de participación de sitios de coordinación insaturados (CUS) en los bordes de la fase activa de  $\text{MoS}_2$ , donde el azufre de la molécula orgánica pueda adsorberse y reaccionar con  $\text{H}_2$ . Hay evidencia experimental de formación de vacantes de S, y su número está influido sólo por ligeros incrementos de la presión parcial de  $\text{H}_2$ . Es lógico pensar que el mecanismo de formación de vacantes debe tener gran influencia sobre toda la reacción de desulfuración. Además, la velocidad de formación de los CUS en los diferentes sitios activos y su tamaño pueden modificar

fuertemente el modo de adsorción de la molécula orgánica. Esta diferencia es crucial para moléculas grandes, como los dibenzotiofenos sustituidos. Un trabajo teórico realizado proporciona datos muy reveladores acerca de los cambios que tienen lugar durante el proceso de activación en la superficie de la fase activa por influencia de  $\text{H}_2$  [25]. Todas las reacciones son endotérmicas, no ocurre fisisorción de  $\text{H}_2$  en el borde; la reacción se inicia directamente por la disociación heterolítica de la molécula  $\text{H}_2$  dando paso a la formación de un grupo Mo-H y otro S-H. Los pasos intermedios se refieren a desplazamientos de hidruros en la superficie, formación de  $\text{H}_2\text{S}$ , y un re-arreglo conformacional. El último paso de la reacción es la desorción de  $\text{H}_2\text{S}$ , con creación de CUS en el átomo de molibdeno del borde. El proceso global se ilustra en la figura 1.

Actualmente, estamos estudiando a nivel teórico y experimental las diferentes estructuras que pueden presentar estos nanocristales triangulares, incorporándoles un cierto porcentaje de Ni como promotor. La figura 2 muestra este tipo de cúmulos a diferentes tipos de valores de  $n$ ;  $n=4-7$ , donde  $n$  es el número de átomos de Mo en el borde.

Por otra parte, las interacciones inter e intra-moleculares de los asfaltenos se han tratado de diferentes maneras, tanto a nivel experimental como teórico. A nivel experimental, el peso molecular, el análisis elemental y los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  pueden proporcionar parámetros estructurales que permiten proponer estructuras moleculares promedio de los asfaltenos, así como de sus agregados. Los asfaltenos y sus agrega-

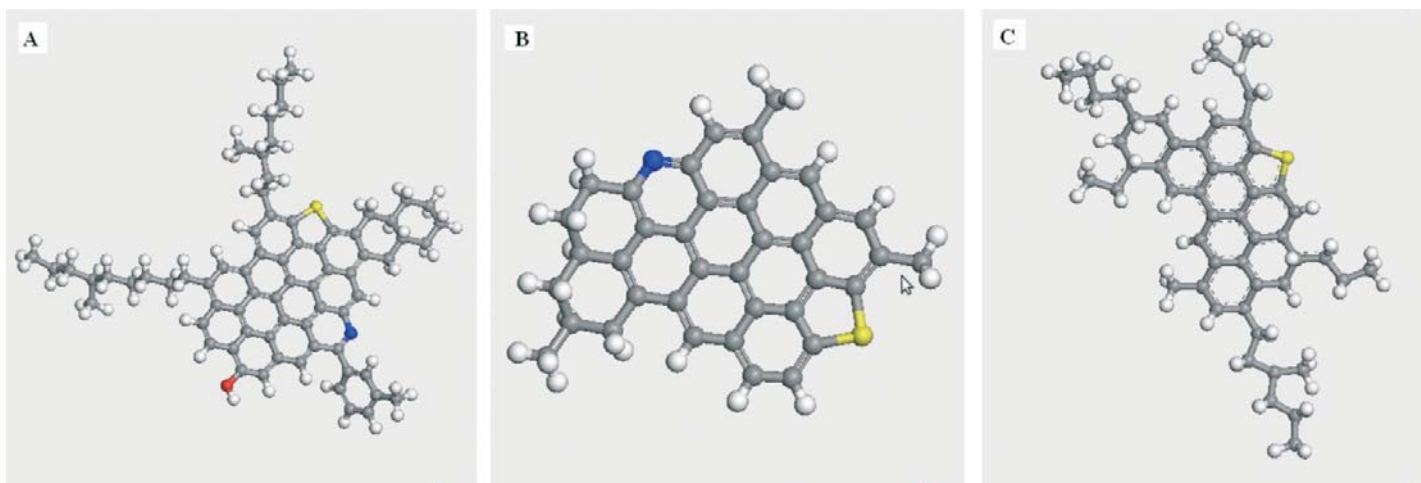


Figura 3. Posibles modelos de asfaltenos.

Tabla 1. Composición de una muestra de crudo tipo Maya

Grados API	19
Análisis SARA	
Saturados	18,5
Aromáticos	31,9
Resinas	37,9
Asfaltenos (desde n-C7)	11,7

dos tienen un número similar de hidrógenos por molécula promedio, hidrógenos aromáticos y carbonos aromáticos pericondensados. Los parámetros estructurales promedio, obtenidos de medidas de RMN y la aplicación de métodos de la química computacional, nos permiten establecer posibles estructuras de asfaltenos (figura 3).

La utilización conjunta de simulación computacional y de experimentos en México ha permitido avanzar en la caracterización a nivel molecular sobre los asfaltenos presentes en el petróleo crudo. En la tabla 1 se establece la composición a través del análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) de una muestra de petróleo tipo Maya. Un análisis por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) de las fracciones de asfaltenos de esta muestra genera un peso molecular entre 700 y 5.000 daltons, lo cual ha sido reportado en un estudio sobre solubilidad de asfaltenos en medios polares y no polares, realizado por E. Buenrostro *et al.* [17]. En estos resultados se observa que a medida que el factor aromático disminuye, el número total de átomos de carbono en la cadena alquílica aumenta. Esto indica un agrupamiento grande de anillos aromáticos que hace que la estructura de asfaltenos para el petróleo de México sea bastante compleja. Algunos autores [13,26-28] reportan estructuras de asfaltenos de crudos venezolanos con un número de anillos aromáticos entre 8 y 10, mientras que otros autores manejan estructuras desde cuatro anillos aromáticos [29-31].

Una parte importante de los asfaltenos la constituye la fracción correspondiente a las resinas, constituidas principalmente de anillos aromáticos con heteroátomos insertados. Nuestro grupo ha participado activamente en el entendimiento del papel que juegan las resinas en la solubilidad de los asfaltenos. Aplicando métodos de química

computacional junto con estudios de aromaticidad, hemos podido hacer predicciones cuantitativas acerca de la reactividad de esas moléculas y su impacto en la agregación de los asfaltenos [32,33]. Estas técnicas también han contribuido a establecer el papel que juegan los porfirinatos metálicos en el envenenamiento de los catalizadores de HDS y en la estabilidad de los asfaltenos [34,35].

### Conclusiones

Debido a la escasez de petróleo crudo y a la dificultad de su extracción, la industria del petróleo se enfrenta a retos cada vez más complejos. La utilización de técnicas experimentales sofisticadas ha permitido contribuir a la solución de algunos de estos problemas, pero aquéllos que todavía persisten requieren un ataque a varias bandas. En este sentido, la utilización combinada de experimentos de laboratorio y de técnicas de la química computacional se presenta como una vía prometedora. Los dos casos discutidos en este artículo, la hidrodeshulfuración y la deposición y precipitación de asfaltenos, son claros ejemplos de esta alternativa y muestran el enorme potencial de la química computacional en la industria del petróleo. ■

### Agradecimientos

Isidro García-Cruz agradece al profesor Carlos Lira (Instituto Mexicano del Petróleo) la discusión de los resultados sobre la solubilidad de asfaltenos. Por su parte, Francesc Illas agradece la financiación por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto FIS2008-02238), la Generalitat de Catalunya (2009SGR1041 y XRQTC) y a través del premio de investigación ICREA Academia 2009.

### Referencias

[1] Knudsen, K. G.; Cooper, B. H.; Topsoe, H. *Appl. Catal. A* 1999, 189, 205.  
 [2] www.imp.mx  
 [3] Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Massot, F. E. *Hydrotreating Catalysis*. Springer-Verlag, 1996.  
 [4] García-Cruz, I.; Valencia, D.; Klimova, T.; Oviedo-Roa, R.; Martínez-Magadán, J. M.; Gómez Balderas, R.; Illas, F. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2008, 281, 79.  
 [5] Girgis, M. J.; Gates, B. C., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2021.  
 [6] Vanrysselberghe, V.; Fromet, G. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 3311.  
 [7] Vanrysselberghe, V.; Le Gall, R.; Fromet, G. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 1235.  
 [8] Schacht, P.; Hernández, G.; Cedeño, L.; Mendoza, J. H.; Ramírez, S.; García, L.; Ancheyta, J. *Energy & Fuels* 2003, 17, 81.

[9] Li, X.; Wang, A.; Egorova, M.; Prins, R., *J. Catal.* 2007, 250, 283.  
 [10] Toulhoat, H.; Raybaud, P.; Kasztelan, S.; Kresse, G.; Hafner, J. *Catal. Today* 1999, 50, 629.  
 [11] Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* 1981, 67, 430.  
 [12] Marshall, A. G.; Rogers, R. P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2008, 105, 18090.  
 [13] Speight G. J. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Third Edition Marcel Dekker, Inc. 1998.  
 [14] Buckley J. S.; Wang, J.; Creek, J. L. *Solubility of the Least-Soluble Asphaltenes*. en "Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleumomics"; Springer: New York, 2007.  
 [15] Weihe, J. C.; Kennedy, R. J. *Energy & Fuels* 2000, 14, 60.  
 [16] Weihe, J. C.; Kennedy, R. J.; Dickkian, G. *Energy & Fuels* 2001, 15, 1057.  
 [17] Buenrostro-Gonzalez, E.; Andersen, S. I.; García-Martínez, J. A.; Lira C. *Energy & Fuels* 2002, 16, 732.  
 [18] Pomerantz, A. E.; Hammond, M. R.; Morrow, A. L.; Mullins, O. C.; Zare, R. N. *JACS* 2008, 130, 7216.  
 [19] Lauritsen, J. V.; Kibsgaard, J.; Helveg, S.; Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Laegsgaard, E.; Besenbacher, F. *Nature Nanotechnology* 2007, 2, 53  
 [20] Lauritsen, J. V.; Bollinger, M. V.; Laegsgaard, E.; Jacobsen, K. W.; Norskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsoe, H.; Besenbacher, F. *J. Catal.*, 2004, 221, 510.  
 [21] Helveg, S.; Lauritsen, J. V.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Norskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsoe, H.; Besenbacher, F. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 951.  
 [22] Byskov, L. S.; Norskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsoe, H. *J. Catal.* 1999, 187, 109.  
 [23] Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H. *J. Catal.* 2000, 189, 129.  
 [24] Schweiger, H.; Raybaud, P.; Kresse, G.; Toulhoat, H. *J. Catal.* 2002, 207, 76.  
 [25] Paul, J.-F.; Payen, E. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 4057.  
 [26] Carnahan, N. F.; Quintero, A. *Energy & Fuels* 1999, 13, 309.  
 [27] Murgich, J.; Rodríguez, J.; Aray, Y. *Energy & Fuels* 1996, 10, 68.  
 [28] Murgich, J.; Strauz, O. *Petr. Sci. and Technol.* 2001, 19, 231.  
 [29] Groezin, H.; Mullins, O. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 11237  
 [30] Groezin, H.; Mullins, O. *Energy & Fuels* 2000, 14, 677.  
 [31] Ruiz-Morales, Y. *Energy & Fuels* 2007, 21, 256.  
 [32] García-Cruz, I.; Martínez-Magadán, J. M.; Guadarrama, P.; Salcedo, R.; Illas, F. *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 1597  
 [33] García-Cruz, I.; Martínez-Magadán, J. M.; Salcedo, R.; Illas, F. *Energy & Fuels* 2005, 19, 998.  
 [34] Salcedo, R.; Zaragoza, I. P.; Martínez-Magadán, J. M.; García-Cruz, I. *J. Molec. Structure (Theochem)* 2003, 626, 195.  
 [35] García-Cruz, I.; Martínez-Magadán, J. M.; Álvarez-Ramírez, F.; Salcedo, R.; Illas, F. *J. Molec. Catal. A: Chemical* 2005, 228, 195.



Red de Referencia en  
Química Teórica y Computacional



**COMBUSTIBLES  
DE CALIDAD**

HERRAMIENTAS  
PARA EL FUTURO  
DE LA ENERGÍA