

LÍQUIDOS IÓNICOS: APLICACIÓN POTENCIAL PARA EL MEJORAMIENTO CATALÍTICO IN-SITU DE CRUDO PESADO

Juan Carlos Díaz Alvarez¹, Olga Patricia Ortiz Cancino², Edgar Javier Patiño Reyes³, Rigoberto Barrero Acosta⁴

RESUMEN

Las tecnologías de reducción de viscosidad de los crudos pesados se han convertido en un asunto clave para mejorar la movilidad y las propiedades del crudo. Sin embargo, la fluidez de los crudos está fuertemente influenciada por la presencia de asfaltenos, resinas, metales y azufre, los cuales causan serios problemas operacionales en la producción. En los últimos años, han surgido nuevos avances en las técnicas de recuperación de crudo pesado, y entre ellas se encuentra el mejoramiento catalítico in-situ. Debido a sus posibles aplicaciones como un solvente activo catalíticamente y ambientalmente amigable, los líquidos iónicos han sido aplicados gradualmente en el mejoramiento de crudos pesados. Por tal razón, esta revisión selecciona y analiza algunos estudios de investigación que han sido reportados en la literatura para comprender los fenómenos físicos y químicos involucrados en el mejoramiento de crudos pesados mediante el uso de líquidos iónicos. Además, se presenta una discusión acerca de las variables más importantes en el proceso para proporcionar una comprensión significativa de la capacidad de los líquidos iónicos para reducir la viscosidad de los crudos pesados.

Palabras Clave: Mejoramiento de crudo pesado, Métodos de recobro mejorado de petróleo, líquidos iónicos

ABSTRACT

The viscosity reduction technologies have become a key issue to improve mobility and properties of heavy oils. However, the presence of asphaltenes, resins, metals and sulfur in heavy oil strongly influence the mobility of heavy oil causing serious operational problems in heavy oil production. In the recent years, there have been new developments in heavy oil recovery techniques and one new method is by in-situ catalytic upgrading of heavy oils. Because of their potential applications as an environmentally friendly and catalytically active solvent, ionic liquids have been gradually applied in upgrading of heavy oils. Therefore, this review selects and analyzes some research studies that have been reported in the literature to understand the physical and chemical phenomena involved in heavy oil upgrading by using ionic liquids. Moreover, we present a discussion about the most important variables in the process to provide a significant understanding of the ability of ionic liquids to reduce the viscosity.

Keywords: Heavy oils upgrading, Enhanced oil recovery methods, Ionic liquids

¹ Candidato a Magister en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga, Colombia. E-mail: juan.diaz1@correo.uis.edu.co

² Magister en Ingeniería Química. Profesora Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga, Colombia. E-mail: oportizc@uis.edu.co

³ Magister en Ingeniería Química. Ecopetrol S.A. Instituto Colombiano del Petróleo. Piedecuesta, Colombia. E-mail: edgar.patino@ecopetrol.com.co

⁴ Especialista en asfalto. Ecopetrol S.A. Instituto Colombiano del Petróleo. Piedecuesta, Colombia. E-mail: rigoberto.barrero@ecopetrol.com.co

1. INTRODUCCIÓN

La mejora de algunas propiedades en los crudos como la reducción de la viscosidad y el aumento en la gravedad API son propiedades claves para incrementar el índice de productividad de los pozos de crudo pesado. En las últimas décadas los métodos térmicos han ocupado un importante lugar entre las técnicas de recobro mejorado de crudo, especialmente en la producción de crudos altamente viscosos [1]. Diferentes versiones de métodos térmicos son usados para mejorar el crudo pesado, entre los más importantes están *Steam Drive* [2-4], inyección cíclica de vapor [5], *steam assisted gravity drainage* (SAGD) [6], combustión in-situ [7], proceso de inyección de aire Toe-to-Heel (THAI) [8,9] y aquatermolisis [10,11]. Los investigadores han demostrado que el proceso de aquatermolisis proporciona un alto factor de recobro para el mejoramiento y la reducción de la viscosidad de crudo pesado en comparación con otros métodos térmicos. En 1982 Hyne *et al.* [12], denominaron la aquatermolisis como un proceso de craqueo térmico en presencia de vapor de agua. Se cree que el vapor transfiere la energía térmica a los hidrocarburos rompiendo las moléculas de gran tamaño en estructuras más pequeñas a través de la ruptura de los enlaces C-C, C-H y C-S, generando como consecuencia la reducción en la viscosidad y la mejora de la movilidad del crudo dentro del yacimiento. Sin embargo, los métodos térmicos tienen varias desventajas, ya que requieren alta temperatura, altos costos en la generación de energía, pérdida de tiempo involucrado en la manipulación e instalación del sistema de inyección de vapor, tracción y descenso de la tubería, implementación de bombas especiales que son usadas para el levantamiento de fluidos a altas temperaturas (> 180°C), y finalmente ocasionan un impacto no deseado al medio ambiente con la generación de CO₂ y otros gases de efecto invernadero.

Por otra parte, existen los métodos no-térmicos, tales como: inyección de sustancias químicas, recobro mejorado a través de microorganismos (MEOR, por sus siglas en inglés) [13] y procesos cíclicos con solventes [14], las cuales son alternativas atractivas para reducir la viscosidad de los crudos pesados. El método MEOR es un proceso de mejoramiento biológico que proporciona una alternativa con condiciones de operación menos severas y una selectividad más alta hacia reacciones específicas que permiten generar una reducción en la viscosidad. Los microorganismos usados en el proceso modifican

las propiedades fisicoquímicas del crudo mediante la generación de una enzima que interacciona con los enlaces C-S que componen los asfaltenos, generando como resultado un descenso en la viscosidad y peso molecular promedio del crudo. Sin embargo, la técnica MEOR no ha logrado un éxito económico. Usualmente, esta técnica crea otros problemas adicionales, tales como: deja un lodo microbiano en la roca generando posibles taponamientos en la formación y problemas inherentes en el control del crecimiento de los microorganismos. Otro método de recuperación no-térmica es la inyección de polímeros para mejorar la movilidad y la eficiencia de barrido, pero desafortunadamente los polímeros tienen un precio relativamente alto.

Para tratar de superar las limitaciones que enfrentan los métodos térmicos y no-térmicos, algunos investigadores han propuesto el uso de líquidos iónicos, los cuales han generado una gran atención debido a sus propiedades inusuales como solventes y catalizadores. Por esta razón, con el fin de traer a discusión este nuevo avance de investigación, este trabajo presenta una revisión bibliográfica que permitirá comprender como estos nuevos fluidos pueden generar una reducción en la viscosidad de los crudos pesados.

2. ESTRUCTURA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos pueden ser vistos como redes tridimensionales de cationes y aniones enlazados por medio de interacciones, tales como: enlaces de hidrógeno, fuerzas dispersivas o electroestáticas [15]. Los cationes son generalmente orgánicos, voluminosos, asimétricos, poseen débiles interacciones intermoleculares y bajas densidades de carga. Además, pueden ser acoplados a un amplio rango de aniones para proveer solventes o catalizadores con propiedades físicas y químicas específicas [16]. En cuanto a los aniones, ellos pueden ser clasificados de dos formas: los que generan aniones polinucleares durante el proceso de síntesis, por ejemplo Al₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻, Au₂Cl₇⁻, FeCl₄⁻, Fe₂Cl₇⁻, Sb₂F₁₁⁻, y los que están presentes como aniones mononucleares en el líquido iónico, es decir la presencia de una sola especie iónica, por ejemplo: BF₄⁻, PF₆⁻ y SbF₆⁻ [17]. Los tipos de cationes y aniones más importantes reportados en la literatura se muestran en la Figura 1.

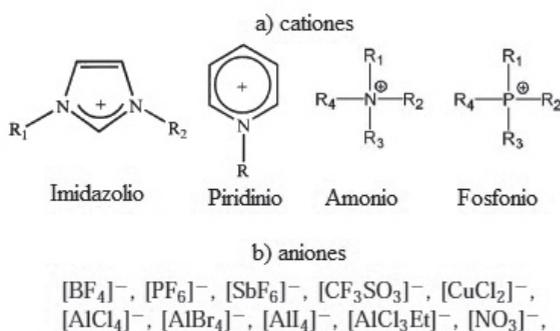


Figura 1. Principales cationes y aniones usados para la formación de líquidos iónicos. Modificado de [18].

3. HISTORIA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos han sido definidos por diversos autores como un material que está conformado exclusivamente por iones y poseen un punto de fusión menor de 100 °C, y no deben ser confundidos con las sales fundidas de altos puntos de fusión (NaCl, KCl, etc), las cuales son altamente viscosas y corrosivas a las altas temperaturas a las cuales están en fase líquida. La historia de los líquidos iónicos se remonta a 1914, cuando Walden reportó la síntesis de nitrato de etilamonio (punto de fusión: 12°C) [19]. Este material simplemente se forma mediante una reacción entre etilamina y ácido nítrico concentrado, pero su descubrimiento no estimuló ningún interés en ese momento. En la década del 60, la mayoría de los trabajos sobre líquidos iónicos involucraban su uso como medios a altas temperaturas en electroquímica. Sin embargo, surgió un flujo constante de trabajos de investigación donde reportaron el uso de sales de bajo punto de fusión como solventes en reacciones orgánicas. Gran parte de estos trabajos implicaron el uso de sales conformadas por aniones cloroaluminatos, tales como: mezclas eutécticas de AlCl_3 -NaCl e hidrocloreuro de piridinio, las cuales han sido analizadas en una excelente revisión realizada por Pagni [20]. El uso de sales constituidas sobre cationes orgánicos era bastante limitada en ese periodo. Sin embargo, en 1967 Swain *et al.* [21] describieron el uso de benzoato tetra-n-hexilamonio como un disolvente para estudios cinéticos y reacciones electroquímicas. La totalidad de las sales empleadas en ese tiempo exhibían puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente. Sin embargo, en 1948 Hurley y Weir [22] lograron quizás el descubrimiento más significativo en esta área mediante el desarrollo de sales cloroaluminatos

para aplicaciones en electrodeposición de aluminio, las cuales se comportaban como líquidos a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos solamente llegaron a ser conocidos a un nivel más global de investigación por medio de los trabajos realizados por Osteryoung *et al.* [23,24] y Wilkes *et al.* [25] en la década de los 70s. En los años siguientes Huseey *et al.* [26,27,28] y Seddon *et al.* [29] estudiaron la aplicación de líquidos iónicos cloroaluminatos como solventes en la formación y estabilidad de complejos de metales de transición. El primer reporte sobre el uso de este tipo de líquidos iónicos como medios de reacción para síntesis orgánica fue en 1986, como una combinación de catalizador y solvente para las reacciones de Friedel-Crafts [30]. Posteriormente en el año 1990, surgió la aplicación en la catálisis bifásica por parte de Chauvin *et al.* [31], que reportaron la dimerización de propeno mediante complejos de níquel disueltos en sales cloroaluminatos ácidas, y Osteryoung *et al.* [32], quienes realizaron la polimerización de etileno con catalizadores de Ziegler-Natta. El principal problema con los líquidos iónicos basados en cloroaluminatos es que son sensibles al agua y al oxígeno; además, estos fluidos son incompatibles con algunos compuestos orgánicos, tales como: alcoholes y acetona. En el año 1992 se originó un gran avance con el trabajo realizado por Wilkes *et al.* [33], cuando ellos descubrieron la síntesis de sistemas con una estabilidad significativamente mejorada contra la hidrólisis. Desde ese momento, los líquidos iónicos han generado una gran atención por parte de los investigadores debido a sus propiedades inusuales, las cuales son: presión de vapor despreciable, no inflamable, no explosivo, alta capacidad de solvatación para los metales, alta estabilidad térmica, propiedades físicas y químicas ajustables y poseer un amplio rango de temperatura como líquidos. Por tal razón, el número de publicaciones se ha expandido enormemente generando una gama amplia de aplicaciones como solventes y catalizadores en diferentes áreas, tales como: síntesis orgánica [34], catálisis [35], biocatálisis [36,37] separación [38], extracción [39], nanomateriales [40], polímeros [41,42] y electroquímica [43].

4. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos pueden ser especialmente variadas sobre un amplio rango por medio de la selección adecuada de cationes y aniones. Por lo tanto, surge la posibilidad

de optimizar un medio de reacción iónico para una aplicación específica mediante un ajuste sistemático de las propiedades deseadas para un solvente. Es así, como los líquidos iónicos han sido referidos como “solventes de diseño” en diversas publicaciones [44]. En esta sección, se ilustra la relación entre las características estructurales de los líquidos iónicos y sus propiedades físicas y químicas más importantes sobre las bases de unos pocos ejemplos seleccionados.

4.1. PUNTO DE FUSIÓN

El criterio clave para la evaluación de un líquido iónico es por definición su punto de fusión. Por tal razón, es de gran importancia preguntarse cuál es la relación entre la estructura y composición química de un líquido iónico y su punto de fusión.

La comparación de los puntos de fusión de diferentes sales de cloruro ilustra claramente la influencia del catión. Los altos puntos de fusión son característicos de cloruros de metales alcalinos, mientras los cloruros con cationes orgánicos adecuados se funden a temperaturas inferiores de 400 K (ver Tabla 1) [25].

Tabla 1. Puntos de fusión de varias sales de cloruro. Fuente: datos adquiridos de [25].

Sal iónica	Punto de fusión [K]
NaCl	1076
KCl	1045
1,3-Dimetilimidazolio cloruro	398
1-Etil-3-Etilimidazolio cloruro	360
1-Butil-3-Metilimidazolio cloruro	338

En la literatura, las siguientes características son discutidas con el fin de entender los bajos puntos de fusión para los cationes que conforma estas sales: baja simetría, [45,46] interacciones intermoleculares débiles [47,48] y una buena distribución de carga en el catión [49]. Además del catión, el anión tiene cierta influencia en el punto de fusión. La comparación de los puntos de fusión de diferentes sales con el catión 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM) hace hincapié en que en la mayoría de los casos, un aumento en el tamaño del anión con la misma carga conduce a un decrecimiento adicional en el punto de fusión (ver Tabla 2).

Tabla 2. Influencia de diferentes aniones sobre el punto de fusión de líquidos iónicos tipo imidazolio.

Líquido iónico	Punto de fusión (K)	Ref.
[EMIM]Cl	360	[25]
[EMIM]NO ₂	328	[33]
[EMIM]NO ₃	311	[33]
[EMIM]AlCl ₄	280	[50]
[EMIM]BF ₄	279	[51]
[EMIM]CF ₃ SO ₃	264	[47]
[EMIM]CF ₃ CO ₂	259	[47]

[EMIM]=1-etil-3-metilimidazolio

4.2. PRESIÓN DE VAPOR Y ESTABILIDAD TÉRMICA

De acuerdo a los estudios realizados en cuanto a la determinación del punto de ebullición, los autores han encontrado que los líquidos iónicos no presentan una presión de vapor medible por los métodos convencionales, inclusive a altas temperaturas, indicando de cierta manera que estos fluidos no presentan un punto de ebullición definido. Esto es una gran ventaja desde el punto de vista de un proceso de ingeniería, ya que la separación por destilación de una mezcla de reacción se hace más eficaz como un método de separación del producto. Debido a que estos fluidos no exhiben un punto de ebullición se ha definido el concepto de estabilidad térmica, que hace referencia a la temperatura en la cual el líquido iónico se descompone estructuralmente perdiendo sus propiedades. Sin duda, esta propiedad depende directamente de la resistencia que presenten los enlaces heteroátomo-carbono y heteroátomo-hidrógeno en la estructura química del líquido iónico.

Los líquidos iónicos sintetizados por protonación directa de una amina o fosfina demuestran una estabilidad térmica significativamente restringida. Muchas sales con iones trietilamonio se descomponen a temperaturas inferiores a 350 K en vacío (dependiendo del punto de ebullición de la amina o ácido relacionado), mientras que para los líquidos iónicos obtenidos por alquilación de una amina o fosfina presentan una temperatura de descomposición mucho más alta. Estudios termogravimétricos han demostrado que existe una fuerte relación entre la naturaleza del anión y la temperatura de descomposición térmica de los líquidos iónicos obtenidos por procesos de alquilación. Por ejemplo, 423 K ha sido considerado como la temperatura máxima

de trabajo para la mayoría de las sales cuaternarias de cloruro de amonio, mientras el 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM) tetrafluoroborato ha reportado ser estable cerca de los 573 K y el [EMIM] [(CF₃SO₂)₂N] (punto de fusión 270 K) es estable hasta 673 K [47]. En consecuencia, algunos líquidos iónicos tienen en comparación al agua y la mayoría de los solventes orgánicos un rango más amplio de temperaturas en el cual permanecen como líquidos, permitiendo de esta manera una aplicación más extensa como solventes a diferentes condiciones.

4.3. DENSIDAD

La dependencia de la densidad de un líquido iónico sobre el tipo de catión y anión puede ser ilustrado claramente por medio del ejemplo de las sales cloroaluminatos y bromoaluminatos que se verá a continuación. Una comparación de sales cloroaluminatos con diferentes cationes revela una relación casi lineal entre la densidad y la longitud de la cadena N-alkilo en el catión imidazolio (ver Figura 2) [50].

En general, se puede concluir que la densidad de los líquidos iónicos disminuye a medida que el volumen de los cationes aumenta. Ligeros cambios estructurales en el catión permiten realizar un fino ajuste de la densidad debido a las pequeñas variaciones que se presentan con el cambio de grupo alquilo. Por otra parte, la variación del anión resulta en efectos más evidentes en varios casos. Por ejemplo, la Figura 3 muestra el cambio de densidades que se presentan al sustituir el anión tetracloroaluminato por tetrabromoaluminato, logrando densidades inusuales en comparación a solventes orgánicos normalmente utilizados [52].

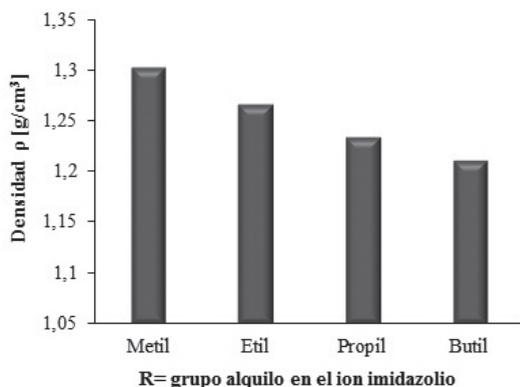


Figura 2. Dependencia de la densidad (ρ) del líquido iónico 1-R-3-metilimidazolio tetracloroaluminato [RMIM][AlCl₄] sobre el tipo de radical alquilo utilizado [R], mediciones realizadas a 333 K, fracción molar X(AlCl₄)=0,5. Fuente: datos adquiridos de [50].

Mediciones de densidad de líquidos iónicos con iones triflato o trifluoroacetato han confirmado un resultado más general, que un cierto rango de densidad es establecido por la elección del anión, dentro del cual un fino ajuste es posible por medio de una selección cuidadosa del catión [47].

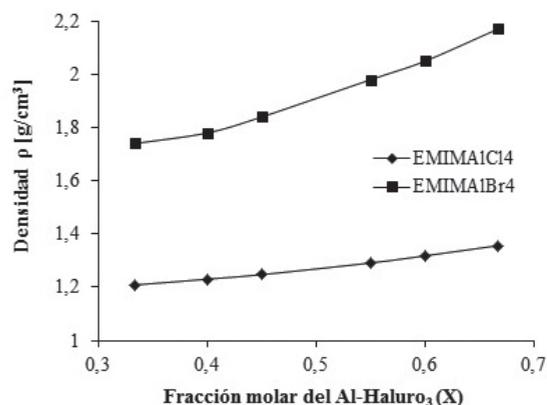


Figura 3. Dependencia de la densidad ρ de dos líquidos iónicos de 1-etil-3-metilimidazolio tetrahaloaluminato con la fracción molar de trihaluro de aluminio (Al-Haluro₃) a 333 K. Fuente: datos obtenidos de [52].

La densidad de los líquidos iónicos es la propiedad física más frecuentemente medida y reportada, probablemente debido a que casi todas las aplicaciones requieren el conocimiento de ésta. En general, los líquidos iónicos son más densos que el agua. La Tabla 3 contiene algunos datos de densidad para el catión imidazolio. La mayoría de los valores de densidad están reportados a una sola temperatura, usualmente a 293 o 298 K.

Tabla 3. Datos de densidad. Adquiridos de [53].

Catión	Anión	Temperatura [K]	Densidad [g/cm ³]
EMIM ⁺	BF ₄ ⁻	298	1,240
EMIM ⁺	CF ₃ CO ₂ ⁻	293	1,285
EMIM ⁺	C ₃ F ₇ CO ₂ ⁻	293	1,450
EMIM ⁺	CH ₃ SO ₃ ⁻	298	1,240
EMIM ⁺	CF ₃ SO ₃ ⁻	298	1,380
BMIM ⁺	BF ₄ ⁻	298	1,140
BMIM ⁺	PF ₆ ⁻	293	1,363
BMIM ⁺	CF ₃ CO ₂ ⁻	298	1,296

4.4. VISCOSIDAD

La viscosidad de los líquidos iónicos está esencialmente determinada por su tendencia a formar puentes de hidrógeno y por la resistencia de sus interacciones de van der Waals [47]. El efecto de los puentes de hidrógeno llega a ser claro cuando se comparan las viscosidades de sales cloroaluminatos de diferentes composiciones (Figura 4) [50]. El incremento en la viscosidad en el líquido iónico con $X(\text{AlCl}_3) < 0,5$ es un resultado de la formación de enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno del catión imidazolio y el ion cloruro básico. Esta afirmación es soportada por espectroscopia infrarroja (IR) [54], espectroscopia de rayos X, [55] y cálculos teóricos [56]. Sin embargo, en mezclas ácidas $X(\text{AlCl}_3) > 0,5$ los aniones AlCl_4^- y Al_2Cl_7^- están presentes, en los cuales la carga negativa está mejor distribuida. Esto conduce a la formación de enlaces de hidrógeno débiles y a una viscosidad relativamente más baja.

La comparación de la viscosidad de diferentes líquidos iónicos hidrofóbicos con iones 1-n-butil-3-metilimidazolio (BMIM) se enfoca en la relación entre las interacciones de van der Waals y puentes de hidrógeno (Tabla 4) [47]. La transición desde el ion triflato CF_3SO_3^- al ion $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, y desde el ion trifluoroacetato CF_3COO^- al ion $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ revela un elevación clara en la viscosidad. Es evidente que las interacciones fuertes de van der Waals en el caso de los iones $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ y $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ resulta en una viscosidad más alta del líquido iónico.

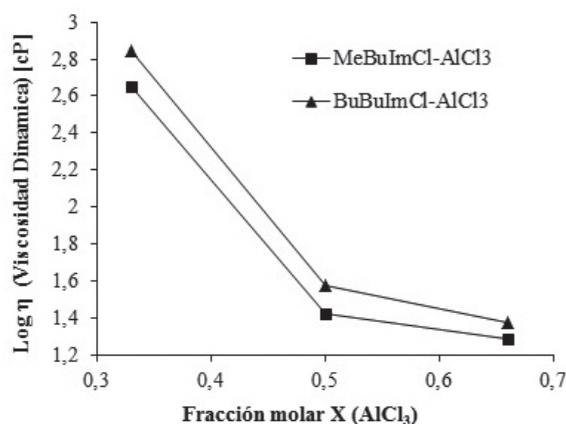


Figura 4. Dependencia de la viscosidad dinámica η [cP] de dos líquidos iónicos 1,3-dialquylimidazolio tetracloroaluminato con respecto a la fracción molar de tricloruro de aluminio a 298 K. Fuente: datos tomados de [47].

La comparación de las viscosidades de $[\text{BMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ con $[\text{BMIM}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, revela una viscosidad más

baja a pesar de las fuertes interacciones de van der Waals presentes en los líquidos iónicos con el ion $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. En este caso, la inhibición casi completa de los puentes de hidrógeno compensa en exceso el incremento esperado en la viscosidad [47]. La estructura del catión también influencia la viscosidad del líquido iónico. Las viscosidades más bajas son usualmente obtenidas para sales que contienen el ion 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM), en el cual una cadena lateral con suficiente movilidad es combinada con una masa molar baja. Las cadenas alquilo fluoradas o más largas resultan en viscosidades más altas debido a la existencia de interacciones más fuertes de van der Waals [47].

Tabla 4. Viscosidades dinámicas η de varias sales 1-n-butil-3-metilimidazolio (BMIM) a 293 K. Fuente: datos tomados de [47].

Catión: BMIM	Anión [A] ⁻	η [cp]
	CF_3SO_3^-	90
	$n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	373
	CF_3COO^-	73
	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$	182
	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	52

La viscosidad de los líquidos iónicos usualmente es reportada como viscosidad dinámica, también llamado el coeficiente de viscosidad. Esta propiedad afecta la difusión de solutos y aspectos prácticos en ingeniería, tales como la agitación y el bombeo. Los líquidos iónicos son inherentemente mucho más viscosos que los solventes moleculares, presentando viscosidades entre 10 y 1000 cP a temperatura ambiente. En la Tabla 5, se presenta una pequeña recopilación de algunos datos de viscosidad para el catión imidazolio.

Tabla 5. Datos de Viscosidad. Adquiridos de [53].

Catión	Anión	Temperatura	Viscosidad
		[K]	(η), [cP]
EMIM ⁺	BF_4^-	298	34
EMIM ⁺	CF_3CO_2^-	293	35
EMIM ⁺	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$	293	105
EMIM ⁺	CH_3SO_3^-	298	160
EMIM ⁺	CF_3SO_3^-	298	43
BMIM ⁺	BF_4^-	298	115
BMIM ⁺	PF_6^-	293	320
BMIM ⁺	CF_3CO_2^-	298	70

5. MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS USANDO LÍQUIDOS IÓNICOS

En los últimos años, diversas entidades y gobiernos han manifestado cierta preocupación en el sostenimiento energético del planeta, principalmente asociado al consumo desmesurado de combustibles líquidos provenientes del petróleo crudo. Además, el uso de fuentes energéticas fósiles, tales como: gas, carbón y petróleo generan problemas de contaminación debido a la emisión de ciertos compuestos gaseosos al ambiente. Es así, como diversos investigadores han estado trabajando arduamente en la búsqueda de nuevas fuentes energéticas renovables que permitan sustituir parcial o totalmente el uso de combustibles fósiles. Sin embargo, hasta el momento no se ha logrado obtener un desarrollo significativo en esta área debido a que las nuevas tecnologías no logran competir en términos económicos con las tecnologías actuales. Es por esto que el petróleo crudo sigue siendo la fuente energética predilecta para la generación de combustibles líquidos.

Actualmente, la producción de petróleo crudo pesado se ha incrementado debido a un descenso de crudo liviano convencional. Además, el alto precio del petróleo en el mercado ha impulsado la exploración y producción de fuentes energéticas no convencionales como crudos extrapesados y bitúmenes, donde países como Canadá y Venezuela poseen las máximas reservas a nivel mundial. Sin embargo, este tipo de crudo presenta ciertos inconvenientes asociados a su composición fisicoquímica inusual. Por ejemplo, contienen en su estructura química grandes cantidades de heteroátomos, tales como: azufre, nitrógeno, vanadio y níquel, los cuales generan problemas adicionales en la eficiencia de las tecnologías de hidroprocesamiento utilizadas en la obtención de combustibles [57]. Se caracterizan por tener una baja gravedad API y ser altamente viscosos, ocasionando dificultades en la manipulación desde el yacimiento hasta refinería. Además, debido a su baja movilidad en el yacimiento muestra bajos porcentajes de recuperación con las tecnologías actuales. En consecuencia, diversos investigadores han estado realizando estudios a nivel laboratorio y planta piloto de nuevos métodos en el mejoramiento de la calidad y reducción de la viscosidad, y de esta manera encontrar un método confiable, eficiente y económico para ser implementado en la recuperación de crudo pesado.

Recientemente, el proceso de mejoramiento catalítico de crudo pesado in situ ha surgido como una nueva

alternativa para incrementar el factor de recobro de los pozos mediante la mejora de las propiedades de flujo del crudo. Este proceso consiste en realizar un mejoramiento cerca de la cara del pozo a través de la generación de reacciones de hidrocrackeo catalítico e hidrodesulfurización en presencia de un catalizador, donde el objetivo primordial es hacer pasar el petróleo crudo caliente sobre un lecho fijo de catalizador antes de entrar al pozo productor. Estas reacciones son muy comunes en el hidroprocesamiento en refinería. Con el objetivo de simular y estudiar este proceso en un ambiente dentro del pozo, Weissman *et al.* [58,59] realizaron experimentos a nivel de laboratorio, donde evaluaron la influencia de algunos parámetros, como: temperatura, presión, tiempo de contacto, concentración de metales en el catalizador y tipo de catalizador sobre las propiedades del crudo mejorado. Los resultados demostraron que el hidroprocesamiento in-situ es posible desde el punto de vista del catalizador y las reacciones involucradas. Además depende de la calidad del crudo original. Los autores afirmaron que el proceso de mejoramiento in-situ puede ser viable y económicamente justificado para crudos de alto contenido de azufre ($> 3\%$ p/p), con bajo valor en el mercado y gravedades menores de 20° API. Adicionalmente, el crudo producido debe presentar una reducción en el contenido de azufre superior al 50% y un incremento en la gravedad de 3 a 5 °API.

Los estudios más recientes en esta área se han enfocado en la búsqueda de nuevos catalizadores o medios de reacción que permitan tener un proceso más versátil a las condiciones de yacimiento, y logren un mejoramiento más profundo en las propiedades fisicoquímicas del crudo que lo que se ha encontrado hasta el momento con el uso de catalizadores comerciales de hidroprocesamiento. Además, que permitan lograr un proceso más eficiente energéticamente trabajando a condiciones de menor severidad que las utilizadas actualmente. Es por esto, que diversos autores se han inclinado en la evaluación sistemática de los líquidos iónicos como catalizadores o medios de reacción para la ejecución de ciertas reacciones químicas particulares. Esto debido a sus posibles aplicaciones potenciales como un solvente activo catalíticamente y ambientalmente amigable, surgidas a partir de sus propiedades inusuales.

Los estudios realizados han demostrado que los líquidos iónicos tiene el potencial de catalizar reacciones de hidrogenación e hidrodesulfurización a condiciones moderadas de operación ($T < 100^{\circ}\text{C}$, $P < 4\text{MPa}$), logrando cambios moderados en la composición química del crudo, lo cual se refleja directamente en ciertas propiedades como la viscosidad, gravedad API

y peso molecular promedio. Los resultados indicaron que después de que las muestras de crudo pesado fueron tratadas con los líquidos iónicos la viscosidad logró ser reducida alrededor del 50% y presentó decrecimientos en el peso molecular promedio, contenido de asfaltenos y azufre cercanos al 30%, 60% y 65% respectivamente.

En la siguiente sección se traerá a discusión cómo estos fluidos logran generar estos beneficios en el crudo pesado, y como ciertas variables influyen en el proceso de mejoramiento.

5.1. EFECTO DEL TRATAMIENTO CON LÍQUIDOS IÓNICOS SOBRE LA VISCOSIDAD DE CRUDOS PESADOS

Recientemente, Fan *et al.* [60], Nares *et al.* [61], y Fan *et al.* [62] han estudiado el efecto de los líquidos iónicos sobre la viscosidad de los crudos pesados. Los resultados demostraron que después del tratamiento con los líquidos iónicos, las viscosidades de las muestras fueron reducidas en 44%, 96% y 49% como se muestra en la Figura 5, donde se puede observar que la muestra de crudo pesado tratada con el líquido iónico base hierro logró una mejor reducción en la viscosidad comparada con las muestras tratadas con los líquidos iónicos $[\text{Et}_3\text{NH}] [\text{AlCl}_4]$ y $[\text{BMIM}] [\text{AlCl}_4]$.

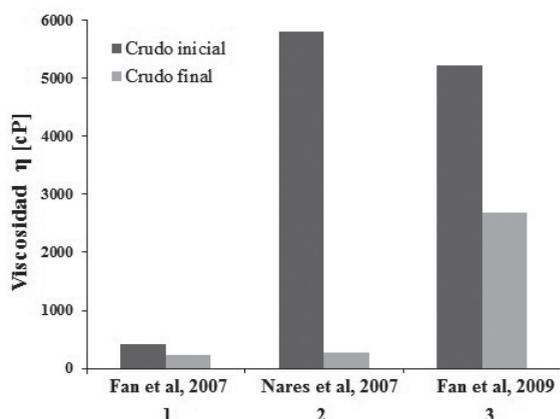


Figura 5. Efecto de los líquidos iónicos sobre la viscosidad, 1: $[\text{Et}_3\text{NH}] [\text{AlCl}_4]$, 2: líquido iónico base-hierro, 3: $[\text{BMIM}] [\text{AlCl}_4]$. Fuente: datos obtenidos de [60-62].

La reducción en la viscosidad se logra principalmente a partir de la ruptura de los enlaces C-C, C-N, C-O y C-S. Además, la presencia de hidrógeno en el medio logra obtener un crudo de mejor calidad debido al proceso de hidrogenación de ciertas moléculas,

producto de la ruptura catalítica de los hidrocarburos. El comportamiento presentado por los diferentes líquidos iónicos puede ser explicado desde el punto de vista de las reacciones involucradas en el proceso, es decir, mientras en el caso del uso del líquido iónico base-hierro se presentan reacciones de hidrocrackeo catalítico e hidrosulfurización, en los otros casos solamente se presenta la reacción de hidrosulfurización. De esta manera se puede decir que dependiendo de la existencia del tipo de reacciones involucradas en el proceso se logra una mejor reducción en la viscosidad de los crudos pesados. Además, la consecución exitosa de una reacción particular depende principalmente de cuatro factores: estudios termodinámicos favorables, tipo de catalizador, capacidad de reactividad de los compuestos y condiciones de operación.

Las propiedades fisicoquímicas que posee un catalizador son parte fundamental en la consecución de una reacción química en especial. Es así, como en el caso de la reacción de craqueo catalítico se ha demostrado que los catalizadores con propiedades ácidas tienen una actividad catalítica más alta que los catalizadores básicos y neutros. Con base en los estudios mostrados, el líquido iónico base-hierro tiene una mayor eficiencia en el rompimiento de los hidrocarburos pesados que los líquidos iónicos $[\text{Et}_3\text{NH}] [\text{AlCl}_4]$ y $[\text{BMIM}] [\text{AlCl}_4]$ debido a sus propiedades ácidas. Por otra parte, el uso del líquido iónico $[\text{BMIM}] [\text{AlCl}_4]$ muestra una reducción en la viscosidad ligeramente superior al líquido iónico $[\text{Et}_3\text{NH}] [\text{AlCl}_4]$. Este comportamiento se debe posiblemente a que el líquido iónico $[\text{BMIM}] [\text{AlCl}_4]$ podría interactuar más eficientemente con las unidades aromáticas de los asfaltenos debido a que posee en su estructura química un núcleo aromático conjugado con un enlace π de gran tamaño.

5.2. CAMBIOS EN LA COMPOSICIÓN DEL CRUDO PESADO POR TRATAMIENTO CON LÍQUIDOS IÓNICOS

Los cambios que se presentan en ciertas propiedades como la viscosidad, gravedad API y peso molecular promedio están íntimamente relacionados con la composición química del crudo. Es así, como Nares *et al.* [61] realizaron un análisis composicional de las muestras tratadas con los líquidos iónicos con el fin de comprender los cambios en estas propiedades. Los resultados revelaron que el contenido de asfaltenos y resinas presentó un decrecimiento del 57% y

14% respectivamente, y el contenido de saturados y aromáticos exhibió un comportamiento creciente logrando incrementos del 44% y 18% (ver Figura 6).

Este fenómeno puede ser explicado con el esquema de reacción presentando por las ecuaciones 1 y 2, donde las moléculas de asfaltenos y resinas se descomponen a hidrocarburos livianos de menor peso molecular. Este proceso de conversión es el fundamento sobre el cual gira la reducción de la viscosidad y la mejora de la calidad de los crudos mediante el aumento de la gravedad API y contenido de hidrocarburos livianos, como los saturados y aromáticos. El proceso se desarrolla bajo un ambiente complejo de múltiples reacciones. Sin embargo, estas reacciones generales permiten comprender de una forma global los mecanismos de reacción involucrados.

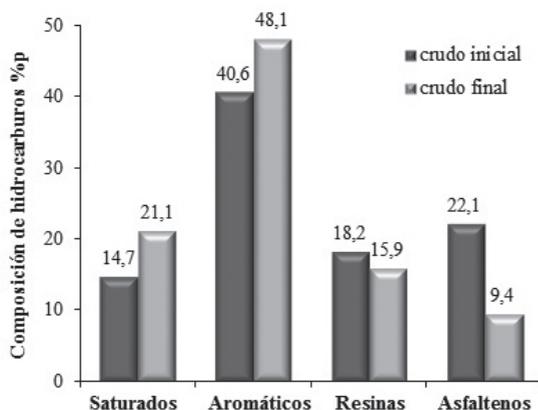
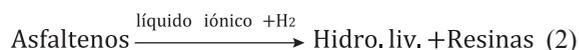


Figura 6. Efecto de los líquidos iónicos sobre la composición del crudo. Fuente: datos adquiridos de [61].

Es bien conocido que la viscosidad depende principalmente del contenido de resinas y asfaltenos, siendo estos últimos las moléculas más predominantes en el comportamiento de esta propiedad. El mecanismo de reacción presentado anteriormente se basa inicialmente en la ruptura de los enlaces C-C, C-N, C-O y C-S de los compuestos pesados, asociados al proceso de hidro craqueo catalítico e hidrodesulfurización respectivamente. La incisión de estos enlaces se desarrolla en las moléculas de asfaltenos y resinas, generando como resultado estructuras menos voluminosas y de menor punto de ebullición. De esta manera se logra un descenso en el contenido de las moléculas pesadas, ocasionando como resultado una disminución en la viscosidad y peso molecular promedio del crudo pesado.

Por otra parte, desde el punto de vista fenomenológico para que se lleve a cabo una reacción química en un medio homogéneo, es necesario que exista una interacción efectiva entre los reactantes. En este sentido, diversos autores han planteado una hipótesis, donde afirman que los líquidos iónicos se difunden a través de la matriz del crudo para interactuar íntimamente con los agregados de asfaltenos, ya que estos compuestos complejos tienen una alta polaridad. De esta manera se logra generar una inestabilidad en estos agregados permitiendo que reaccionen posteriormente de manera efectiva ocasionando los productos respectivos. Finalmente, el proceso de difusión multicomponente durante la reacción estaría relacionado con la cantidad de líquido iónico, temperatura, velocidad de agitación y naturaleza de las sustancias.

5.3. EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Nares *et al.* [61] han estudiado el efecto del tiempo de residencia de los líquidos iónicos en el proceso de mejoramiento de crudos pesados. El experimento consistió en colocar en contacto un crudo pesado proveniente del Golfo de México y líquido iónico en un reactor de 500 ml a $T= 623 \text{ K}$, $P= 10,8 \text{ MPa}$ y tiempos de residencia de 24, 48 y 72 h. Los resultados indicaron que la viscosidad del crudo pesado disminuye con el incremento en el tiempo de residencia, alcanzando un tiempo óptimo de 24 h (ver Figura 7). Este fenómeno estaría asociado a la capacidad que tienen los líquidos iónicos para difundirse en el crudo, e interactuar eficientemente con los aglomerados de asfaltenos, ya que si ha transcurrido un mayor tiempo existe una mayor probabilidad de que una gran cantidad de moléculas pesadas interactúen con el líquido iónico. Además, se puede observar que a tiempos de residencia lo suficientemente largos no se presentan grandes cambios en la viscosidad. Esto se debe probablemente a que ha transcurrido un tiempo, en el cual la mayoría de las moléculas de asfaltenos y resinas ya han realizado una interacción energéticamente eficiente con las moléculas del líquido iónico para generar como resultado estructuras de menor punto de ebullición.

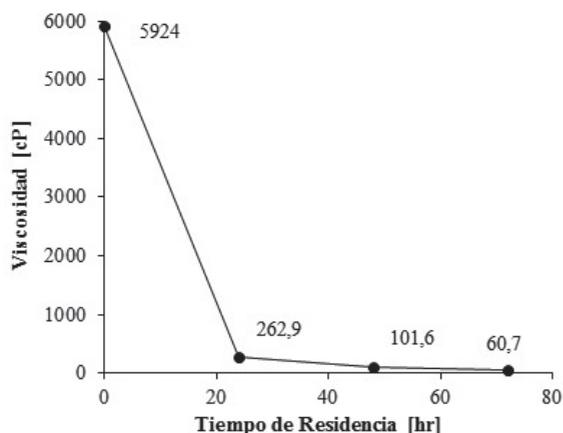


Figura 7. Efecto del tiempo de residencia de los líquidos iónicos sobre la viscosidad. Fuente: datos adquiridos de [61].

El tiempo de residencia es un parámetro de gran importancia a la hora de evaluar e implementar un proceso de recuperación de crudo pesado en campo, ya que el tiempo es una variable limitante desde el punto de vista operativo. Si los tiempos del proceso de mejoramiento son muy largos entonces sería necesario suspender el proceso de producción para lograr una mejora significativa en las propiedades del crudo pesado, ocasionando serios inconvenientes en el suministro del crudo hacia refinería o puerto, y de esta manera se estaría incidiendo de forma negativa en la economía del proceso de recuperación.

5.4. EFECTO DE LA CANTIDAD DE LÍQUIDO IÓNICO Y AGUA EN EL MEDIO

La mayoría de los yacimientos de crudo contienen una cierta cantidad de agua. Con el fin de estudiar cual es la influencia de esta molécula en el desempeño del líquido iónico en el proceso de mejoramiento de crudo pesado, Fan *et al.* [62] han realizado cierto número de pruebas que han permitido entender ciertos acontecimientos durante el proceso. Los análisis demostraron que la relación de reducción de viscosidad se incrementa con el ascenso de la concentración de líquido iónico en el medio reaccionante, como se esquematiza en la Figura 8. Este comportamiento se debe a que en las reacciones químicas homogéneas la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de catalizador en el medio. Además, la alta cantidad de líquido iónico en la mezcla facilita el incremento en

el número de interacciones efectivas entre moléculas reactantes por unidad de tiempo.

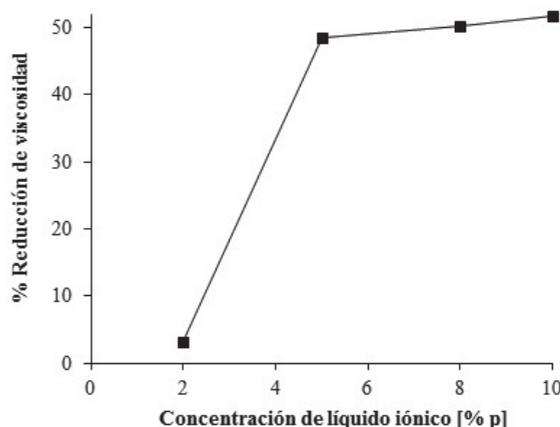


Figura 8. Efecto de la concentración de líquido iónico sobre la viscosidad. Fuente: datos tomados de [62].

Después de los análisis realizados, los autores encontraron que la presencia de agua tiene un efecto negativo en la reducción de la viscosidad del crudo pesado con el uso del líquido iónico [BMIIM] $[AlCl_4]$, como se muestra en la Figura 9.

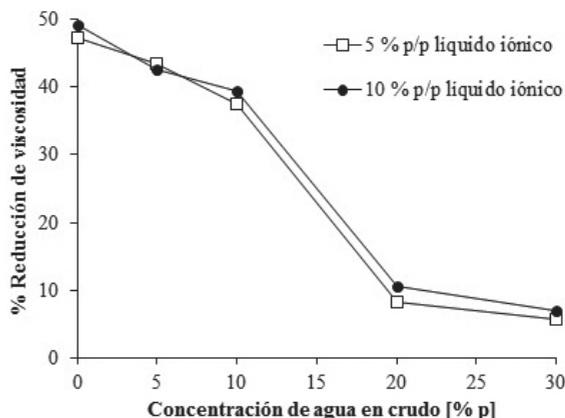


Figura 9. Efecto de la concentración de agua en el crudo sobre la viscosidad. Fuente: datos tomados de [62].

Estos resultados probablemente se deben a la descomposición del líquido iónico, ya que este fluido en especial es sensible al H_2O . Sin embargo, esta afirmación debe ser comprobada mediante técnicas analíticas o espectroscópicas. También, se puede observar que con la aplicación de este líquido iónico se logra una mejor reducción en la viscosidad cuando el contenido de agua en el crudo es menor del 10% p/p.

5.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VISCOSIDAD

En la mayoría de procesos físicos y químicos la temperatura es una de las variables más importantes a tener en cuenta en la evaluación y optimización de alguna tecnología en particular, ya que está asociada fuertemente con la energía requerida en el proceso. En la Figura 10, se muestra la influencia de la temperatura sobre la viscosidad de los crudos pesados con el uso del líquido iónico [BMIIM] [AlCl₄]. En esta Figura se puede observar que la relación de reducción de viscosidad es proporcional a la temperatura existente en el medio, alcanzando un punto óptimo de 80°C con una reducción en la viscosidad del 50%.

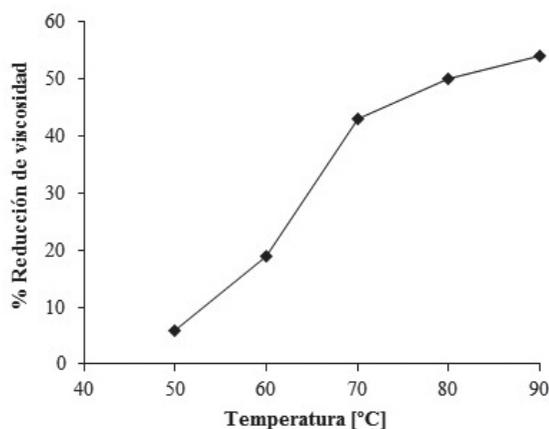


Figura 10. Efecto de la temperatura sobre la relación de reducción de viscosidad. Fuente: datos obtenidos de [62].

Estos resultados pueden ser explicados desde el punto de vista de la energía de las moléculas, donde a niveles más altos de temperatura se presenta un incremento en la agitación térmica molecular y la probabilidad de colisiones moleculares entre el líquido iónico y los asfaltenos. Además, se debe resaltar que con el uso del líquido iónico [BMIMI] [AlCl₄] se logra una reducción significativa en la viscosidad a temperaturas inferiores a 100°C, lo cual es una de las grandes ventajas del uso de los líquidos iónicos en comparación con los catalizadores de hidrogenación.

6. CONCLUSIONES

Con base en la literatura, se evidenció que los líquidos iónicos tienen el potencial para mejorar la calidad y reducir la viscosidad de los crudos pesados, y de esta

manera mejorar las propiedades de flujo dentro del yacimiento.

La calidad del crudo que se obtiene mediante el proceso de mejoramiento con el uso de fluidos iónicos depende claramente de los siguientes parámetros: propiedades del crudo pesado, condiciones de operación del proceso (concentración de líquido iónico, presión, temperatura, tiempo) y características del líquido iónico.

Los estudios realizados en el proceso de mejoramiento catalítico indicaron que la existencia de ciertas reacciones químicas particulares, como: hidrocrackeo catalítico, hidrodesulfurización e hidrogenación, dependen de las condiciones de operación del proceso y de las propiedades fisicoquímicas del líquido iónico.

Con base en el análisis de los efectos de las variables del proceso, se puede afirmar que la reducción en la viscosidad mediante el uso de líquidos iónicos puede ser incrementada con el aumento de la temperatura, tiempo de residencia y concentración de líquido iónico.

Los líquidos iónicos tienen la capacidad de generar cambios en la composición química del crudo pesado, reflejándose directamente en propiedades como la gravedad API, la viscosidad y el peso molecular promedio.

7. COMENTARIOS FINALES

Con respecto a los trabajos revisados, se puede asegurar que los tipos adecuados de líquidos iónicos que podrían ser altamente eficientes para la recuperación de crudo pesado in-situ no han sido estudiados, ya que los experimentos realizados hasta el momento con información de las condiciones de yacimiento no son suficientes. Esto se debe a que existe un gran inconveniente para la aplicación de algunos líquidos iónicos que son sensibles al agua, tales como: [BMIM] [AlCl₄] y [Et₃NH] [AlCl₄]. También, existe la posibilidad de que los líquidos iónicos interaccionen de manera química con algunos compuestos presentes en las arcillas, generando probablemente un decrecimiento en la actividad catalítica del líquido iónico o la generación de compuestos indeseables, lo cual podría limitar su aplicación. Por lo tanto, es necesario investigar más a fondo sobre las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos que podrían ser adecuados para la recuperación de crudo pesado en un ambiente dentro del pozo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud a la Universidad Industrial de Santander y al Instituto Colombiano del Petróleo por proporcionar los conocimientos necesarios y los recursos requeridos para el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antipenko, V.R.; Golubina, O.A.; Pevnena, G.S.; Savel'ev, V.V. "Conversion of Resin-Asphaltenes Substance under Conditions Modeling the Thermal Methods of Enhanced Oil Recovery". *Pet. Chem.*, 46, 2006, 389-397.
- Farouq, A. "Current Steam Flood Technology". *J. Pet. Tech.*, 1979, 1332-1342.
- Chu, C. "State of the Art, Review of Steam Flood Field Projects". SPE 11733. Marzo 1983. 23-25.
- Doscher, T.M. "Steam-Drive an Ultimate Recovery Process for High Gravity Crude after Water Flooding". *Oil and Gas J.*, 9, 1981, 234-238.
- Matus, E.; Mamora, D.D. "Top-Injection and Bottom-Production (Timbop) Cycle Steam-Injection Method Enhanced Oil Recovery". SPE 97850. Noviembre 2005. 1-3.
- Butler, R.M. "The Recovery of Oil & Bitumen". Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1991.
- Mahinpey, N.; Ambalae, A.; Asghari, K. "In situ Combustion in Enhanced Oil Recovery (EOR): A Review". Faculty Engineering, University of Regina. Canada. Taylor & Francis Group. 2007. 995-1021.
- Greaves, M.; Xia, T.X. "Underground Upgrading of Heavy Oil THAI-Toe-to-Heel Air Injection". SPE 97728. Noviembre 2005. 1-3.
- Al-Honi, M.; Greaves, M.; Zekri, A.Y. "Enhanced Recovery of Medium Crude Oil in Heterogeneous Reservoir Using Air Injection/ In situ Combustion Horizontal Well Technology". *Pet. Sci. Tech.*, 2002, 655-669.
- Jiang, S.; Liu, X.L.; Liu, Y.; Zhong, L. "In Situ Upgrading Heavy Oil by Aquathermolytic Treatment under Steam Injection Conditions". SPE 91973. Febrero 2005. 2-4.
- Liu, Y.L.; Zhong, L.G. "Research Progress of Recovery Heavy Oil by Aquathermolysis". *J. Fuel. Chem. Tech.*, 32 (1), 2004, 117.
- Maity, S.K.; Ancheyta, J.; Marroquin, G. "Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review". *Energy & Fuels*, 24, 2010, 2809-2816.
- Speight, J.G. "The Chemistry and Technology of Petroleum". Marcel Dekker, USA, 1994.
- Ivory, J.; Chang, J.; Coates, R.; Forshner, K. "Investigation of Cyclic Solvent Injection Process for Heavy Oil Recovery". *J. Can. Pet. Tech.*, 49 (9), 2010, 22-33.
- Adams, D.J.; Dyson, P.J.; Tavener, S.J. "Chemistry in Alternative Reaction Media". John Wiley & Sons Inc., Inglaterra, 2004, 75-92.
- Welton, T. "Ionic Liquid in Catalysis". *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2004, 2459-2477.
- Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. "Ionic liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 182-183, 2002, 419-437.
- Olivier-Bourbigou H.; Magna L.; Morvan D. "Ionic Liquids and Catalysis: Recent Progress From Knowledge to Applications". *Appl. Catal. A: General*, 373, 2010, 1-56.
- Sugden, S.; Wilkins, H. "The Parachor and Chemical Constitution. Part XII. Fused Metals and Salts". *J. Chem. Soc.*, 1929, 1291-1298.
- Pagni, R.M en: *Advances in Molten Salt Chemistry*, Mamantov, G.; Mamantov, C.B.; Braunstein, J. (Eds.), Vol. 6, Elsevier, New york, 1987, 211-346.
- Swain, C.G.; Ohno, A.; Roe, D.K.; Brown, R.; Maugh, T. "Tetrahexylammonium Benzoate, a Liquid Salt at 25 degree. A Solvent for Kinetics or Electrochemistry". *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1967, 2648-2649.
- Hurley, F.H.; Wier, Jr., T.P. "The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature". *J. Electrochem. Soc.*, 98, 1951, 207-212.

23. Chum, H.L.; Koch, V.R.; Miler, L.L.; Osteryoung, R. A. "Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt". *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1975, 3264-3265.
24. Robinson, J.; Osteryoung, R. A. "An Electrochemical and Spectroscopic Study of some Aromatic Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-n- Butylpyridinium Chloride". *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1979, 323-237.
25. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C.L. "Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis". *Inorg. Chem.*, 21, 1982, 1263-1264.
26. Scheffler, T.B.; Huseey, C.L.; Seddon, K.R.; Kear, C.M.; Armitage, P.D. "Molybdenum Chloro Complexes in Room-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids: Stabilization of Hexachloromolybdate (2-) and Hexachloromolybdate (3-)". *Inorg. Chem.*, 22, 1983, 2099-2100.
27. Laher, T.M.; Huseey, C.L. "Copper (I) and Copper (II) Chloro Complexes in the Basic Aluminum Chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium Chloride Ionic Liquid". *Inorg. Chem.*, 22, 1983, 3247-3251.
28. Scheffler, T.B.; Huseey, C.L.; "Electrochemical Study of Tungsten Chloro Complex Chemistry in the Basic Aluminum Chloride-1-methyl-ethylimidazolium Chloride Ionic Liquid". *Inorg. Chem.*, 23, 1984, 1926-1932.
29. Dent, A.J.; Seddon, K.R.; Welton, T. "The Structure of Halogenometallate Complexes Dissolved in Both Basic and Acidic Room-Temperature Halogenoaluminate (III) Ionic Liquids, as Determined by EXAFS". *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 315-316.
30. Boon, J.A.; Levisky, J.A.; Pflug, J.L.; Wilkes, J.S. "Friedel-Crafts Reactions in Ambient-Temperature Molten Salts". *J. Org. Chem.*, 51, 1986, 480-483.
31. Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. "Catalytic Dimerization of Alkenes by Nickel Complexes in Organochloroaluminate Molten Salts". *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 1715-1716.
32. Carlin, R.T.; Osteryoung, R.A. "Complexation of Cp_2MCl_2 in a Chloroaluminate Molten Salt: Relevance to Homogeneous Ziegler-Natta Catalysis". *J. Mol. Catal.*, 63, 1990, 125-129.
33. Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J. "Air and Water Stable 1-ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids". *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 965-967.
34. Dongbin Zhao; Min Wu; Yuan Kou; Enze Min. "Ionic Liquids: Applications in Catalysis". *Catal. Today*, 74, 2002, 157-189.
35. Gu, Y.L.; Li, G.X. "Ionic Liquid-Base Catalysis with Solids: State of the Art". *Adv. Synth. Catal.*, 351, 2009, 817-847.
36. Muginova, S.V.; Galimova, A.Z.; Polyakov, A.E.; Shekhovtsova, T.N. "Ionic Liquids in Enzymatic Catalysis and Biochemical Methods of Analysis: Capabilities and Prospects". *J. Anal. Chem.*, 65, 2010, 331-351.
37. Moniruzzaman, M.; Nakashima, K.; Kamiya, N.; Goto, M. "Recent Advances of Enzymatic Reactions in Ionic liquids". *Biochem. Eng. J.*, 48, 2010, 295-314.
38. Han, D.; Row, K.H. "Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology". *Molecules*, 15, 2010, 2405-2426.
39. Poole, C.F.; Poole, S.K. "Extraction of Organic Compounds with Room Temperature Ionic Liquids". *J. Chromatog. A.*, 1217, 2010, 2268-2286.
40. Li, Z.G.; Jia, Z.; Luan, Y.X.; Mu, T. "Ionic Liquids for Synthesis of Inorganic Nanomaterials". *Curr. Opin. Solid St. M.*, 12, 2008, 1-8.
41. Srivastava, N.; Tiwari, T. "New Trends in Polymer Electrolytes: A Review". *E-Polymers.*, 2009, artículo numero:146
42. Lu, J.M.; Yan, F.; Texter, J. "Advanced Applications of Ionic Liquids in Polymer Science". *Prog. Pol. Sci.*, 34, 2009, 431-448.
43. MacFarlane, D. R.; Pringle, J.M.; Howlett, P.C.; Forsyth, M. "Ionic Liquids and Reactions at the Electrochemical Interface". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 2010, 1659-1669.
44. Freemantle, M. "Designer Solvents-Ionic Liquids May Boost Clean Technology Development". *Chem. Eng. News.*, 76, 1998, 32-37.

45. Seddon, K.R. "Ionic Liquids for Clean Technology". *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68, 1997, 351-356.
46. Seddon, K.R. "Room-Temperature Ionic Liquids-Neoteric Solvents for Clean Catalysis". *Kinet. Catal.*, 37, 1996, 693-697.
47. Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts". *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 1168-1178.
48. Elaiwi, A.; Hitchcock, P.B.; Seddon, K.R.; Srinivasan, N.; Tan, Y.M.; Welton, T.; Zora, J.A. "Hydrogen Bonding in Imidazolium Salts and its Implications for Ambient-Temperature Halogenoaluminate (III) Ionic Liquids". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 3467-3472.
49. Stegemann, H.; Rhode, A.; Reiche, A.; Schnittke, A.; Füllbier, H. "Room Temperature Molten Polyiodides". *Electrochim. Acta.*, 37, 1992, 379-383.
50. Fanin, A.A. Jr.; Floreani, D.A.; King, L.A.; Landers, J.S.; Piersan, B.J.; Stech, D.J.; Vaughn, R.L.; Wilkes, J.S.; Williams, J.L. "Properties of 1,3-Dialkylimidazolium Chloride-Aluminum Chloride Ionic Liquids. 2. Phase Transitions, Densities, Electrical Conductivities, and Viscosities". *J. Phys. Chem.*, 88, 1984, 2614-2621.
51. Holbrey, J.D.; Seddon, K.R. "The Phase Behaviour of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborates; Ionic Liquids and Ionic Liquid Crystals". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, 2133-2140.
52. Sanders, J.R.; Ward, E.H.; Hussey, C.L. "Aluminum Bromide-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Bromide Ionic Liquids". *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1986, 325-330.
53. Trulove, P.C.; Mantz, R.A. "Viscosity and Density of Ionic Liquids". En: *Ionic Liquids in Synthesis*. P. Wassercheid, T. Welton (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2002, 56-66.
54. Tait, S.; Osteryoung, R.A. "Infrared Study of Ambient-Temperature Chloroaluminates as a Function of Melt Acidity". *Inorg. Chem.*, 23, 1984, 4352-4360.
55. Dymek, C.J.; Grossie, D.A.; Fratini, A.V.; Adams, W.W. "Evidence for the Presence of Hydrogen-Bonded Ion-Ion Interactions in the Molten Salt Precursor, 1-Methyl-3-Methylimidazolium Chloride". *J. Mol. Struct.*, 213, 1989, 25-34.
56. Mantz, R.A.; Trulove, P.C.; Carlin, R.T.; Osteryoung, R.A. "ROESY NMR of Basic Ambient-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids". *Inorg. Chem.*, 34, 1995, 3846-3847.
57. Speight, J.G. "The Desulfurization of Heavy Oils and Residua". Marcel Dekker, Inc, USA, 1999.
58. Weissman, J.G.; Kessler, R.V.; Sawicki, R.A. "Down-Hole Catalytic Upgrading of Heavy Crude Oil". *Energy & Fuels*, 10, 1996, 883-889.
59. Weissman, J.G.; Kessler, R.V. "Downhole Heavy Crude Oil Hydroprocessing". *Appl. Catal. A: General*, 140, 1996, 1-16.
60. Fan Hong-fu; LI Zhong-bao; Liang tao. "Experimental Study on Using Ionic Liquids to Upgrade Heavy Oil". *J. Fuel Chem. Tech.*, 35, 2007, 32-35.
61. Nares, H.R.; Schacht, P.; Ramirez, M.A.; Cabrera, M.C. "Upgrading Heavy and Extraheavy Crude Oil with Ionic Liquid". *SPE 108676*. Junio 2007. 27-30.
62. Fan Ze-xia; Wang Teng-fei; HE Yu-hai. "Upgrading and Viscosity Reducing of Heavy Oils by [BMIM] [AlCl₄] Ionic Liquid". *J. Fuel. Chem. Tech.*, 37, 2009, 690-693.

Recepción: 19 de mayo de 2012

Aceptación: 29 de junio de 2012