

HIDROTRATAMIENTO POST ACUATERMÓLISIS CATALÍTICA

Evaluación del proceso de hidrotratamiento en crudos resultantes de la acuatermolisis catalítica

Camilo Andrés Mateus Rubiano

Luis Felipe Rueda Cortés

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adán Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Codirectores

Paola Andrea León Naranjo

Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Samuel Fernando Muñoz Navarro

Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías fisicoquímicas

Escuela de ingeniería de petróleos

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A esa fuerza sobrenatural, Dios, por cuidarme siempre.

A mi familia, y especialmente a mis padres, Katherine Rubiano y Ramiro Mateus, por darme siempre su cariño, soporte y sabiduría. Son la base de mi formación y es gracias a ustedes que he podido llegar hasta acá.

A mi hermano, Juan David, por impulsarme siempre a afrontar nuevos retos y experiencias.

A Camila Castillo, por ayudarme a crecer integralmente, acompañarme en múltiples aventuras, enseñarme tantas cosas y ser un apoyo inigualable.

A mi compañero de tesis y gran amigo durante toda esta etapa universitaria, Pipo. Siempre se nos dio mejor trabajar bajo presión y este proyecto no fue la excepción.

A mis amigos con quienes crecí durante esta etapa como persona y profesional, en particular a Andrés Aparicio, Camilo Guerrero, Andrea Torres, Laura Ortiz y William Romero.

Camilo Andrés Mateus Rubiano

Dedicatoria

A Dios, que todo sea para su mayor gloria y gracia

A mis papás y a mi hermano, mis logros son más de ellos que míos

A mi compañero de tesis Mateus, desde primer semestre sabíamos cómo iba a terminar esto

A Diego, la universidad no me pudo haber dado un mejor amigo

A mis hermanos del squad Víctor, Sergio, Diego, Berdugo, Jhon, Genghini, Pablo y Nicolás,

espero que esta hermandad trascienda la vida de todos los yacimientos

A toda la familia de SPE con quien comencé realmente mi carrera y me llena de orgullo

A mis amigos de la Universidad William, Camilo, Camila, Camila (de nuevo), Yulian, Jean,

Geraldine, Keyner, Erick, Daniel; se me escapan muchos nombres, pero gracias a todos por

darme la mejor etapa de mi vida hasta el momento, espero verlos muy pronto.

Luis Felipe Rueda Cortés

Agradecimientos

Presentamos agradecimientos especiales a:

El doctor Adán Yovani León Bermúdez y la ingeniera M.Sc. Paola Andrea León Naranjo, por su invaluable guía durante el presente trabajo y por cultivar nuestras cualidades investigativas que nos han direccionado en nuestra carrera como ingenieros de petróleos.

Nuestra alma mater, la Universidad Industrial de Santander y los profesores de la Escuela de Ingeniería de Petróleos por habernos formado durante 5 años, dándonos herramientas y guías para ser profesionales integrales de la industria y la sociedad.

El Grupo de investigación de Recobro Mejorado y el profesor Samuel Fernando Muñoz Navarro por haber hecho el presente proyecto posible y acompañarnos en el desarrollo de este.

A las instituciones y laboratorios en los que se obtuvieron los resultados y la información aquí expuesta. Destacamos al Parque Tecnológico Guatiguará, al Grupo de Investigación en Corrosión, al laboratorio de superficies SurfLab y el Instituto Colombiano del Petróleo.

Tabla de contenido

Introducción	14
1. Hidrotratamiento post acuatermólisis catalítica	17
1.1. Generalidades de la inyección de vapor	17
1.2. Acuatermólisis	18
1.2.1. Acuatermólisis catalítica	21
1.2.2. Transformación de los catalizadores metálicos	23
1.3. Hidrotratamiento.....	27
1.3.1. Generalidades	27
1.3.2. Reacciones hidrotratamiento	30
2. Evaluación experimental del proceso de hidrotratamiento post acuatermólisis catalítica .	33
2.1. Diseño experimental.....	33
2.2. Equipos y protocolos	36
2.2.1. Montaje experimental.....	36
2.2.2. Protocolo experimental.....	39
2.3. Técnicas de caracterización	40
2.3.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	40

2.3.2. Viscosidad	42
2.3.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	44
2.3.4. Destilación simulada mediante cromatografía de gases	46
2.3.5. Densidad.....	47
2.3.6. Espectroscopía FTIR-ATR.....	48
3. Resultados.....	50
3.1. Balance de masas y gases	50
3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	52
3.3. Viscosidad	57
3.4. Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	63
3.5. Curvas destilación simulada.....	66
3.6. Predicción de densidad.....	73
3.7. Análisis diseño factorial 2^3	74
3.7.1. Rendimiento de gases	75
3.7.2. Conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a Blanco AQ).....	77
3.7.3. Conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a predecesor del HT)	78
3.8. FTIR ATR	80
3.8.1. Aromaticidad	80
3.8.2. Oxidación	82

3.8.3. Ramificación.....	83
3.8.4. Parafinicidad.....	84
3.8.5. Sulfuración	86
3.8.6. Grado de condensación.....	87
3.8.7. Longitud de cadenas alquílicas.....	88
4. Conclusiones.....	91
5. Recomendaciones	93
Referencias bibliográficas.....	94

Lista de tablas

Tabla 1. Reactividad de distintos catalizadores en hidrotratamiento.....	32
Tabla 2. Masa de crudo cargada al reactor en las diferentes corridas.....	39
Tabla 3. Pseudocomponentes en curvas de destilación simulada.....	47
Tabla 4. Descripción de los picos encontrados en el espectro IR.....	49
Tabla 5. Resumen coeficientes espectrales.....	50
Tabla 6. Composición elemental de la superficie de balines recuperados de las reacciones de acuatermólisis.	53
Tabla 7. Parámetros ecuación de Andrade – Crudos acuatermólisis catalítica.....	60
Tabla 8. Parámetros ecuación de Andrade – Crudos hidrotratamiento	60
Tabla 9. Valores de absorbancia para los índices composicionales UV-VIS.....	64

Lista de figuras

Figura 1 Contribución de los mecanismos de recobro durante la inyección de vapor..	18
Figura 2 Ventana de acuatermólisis y grados de reacción de acuerdo con la temperatura.....	20
Figura 3 Reducción de la viscosidad de crudo pesado de Canadá por acuatermólisis con diferentes iones metálicos.....	22
Figura 4 Esquema reactivo catalizador metálico sobre molécula de tiofeno en acuatermólisis..	25
Figura 5 Resumen de procesos de refinería.....	28
Figura 6 Diagrama simplificado de unidad de hidrotratamiento.	30
Figura 7 Mecanismo de reacción en un catalizador sólido para (a) tiofeno y (b) piridina.	32
Figura 8 Representación geométrica del diseño experimental 2 ³	34
Figura 9 Gráfica TGA de crudo base sometido a acuatermólisis catalítica.....	35
Figura 10 Metodología establecida para el componente experimental de la presente investigación	36
Figura 11 Microrreactor utilizado para la evaluación experimental de la tecnología	37
Figura 12 Representación del baño térmico utilizado para las pruebas de reactividad	38
Figura 13 Espectros XPS del FeS ₂ en su forma cristalina (a) cúbica, Pirita y (b) ortorrómbica, Marcasita.....	41
Figura 14 Comportamiento reológico de la tasa de corte de diferentes tipos de fluidos con respecto (a) Esfuerzo de corte y (b) Viscosidad.....	43
Figura 15 Curva UV-VIS de muestra en estudio con picos composicionales señalados	45

Figura 16 Espectro de muestra de crudo de estudio	49
Figura 17 Porcentajes de producción de gases de cada corrida por balance de masas	51
Figura 18 Fotos de balines recuperados de corridas de acuatermolisis (a) sin catalizador, (b) con naftenato de hierro a 300 ppm y (c) con naftenato de molibdeno a 300 ppm.....	52
Figura 19 Espectros XPS de balines metálicos recuperados de las reacciones de acuatermolisis.	54
Figura 20 Espectro XPS de muestra con hierro en rango espectral del azufre.....	56
Figura 21 Curvas de viscosidad de las muestras resultantes hidrotratamiento a una tasa de deformación de 10s^{-1}	58
Figura 22 Curvas de viscosidad a 1s^{-1} de los crudos resultantes de acuatermolisis y después del hidrotratamiento.....	59
Figura 23 Viscosidad, valor y porcentaje de reducción post-hidrotratamiento (410°C) a 26°C . 61	
Figura 24 Espectro UV-VIS de muestras sometidas a hidrotratamiento	63
Figura 25 Porcentaje de cambio índices composicionales UV-VIS	65
Figura 26 Curvas de destilación simuladas experimentalmente	67
Figura 27 Curvas de destilación predichas con funciones de probabilidad.....	69
Figura 28 Pseudocomponentes identificados en las curvas de destilación.....	70
Figura 29 Porcentaje de conversión de las fracciones que destilan a temperaturas $+540^{\circ}\text{C}$	71
Figura 30 Porcentaje de conversión de las fracciones que destilan a temperaturas $+540^{\circ}\text{C}$ en comparación con el crudo obtenido en condiciones de acuatermolisis convencional a 270°C	73
Figura 31 Densidades predichas con CDS.....	74
Figura 32 Efecto de interacción doble y ANOVA para rendimiento de gases	76

Figura 33 Efectos principales de los factores en rendimiento de gases.....	76
Figura 34 Efecto de interacción doble y ANOVA para conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a Blanco AQ)	77
Figura 35 Efectos principales de los factores en conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a Blanco AQ).....	78
Figura 36 Efecto de interacción doble y ANOVA para conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a predecesor del HT).....	79
Figura 37 Efectos principales de los factores en conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a predecesor del HT).....	79
Figura 38 Coeficiente espectral de aromaticidad para diferentes pruebas.....	81
Figura 39 Coeficiente espectral de oxidación para diferentes pruebas.....	82
Figura 40 Coeficiente espectral de ramificación para diferentes pruebas	83
Figura 41 Coeficiente espectral de parafinicidad para diferentes pruebas	85
Figura 42 Coeficiente espectral de sulfuración para diferentes pruebas	86
Figura 43 Coeficiente espectral de grado de condensación para diferentes pruebas.....	87
Figura 44 Coeficiente espectral de longitud de cadenas alquílicas para diferentes pruebas	89

Resumen

Título: Evaluación del proceso de hidrotratamiento en crudos resultantes de la acuatermólisis catalítica*

Autor: Camilo Andrés Mateus Rubiano, Luis Felipe Rueda Cortés**

Palabras Clave: acuatermólisis catalítica, recobro mejorado, hidrotratamiento, caracterización, aguas abajo.

Descripción: Las reacciones de acuatermólisis son producto de las interacciones entre el crudo, el vapor y la roca durante procesos de recobro mejorado con inyección de vapor. Mediante la adición de catalizadores metálicos en estas reacciones, se pueden propiciar diferentes mecanismos químicos que finalmente resultan en un mejoramiento del crudo pesado *in situ*. En este sentido, parte del trabajo en esta área se ha enfocado en estudiar los diferentes sistemas catalíticos y sus aplicaciones, apuntando a que la forma activa de los catalizadores en yacimiento ocurre en forma de óxidos y sulfuros de metales, sin embargo, aún existe incertidumbre en la evolución y forma final de los catalizadores. En este orden de ideas, surge la duda sobre si el catalizador implementado en yacimiento puede ser reactivado en procesos aguas abajo como el hidrotratamiento, donde se implementan catalizadores para mejorar la calidad del crudo pesado. En el presente estudio se tomaron muestras de crudo pesado sometidas a acuatermólisis catalítica con naftenato de hierro y molibdeno a concentraciones de 100 y 300 ppm para ser posteriormente sometidas a reacciones de hidrotratamiento a temperaturas de 370 y 410°C. Los productos fueron analizados mediante técnicas de caracterización fisicoquímica tales como espectroscopia XPS, UV-VIS, FTIR-ATR, viscosidad y curvas de destilación simulada, estas últimas consideradas también para realizar una predicción de la densidad. En el análisis de superficies se logró determinar el indicio de formación de sulfuros de hierro (FeS) y de molibdeno (MoS₂) como las formas activas de sus respectivos precursores de catalizador. Finalmente, las técnicas de caracterización pudieron establecer cómo la activación de sulfuros metálicos en procesos de hidrotratamiento conlleva a efectos positivos como reducciones de la viscosidad de hasta un 87% en condiciones de superficie, conversión de la fracción 540°C+ de hasta un 32% y una mayor disminución de la densidad respecto a las muestras sin catalizador.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez Doctor en Ingeniería Química. Codirector: Paola Andrea León Naranjo Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos, Samuel Fernando Muñoz Navarro Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos.

Abstract

Title: Hydrotreatment process evaluation on crude oils product of catalytic aquathermolysis *

Author: Camilo Andrés Mateus Rubiano, Luis Felipe Rueda Cortés **

Key Words: catalytic aquathermolysis, enhanced oil recovery, hydrotreatment, characterization, downstream.

Description: Aquathermolysis reactions result from the interaction between crude oil, steam, and rock formation minerals, during steam injection process on enhanced oil recovery. Through the addition of metallic catalysts in these reactions, several chemical mechanisms may be propitiated which finally results in an *in situ* heavy oil upgrading. Some of the work on this area has been focused on studying different catalytic systems and their applications, indicating that the active form of the catalysts in the reservoir occurs in the form of metal oxides and sulfides, however, there is still uncertainty in the evolution and final form of the catalysts. Considering all this, the question arises whether the catalyst implemented inside the reservoir may be reactivated or not in downstream processes such as the hydrotreatment, where catalysts are used to improve oil quality. In the present study, heavy oil samples subjected to catalytic aquathermolysis with iron and molybdenum naphthenates at concentrations of 100 and 300 ppm were involved in hydrotreatment reactions at temperatures of 370 and 410°C. The products were analyzed with physicochemical characterization techniques such as XPS, UV-VIS & FTIR-ATR spectroscopies, viscosity and simulated distillation curves, the latter being used to make density predictions. The XPS surface analysis made it possible to determine the indication of the formation of iron sulfides (FeS) and molybdenum disulfide (MoS₂) as the active forms of their respective catalyst precursors. Finally, the characterization techniques led to stablish how the activation of metallic sulfides in hydrotreatment processes carries positive effects such as viscosity reduction up to an 87% at surface conditions, conversion of 540°C+ fractions up to a 32% and a greater density decrease with respect to samples without catalyst.

* Thesis study

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Adan Yovani León Bermúdez Chemical Engineering Ph.D. Co-Director: Paola Andrea León Naranjo Petroleum Engineering M.Sc., Samuel Fernando Muñoz Navarro Petroleum Engineering M.Sc.

Introducción

Con las reservas de yacimientos convencionales disminuyendo y la gran demanda mundial de energía creciendo, se vuelve inevitable para la industria voltear la mirada hacia los yacimientos de crudo pesado que hasta hace poco no tenían mucho protagonismo. En adición al alto *lifting cost* de los crudos pesado por su baja movilidad, la mayoría de estos son más costosos de refinar y por ende, compañías procesadoras pagan menos a productoras por su compra, respecto a la de crudos más livianos (Faergestad, 2016). De manera que en una primera instancia los crudos pesados no se presentan económicamente atractivos a la industria, pero se proyectan como necesarios, en especial en países como Colombia donde estos representan más del 50% de la producción total (Malagón, Montoya, & Ruiz, 2016).

El reto que involucra la producción de crudos pesados obedece principalmente a las propiedades del fluido, sus altas viscosidades y pesos moleculares hacen de su extracción una tarea muy compleja para los métodos primarios y secundarios de recobro, es ahí cuando entran en acción los métodos de recobro mejorado que aparte de brindar energía al yacimiento, generan cambios en las propiedades de la roca y el fluido mediante métodos térmicos, químicos y hasta biológicos, que en últimas buscan aumentar el valor del factor de recobro del crudo desde un 30% hasta más de 60% del aceite original *in situ* (Speight, 2009). Durante el desarrollo de estas técnicas, la inyección de vapor se ha consolidado como la técnica predominante para el recobro de crudos pesados, sin embargo, las condiciones de su aplicación no solo propician mecanismos de producción convencionales tales como la reducción de la viscosidad, destilación de vapor y la expansión térmica entre otros, sino además, la ocurrencia de reacciones de acuatermólisis producto de las interacciones entre el vapor, el crudo y la roca en el yacimiento (Hyne, 1986).

La presencia de catalizadores metálicos o minerales durante las reacciones de acuatermolisis puede propiciar un mejoramiento del crudo pesado, sin embargo, esta implementación representa un aumento considerable en la inversión del proyecto. En la actualidad aún existe incertidumbre acerca de qué sucede finalmente con los catalizadores utilizados durante la acuatermolisis catalítica (Galukhin, Eskin, Nurgaliev, Gerasimov, & Erokhin, 2015), cómo evolucionan a lo largo de las diferentes etapas de la cadena de producción y si es posible aprovecharlos en procesos de refinería; algunas investigaciones apuntan a la formación de óxidos, sulfuros y nanopartículas metálicas (Tumanyan et al., 2015; A. V. Vakhin et al., 2020), cuyos efectos y productos tienen el potencial de perdurar en procesos futuros aguas abajo.

El crudo pesado consiste en una vasta mezcla de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos los cuales a menudo poseen en su estructura heteroátomos (O, N, S, metales, entre otros), debido a lo anterior, normalmente después de su recobro son sometidos a procesos de hidrotratamiento con catalizadores en los cuales tienen lugar reacciones de hidrosulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN) para lograr la remoción de las impurezas, y posteriormente con catalizadores a reacciones de reformado, craqueo e hidrocraqueo para producir combustibles de alta calidad (Ma & Zaera, 2006).

El presente trabajo busca evaluar el proceso de hidrotratamiento en crudos resultantes de la acuatermolisis catalítica, para poder determinar y estudiar el efecto que poseen estas reacciones asociadas a técnicas de inyección de vapor, sobre procesos aguas abajo en la cadena de producción de crudos pesados. Para lograr lo anterior se planteó un proyecto que toma como base muestras de crudo pesado sometidas a reacciones de acuatermolisis catalítica con diferentes tipos de catalizadores y concentraciones, para posteriormente someterlas a reacciones de hidrotratamiento

a través del uso de micro reactor tipo *batch* a diferentes temperaturas y finalmente, mediante una caracterización fisicoquímica evaluar los resultados y relacionar los procesos.

A lo largo del primer capítulo se exponen las bases teóricas de la inyección de vapor, las reacciones de acuatermolisis catalítica y la transformación de los catalizadores implementados en diferentes casos de estudio, y los procesos de hidrotratamiento, así mismo se presentan diferentes técnicas de caracterización asociadas, de tal manera que con base en lo anterior se plantea la metodología experimental a usar dentro del capítulo 2. El análisis y tratamiento de los resultados obtenidos experimentalmente se expone en el capítulo 3 para así finalizar con las conclusiones del proyecto y recomendaciones para investigaciones futuras en esta área.

1. Hidrotratamiento post acuatermolisis catalítica

1.1. Generalidades de la inyección de vapor

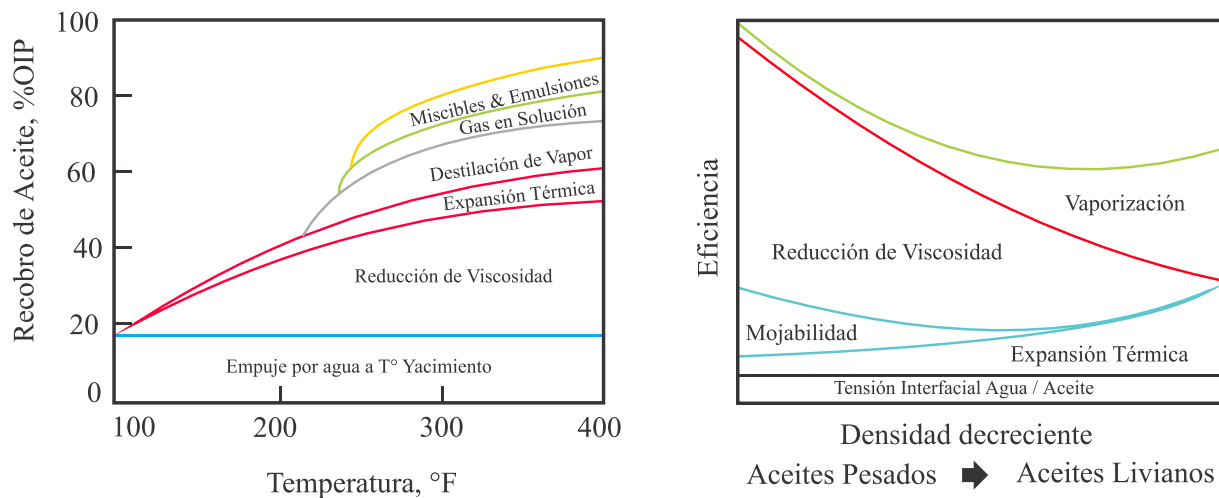
La inyección de vapor es el método de recobro mejorado térmico más aplicado en el cual se introduce calor al yacimiento con el fin de aumentar la producción de crudo mediante los siguientes mecanismos principales de producción: reducción de la viscosidad del aceite, destilación por vapor, expansión térmica del aceite, empuje de gas, cambios en permeabilidades relativas y presiones capilares (Butler, 1991; Speight, 2009). El efecto conjunto de los mecanismos sobre la eficiencia en el recobro puede variar con propiedades del proceso como la temperatura y con propiedades del fluido como la densidad del petróleo. A medida que incrementa la temperatura, el efecto de los mecanismos aumenta predominando la reducción de la viscosidad. Adicionalmente, mientras que para los crudos pesados es más representativa la reducción de la viscosidad, para los crudos medios o livianos se resaltan los efectos de vaporización o destilación. En la Figura 1 se presenta la contribución de los mecanismos de recobro durante la inyección de vapor.

La técnica de inyección de vapor se puede llevar a cabo principalmente de dos maneras: estimulación cíclica e inyección continua (Butler, 1991). En la estimulación de vapor cíclica, conocida coloquialmente como *huff and puff*, el vapor es inyectado al yacimiento mediante un pozo inyector, el cual después de un periodo de remojo se abre a producción. La inyección continua de vapor, o *steamflooding*, como su nombre lo indica, es la inyección ininterrumpida de vapor a través de un pozo inyector que calienta y desplaza el aceite hacia uno o más pozos productores. Usualmente estas técnicas se realizan en conjunto, siendo que la estimulación cíclica puede ser

necesaria inicialmente para mejorar la inyectividad entre el pozo inyector y los pozos productores, especialmente en crudos muy viscosos.

Figura 1

Contribución de los mecanismos de recobro durante la inyección de vapor.



Adaptado de: Blevins, T. R. (1990). Steamflooding in the U.S.: A Status Report. Journal of Petroleum Technology.

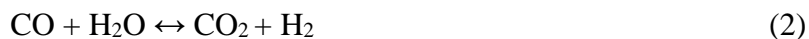
1.2. Acuatermolisis

Diversos resultados de investigaciones indican que el vapor inyectado al yacimiento no solo propicia efectos físicos como la reducción de la viscosidad del aceite pesado, sino que, a su vez este reacciona con algunos componentes en el crudo y minerales del yacimiento llevando así al cambio de propiedades y composiciones de los hidrocarburos presentes (Wen, Zhao, Liu, & Hu, 2007). De esta manera, se definieron todas las reacciones producto de las interacciones entre el vapor, el aceite pesado y los minerales como acuatermolisis, inicialmente para distinguir el proceso

del término hidrotermólisis que se ha asociado a la interacción del hidrógeno a altas presiones y temperaturas (Hyne, 1986). A partir de lo anterior, se propuso el primer esquema reactivo de la acuatermólisis como lo indica la ecuación 1.



Por lo general, las reacciones de acuatermólisis ocurren en periodos extensos a relativamente bajas temperaturas y no poseen grandes efectos sobre el crudo a condiciones típicas de su aplicación, sin embargo, en presencia de minerales de yacimiento o iones metálicos se aumenta el rompimiento de componentes órgano sulfúricos presentes en el crudo pesado, propiciando un rendimiento aún mayor de gases típicos de estas reacciones como lo son hidrógeno (H_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) y la reducción de gases ácidos como ácido sulfhídrico (H_2S), que por su alta toxicidad y corrosividad ha desmeritado la técnica de inyección de vapor convencional en el pasado (Barroux, Lamoureux-Var, & Flauraud, 2013). Se plantea que estos compuestos son producto de reacciones intermedias durante la acuatermólisis tales como hidrólisis, descarboxilación, hidrodesulfuración y reacciones *Water Gas Shift* (WGS), siendo estas últimas las principales responsables del aumento en la fase gaseosa por su generación de hidrógeno y dióxido de carbono como muestra la ecuación 2 (Hyne, 1986).

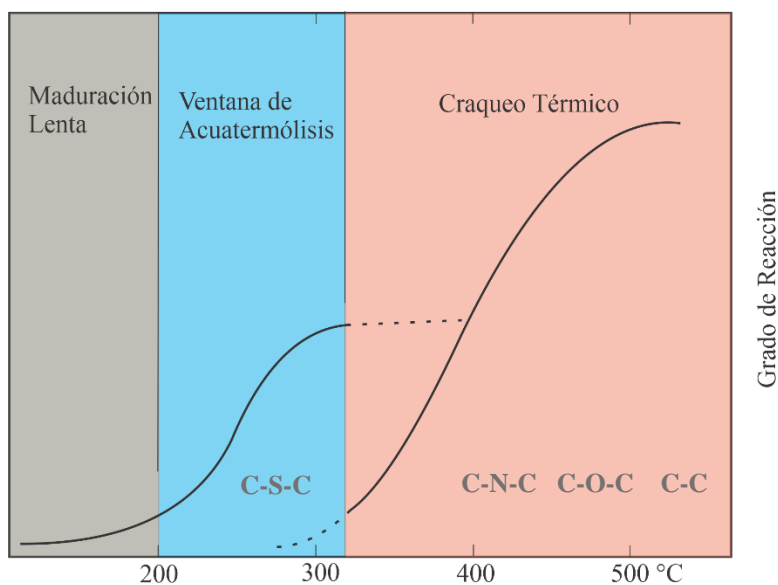


Diversos autores han investigado los esquemas reactivos de la acuatermólisis evaluando la evolución de sus productos y la composición de las muestras (Kapadia, Kallos, & Gates, 2015).

Dentro de los primeros estudios se logró identificar que la temperatura es una de las condiciones críticas para que se den las reacciones de acuatermólisis, de manera que se propuso el término ventana de acuatermólisis (Hyne, 1986), ilustrado en la figura 2. Bajo este concepto, se ha planteado que el rango de temperaturas características de procesos de inyección de vapor (200 - 325°C) es donde la eficiencia de la acuatermólisis es mayor; esto debido a que la producción de residuos sólidos (coque) y de gas hidrocarburo es muy poca o nula. Por encima de este rango de temperaturas, comienzan a primar las reacciones de craqueo térmico donde ocurre rompimiento de enlaces C-N-C, C-O-C y C-C generando un aumento en la producción de coque y gas; a temperaturas inferiores (<200°C), la baja reactividad propicia la polimerización ácida que estabiliza los compuestos en moléculas más grandes y complejas, aumentando así la viscosidad.

Figura 2

Ventana de acuatermólisis y grados de reacción de acuerdo con la temperatura.



Adaptado de: Hyne et al. (1986). Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation.

1.2.1. Acuatermolisis catalítica

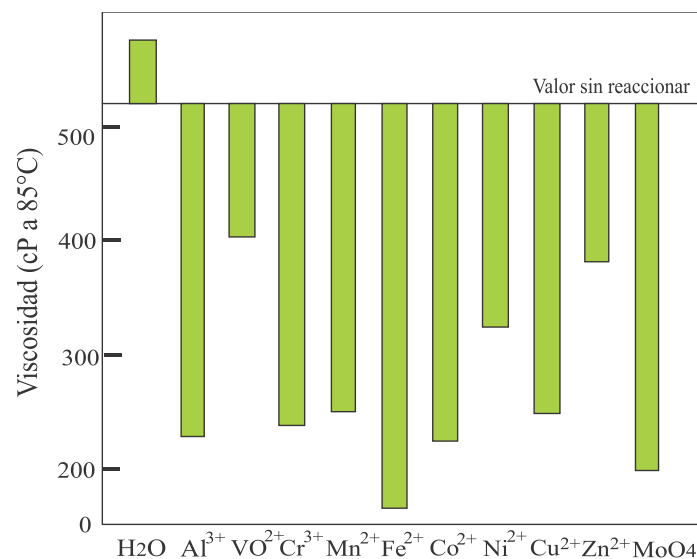
En el esquema de reacción para la acuatermolisis planteado por Hyne et al. (1986) se destaca el rol de los iones metálicos en este proceso químico. Las características catalíticas de estos componentes fueron estudiadas principalmente debido a que en ausencia de catalizador los crudos pueden sufrir una regresión en su viscosidad, producto de las interacciones de los heteroátomos (S, N y O) del crudo pesado con otros grupos, polimerizándose y formando moléculas más grandes que originan un aumento en la viscosidad. Inicialmente, este fenómeno se asoció a que los iones metálicos fomentan los procesos de hidrolisis, reacciones WGS y de hidrodesulfuración, sin embargo, futuros estudios demostraron que la adición de catalizador en las reacciones de acuatermolisis también pueden causar procesos de pirólisis, despolimerización, hidrogenación, isomerización, apertura de anillos, oxigenación, alcoholización, esterificación y reconstrucción, aumentando los cambios composicionales y la reducción de la viscosidad (Muraza & Galadima, 2015; Wang, Chen, He, Li, & Yang, 2010; Wu, Lei, Yao, Gai, et al., 2010).

Debido al atractivo que representa para la industria la reducción de la viscosidad de los crudos pesados y el potencial que podría representar generar el mejoramiento de estos fluidos en el yacimiento, Hyne et al. (1986) evaluaron el rendimiento de las reacciones de acuatermolisis en presencia de sales de diferentes metales mediante la estimación de la reducción de la viscosidad y la producción de gases. La figura 3 muestra los resultados obtenidos en un crudo canadiense para diferentes especies metálicas. A parte de sustentar los mecanismos presentes durante la acuatermolisis, los resultados evidencian la importancia de la naturaleza del catalizador y del tipo de crudo.

Como diversos autores y compañías lo han establecido, el desarrollo de sistemas catalíticos en esta área se ha sintetizado a tres principales: fase sólida heterogénea, fase homogénea y dispersos. Los catalizadores homogéneos son divididos en solubles en agua, como los óxidos y sales de Molibdeno (Mo), Wolframio (W), Hierro (Fe), Níquel (Ni), Cobalto (Co), y en solubles en aceite como los naftenatos, oleatos, carbonilos y sales sulfónicas de los mismos metales mencionados anteriormente, entre otros. Los dispersos son aquellos que se acomodan en ambas fases y los heterogéneos hacen referencia a aquellos que actúan por principio de adsorción como las nanopartículas metálicas (Chao, Chen, Li, Zhang, & Dong, 2012; Lakhova et al., 2017; Tumanyan et al., 2015).

Figura 3

Reducción de la viscosidad de crudo pesado de Canadá por acuatermolisis con diferentes iones metálicos.



Adaptado de: Hyne et al. (1986). Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation.

Existen estudios para los diferentes tipos de catalizadores donde se han evaluado principalmente sus efectos sobre parámetros como la reducción de la viscosidad, grado de hidrodesulfuración y cambios composicionales en las fracciones S.A.R.A. (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos). Los diferentes estudios fueron llevados a cabo en condiciones de temperatura, presión y tiempo características de la acuatermólisis (Chao et al., 2012; Chen et al., 2017; Franco, Cardona, Lopera, Mejía, & Cortés, 2016; Shuwa, Al-Hajri, Jibril, & Al-Waheibi, 2015; Wen et al., 2007; Wu, Lei, Yao, & Jia, 2010). Lo anterior refleja cómo se ha avanzado en la maduración de la tecnología y la importancia de los diferentes sistemas catalíticos en su aplicación.

1.2.2. Transformación de los catalizadores metálicos

La presencia de agentes catalíticos en los procesos de acuatermólisis no se da en forma directa, estrictamente hablando, las mezclas y complejos que se introducen en las pruebas y en yacimiento son precursores de catalizador los cuales alcanzan su forma activa cuando a cierta temperatura y en presencia de compuestos organosulfúricos son convertidos en sulfuros metálicos (Tumanyan et al., 2015). Adicionalmente, existe un proceso intermedio en el cual los agentes inyectados se descomponen en óxidos y iones del metal precursor (Lakhova et al., 2017).

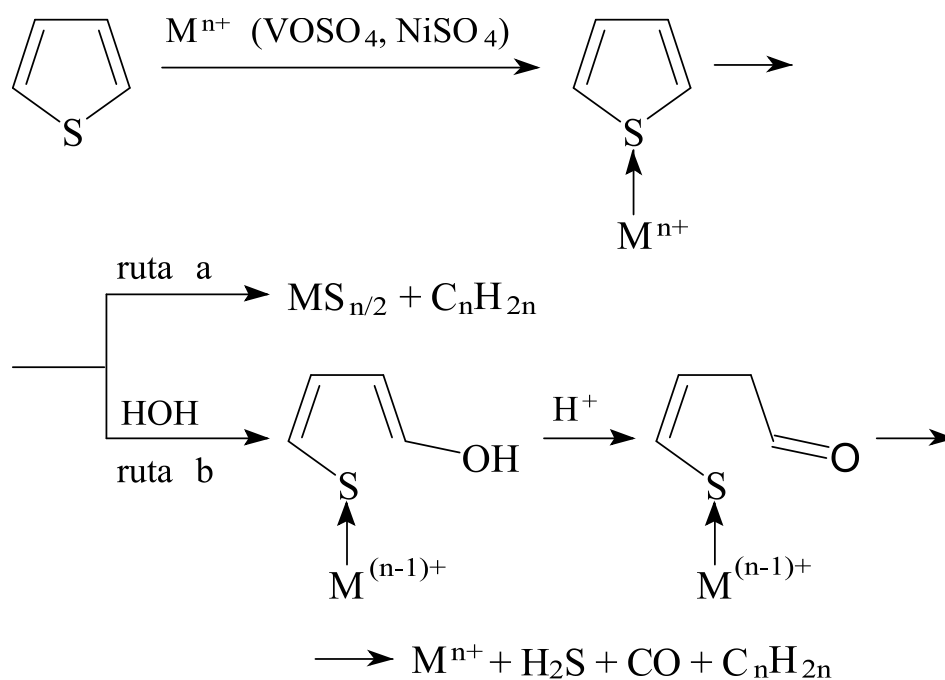
Los iones metálicos fomentan el rompimiento de los enlaces C-S-C de los compuestos organosulfúricos (siendo el tiofeno y el tioleno los más representativos) volviendo las cadenas de hidrocarburos más pequeñas, abriendo anillos y liberando heteroátomos de azufre los cuales formarán la molécula de sulfuro metálico (Hyne, 1986). En la figura 4 se esquematizan las rutas de reacción de una molécula de benzotiofeno en presencia de catalizadores de vanadio y níquel,

donde se asocia una reacción de termólisis en la ruta (a) formando sulfuro metálico y una reacción de hidrólisis en la ruta (b) formando ácido sulfhídrico (Tumanyan et al., 2015).

Si bien el mecanismo reactivo con catalizadores en acuatermólisis ha sido materia de estudio, en el trabajo de Galukhin et al., (2015) se asevera cómo a pesar de las diversas investigaciones en esta área, la forma final de los catalizadores precursores solubles en aceite que se transformaron durante la acuatermólisis nunca había sido estudiada. Como tal, no es posible definir con exactitud una ruta de transformación para estos catalizadores ya que esto está ligado al tipo de ion metálico, la reactividad y composición del crudo, además de las condiciones de operación. En este sentido Galukhin et al., (2015) evaluaron reacciones de acuatermólisis en un crudo pesado implementando pentacarbonilo de hierro, un agente precursor soluble en aceite. Después de las reacciones, procedieron a aislar la forma final del catalizador mediante aplicación de centrifugación con tolueno, de este proceso se logró obtener un polvo negro insoluble el cual fue sometido a pruebas de difracción con rayos X (XRPD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados indican que durante las reacciones se formaron nanopartículas metálicas de forma esférica cuyas dos fases principales presentes hacen referencia a la magnetita (Fe_3O_4) en un 79% y a la pirrotina (Fe_7S_8) en un 21%, óxidos y sulfuros de hierro respectivamente.

Figura 4

Esquema reactivo catalizador metálico sobre molécula de tiofeno en acuatermolisis.



Adaptado de: Tumanyan et al. (2015). Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation.

Por otro lado, Shuwa et al. (2015) realizaron un estudio donde se implementó un catalizador disperso tri metálico de Ni-Co-Mo y mediante aplicación de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) y SEM, se pudo determinar que la composición elemental de las nanopartículas generadas corresponde a la de los metales en los catalizadores. De esta misma manera, diferentes estudios reportan pruebas de análisis elemental y morfológico de los sólidos insolubles recuperados no solo de reacciones de acuatermolisis sino de similares en hidroconversión, determinando cómo los sulfuros y óxidos de metales son precipitados y formados a partir de los iones de metal en los

agentes precursores (Fixari et al., 1994; Shuwa, Al-Hajri, Mohsenzadeh, Al-Waheibi, & Jibril, 2016).

Dentro de las técnicas que se han implementado para caracterizar y evaluar las reacciones de acuatermólisis catalítica y la transformación de los catalizadores se encuentra la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la cual será detallada más adelante. Mediante esta técnica se ha logrado determinar en las muestras un coeficiente espectral de sulfuración, el cual relaciona los picos asociados a concentración de sulfóxidos y a la concentración de grupos metil (-CH₃) y metileno (-CH₂CH₃). De esta manera, posterior a las reacciones de acuatermólisis catalítica, la caída del coeficiente de sulfuración puede ser asociada a una reducción de sulfóxidos a sulfuros y ácido sulfhídrico, estableciendo un nuevo factor que puede indicar el cambio de los catalizadores en estas reacciones (A. V. Vakhin et al., 2020).

La dinámica de los catalizadores en las reacciones de acuatermólisis es similar a la que ocurre en procesos como el de hidrotratamiento aplicado a nivel de refinería, cuyas generalidades teóricas serán explicadas en la siguiente sección de este capítulo. La implementación de octoato de molibdeno y molibdeno micelar como agentes precursores en reacciones de hidroconversión fue estudiada por Rezaei et al., (2012); en dicho estudio se pudo determinar la presencia sulfuro de molibdeno (MoS₂) como la forma activa de los catalizadores en forma de sólido soluble. Si bien el catalizador de MoS₂ ha demostrado ser efectivo en términos de conversión, usarlo una sola vez durante procesos de *upgrading* resulta en un aumento de costos, de manera que en el mismo estudio se evaluó reciclar el catalizador tomando los residuos generados en procesos iniciales de hidroconversión y variando su concentración junto con catalizador “fresco” en reacciones subsecuentes para evaluar su desempeño. Los resultados mostraron que la actividad del catalizador

reciclado es muy similar a aquella con catalizador nuevo en términos de supresión de coque y generación de gases, así mismo confirma y establece el potencial de reciclar el catalizador en procesos de *upgrading* futuros. Lo anterior podría aplicarse entre las reacciones de acuatermolisis catalítica y las reacciones de hidrotratamiento, si se forman sulfuros metálicos en el yacimiento y se producen con el crudo mejorado, sería posible aprovechar este compuesto en superficie, reciclarlo con efectos catalíticos aguas abajo y disminuir costos.

1.3. Hidrotratamiento

1.3.1. Generalidades

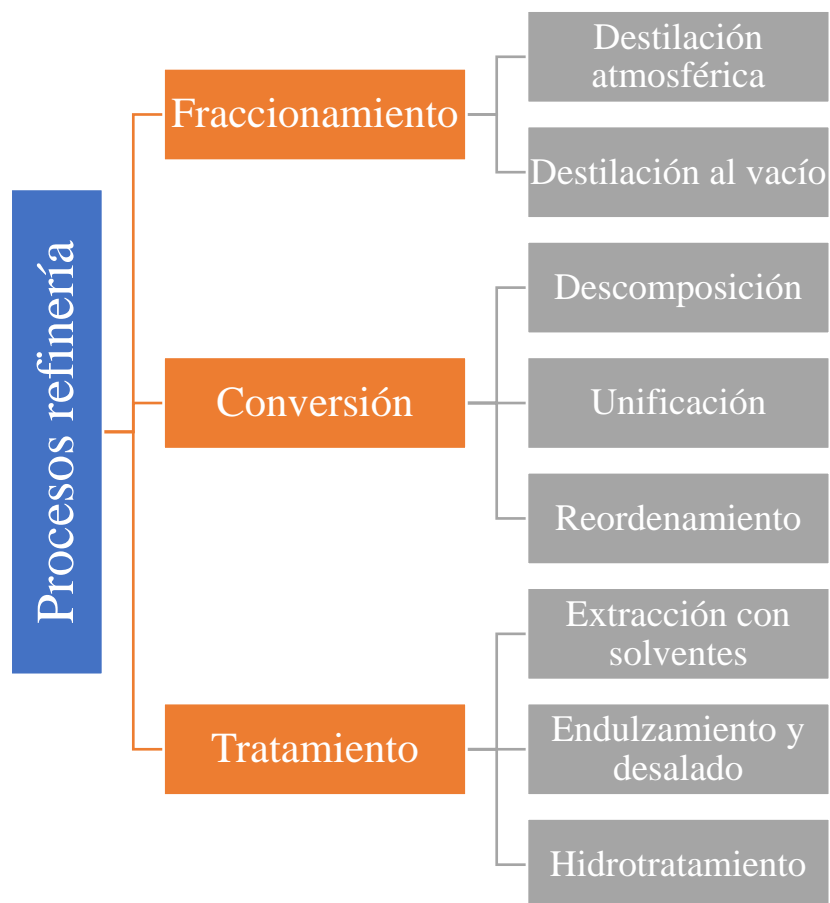
El hidrotratamiento es el proceso de acabado más común en refinerías y su capacidad a nivel global corresponde a un poco más del 40% de la que poseen el total de unidades de destilación atmosférica (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007; Kaiser, 2017). En su estado natural, el petróleo crudo no tiene un valor importante para los consumidores, por lo que su paso por las refinerías suele integrarse en la cadena de producción y comercialización de hidrocarburos, en estas el petróleo crudo es procesado y se obtienen los derivados que múltiples industrias desde la farmacéutica hasta la automovilística aprovechan para sus productos finales. No existe una configuración estándar de refinerías, pues cada una se encuentra adaptada en tamaño, número de unidades y sofisticación de acuerdo con su ubicación, características del crudo a tratar y propiedades de los productos obtenidos (Gary et al., 2007).

Ramirez-Corredores (2017) divide en 3 grandes categorías los procesos de refinería, ubicando el hidrotratamiento entre los procesos de tratamiento/acabado como se observa en la Figura 5. El hidrotratamiento, en conjunto con el hidrocraqueo y la hidrogenación, hace parte de los procesos

denominados de hidroconversión, caracterizados por la reacción de las mezclas de compuestos hidrocarburos con hidrógeno para la obtención de productos mejorados, aprovechando el factor térmico para romper las moléculas, y el hidrógeno añadido al medio para estabilizarlas. El tipo de hidroconversión por el cual se opta para una determinada situación se encuentra relacionado con la corriente de entrada o materia prima del proceso y el producto que se desea obtener.

Figura 5

Resumen de procesos de refinería.



Adaptado de Ramirez-Corredores (2017). *The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities.*

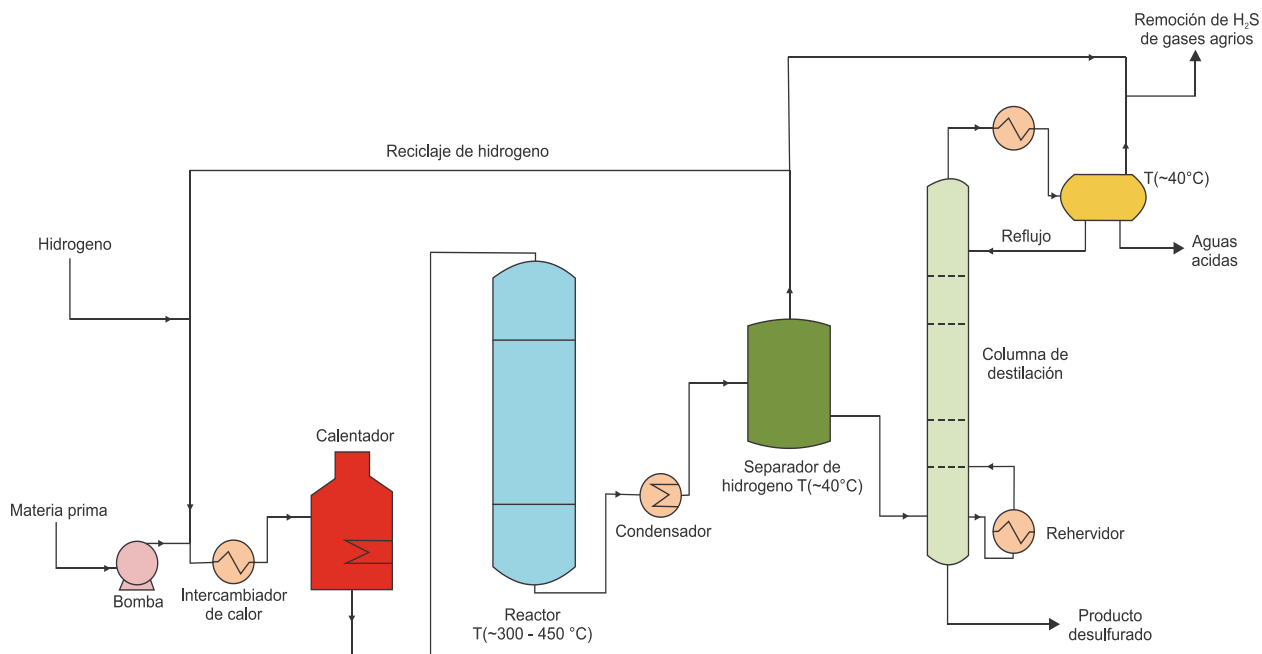
Por lo general, los procesos de hidrotratamiento se utilizan para la remoción de impurezas como azufre, nitrógeno y oxígeno; la saturación de olefinas junto con sus compuestos inestables, y para la eliminación de metales (Mohamed A., Taher A., & Amal, 2010). De este modo, el hidrotratamiento juega un papel importante ya sea para cumplir con las especificaciones particulares de un producto final o para preparar la corriente de alimentación de un proceso aguas abajo. En la figura 6 se ilustran las unidades típicas involucradas en el proceso de hidrotratamiento.

Algunos de los objetivos de un proceso de hidrotratamiento de acuerdo con la materia prima utilizada y que son listados por (Saleh, 2018) se presentan a continuación:

- Nafta: Pretratamiento para reformado catalítico, reduciendo el contenido de metales, nitrógeno y azufre quienes pueden causar un envenenamiento de los catalizadores.
- Kerosene/Diesel: Remoción del azufre, saturación de olefinas y aromáticos para mejorar el *smoke point* y aumentar la estabilidad al almacenamiento.
- Aceite lubricante: Mejora de la estabilidad al almacenamiento, color y viscosidad.
- Craqueo catalítico fluidizado (FCC): Reducir la cantidad de catalizador requerido y las emisiones por chimenea.
- Residuos: Reducción de la concentración de azufre como pretratamiento para procesos de conversión subsecuentes.

Figura 6

Diagrama simplificado de unidad de hidrotratamiento.



Adaptado de Saleh (2018). Nanotechnology in Oil and Gas Industries: Principles and applications.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-60630-9>

1.3.2. Reacciones hidrotratamiento

Los procesos de hidrotratamiento son de tipo exotérmico (Mohamed A. et al., 2010) e involucran un conjunto de complejas reacciones entre las que se encuentran la hidrogenación de aromáticos, hidrogenación de olefinas, hidrodesoxigenación, hidrogenitrogenación (HDN), e hidrodesulfuración (HDS). De las anteriores, las 2 últimas reacciones son las más importantes y las que han sido mayormente estudiadas. La hidrodesulfuración (HDS) corresponde a la remoción de azufre en compuestos organosulfúricos mediante la reacción con hidrógeno, liberando en el proceso ácido sulfhídrico; la hidrogenitrogenación (HDN) se refiere al proceso de remoción de

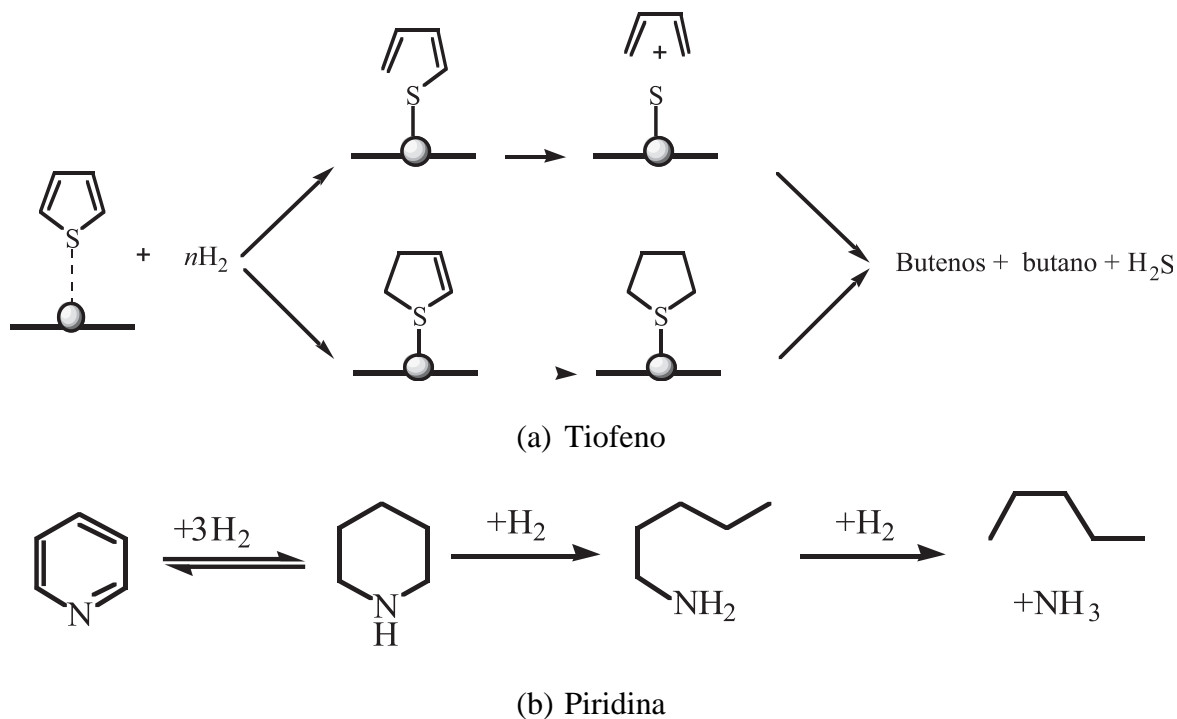
nitrógeno en compuestos organonitrogenados, por medio de la reacción con hidrógeno llevando a la producción de amoníaco e hidrocarburos (Mingos & Crabtree, 2007).

La cinética y los mecanismos de las reacciones que tienen lugar en los procesos de hidrotratamiento pueden llegar a ser bastante complicados (Furimsky, 2007; Martínez & Ancheyta, 2014), y aunque no son del todo comprendidos hay un consenso general sobre las consideraciones que debe incluir cualquier mecanismo de reacción propuesto. Entre las anteriores consideraciones se encuentran la generación y naturaleza de los sitios activos, la adsorción disociativa del hidrógeno en la superficie del catalizador, la quimisorción de los compuestos órganosulfurados y organonitrogenados en los sitios de catálisis, y las reacciones de los adsorbatos, hidrogenación de enlaces insaturados e hidrógenolisis de los enlaces C-S y C-N. La figura 7 muestra algunos mecanismos de reacción ampliamente aceptados, relacionados con modelos de hidrodeshidrosulfuración e hidrogenación respectivamente.

En particular, las condiciones típicas de hidrotratamiento son 360-430°C y 1300-2600psi de H₂ (Furimsky, 2007). Además, así como se elige el tipo de proceso de hidroconversión de acuerdo con los productos deseados, el catalizador o catalizadores implementados pueden favorecer algunas reacciones sobre otras, por lo que su elección es clave para lograr los objetivos del procesamiento. En la tabla 1 se muestran algunos de los catalizadores que favorecen las reacciones más comunes en los procesos de hidrotratamiento.

Figura 7

Mecanismo de reacción en un catalizador sólido para (a) tiofeno y (b) piridina.



Adaptada de Mingos & Crabtree (2007). *Comprehensive Organometallic Chemistry III*.

Tabla 1. *Reactividad de distintos catalizadores en hidrotratamiento*

Catalizador	HDS	HDN	Saturación Aromáticos
Co-Mo/Alúmina	Excelente	Bueno	Regular
Ni-Mo/Alúmina	Muy bueno	Muy bueno	Bueno
Ni-W/Alúmina	Bueno	Bueno	Excelente

Tomado de Mohamed A. et al. (2010) *Fundamentals of Petroleum Refining*.

2. Evaluación experimental del proceso de hidrotratamiento post acuatermolisis catalítica

2.1. Diseño experimental

Evaluar los múltiples factores que pueden tener incidencia sobre una variable de respuesta en una tecnología, permite una predicción de su comportamiento, de modo que se optimicen sus condiciones operacionales para lograr un mayor provecho de su uso. El diseño estadístico de experimentos es la forma más eficaz de realizar pruebas, pues se optimiza la cantidad de recursos utilizados y se obtienen datos que al ser analizados estadísticamente permiten acercarse a la respuesta de las preguntas planteadas al inicio del estudio.

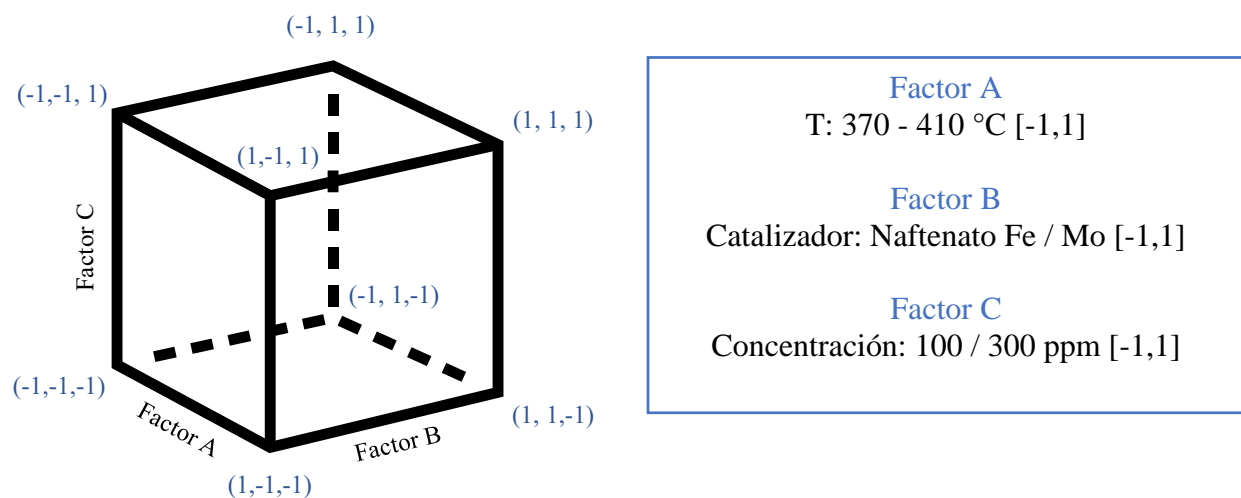
La presente investigación se concentró en evaluar experimentalmente el proceso de hidrotratamiento en crudos pesados previamente sometidos a reacciones de acuatermolisis catalítica, con el principal objetivo de estudiar los efectos de estas reacciones en procesos futuros de refinación y tratamiento, estableciendo así una relación entre los mismos. Las condiciones operacionales de tales reacciones que dieron lugar a los crudos base para el desarrollo del presente proyecto fueron: temperatura, 270°C; tiempo de reacción, 66h; presión de operación, 798 psi; precursores de catalizadores, naftenato de hierro y naftenato de molibdeno en concentraciones de 100 y 300ppm cada uno. Dichos crudos fueron resultado del proyecto de Nuñez et al., (2020) cuyo enfoque principal fue evaluar el efecto de la concentración de catalizador en las reacciones de acuatermolisis catalítica.

Se consideró un diseño factorial 2^3 lo que se traduce en 3 factores: temperatura, catalizador y concentración, cada uno evaluado en 2 niveles. En la figura 8 se muestra la representación

geométrica de este diseño, donde cada uno de los vértices corresponde a uno de los tratamientos utilizados, es decir, a la combinación de niveles de todos los factores presentes en el estudio. Adicionalmente, se incluyeron 2 pruebas con crudos resultantes de acuatermolisis convencional en ausencia de catalizador (sistema agua-crudo), denominadas *blancos*, con el fin de ser puntos de referencia y comparar los efectos del hidrotratamiento en crudos con y sin catalizadores, para un total de 10 pruebas. Respecto a los catalizadores implementados, naftenato de hierro y naftenato de molibdeno con 6% de ion metálico fueron seleccionados, sus densidades son 1.4464 g/cm^3 y 0.86632 g/cm^3 respectivamente.

Figura 8

Representación geométrica del diseño experimental 2^3 .



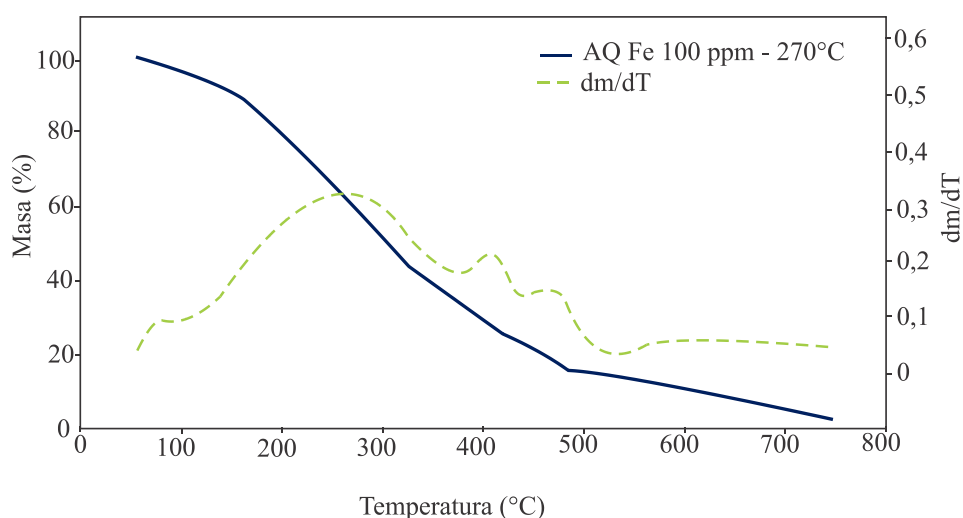
Adaptado de Gutierrez & De la vara (2008). *Analisis y diseño de experimentos*

El flujo de trabajo que se siguió durante el desarrollo del proyecto y que se explica a continuación, se representa esquematizado en la figura 10. Como se mencionó anteriormente, se

parte de los crudos sometidos a reacciones de acuatermolisis catalítica en el estudio de Nuñez et al. (2020), tomando muestras con un factor de concentración de 100 ppm y 300 ppm del ion metálico de cada catalizador; se establece el factor temperatura de reacción a evaluar en 370°C y 410°C, con base en las condiciones operacionales típicas de los procesos de hidrotratamiento presentadas en el capítulo 1 y los análisis termogravimétricos (TGA) (Figura 9) del crudo original del trabajo realizado por León Naranjo, Muñoz, León, & Bottía (2019) y del *blanco* producto de acuatermolisis del trabajo de Núñez et al. (2020); se ejecutaron las pruebas de reactividad, las cuales consistían de una simulación física del proceso de hidrotratamiento a escala de laboratorio en un sistema cerrado; se realizó la caracterización de las muestras obtenidas con el apoyo de múltiples laboratorios del Parque Tecnológico de Guatiguará – UIS; se llevó a cabo el análisis e integración de resultados y finalmente se plantearon las conclusiones del proyecto.

Figura 9

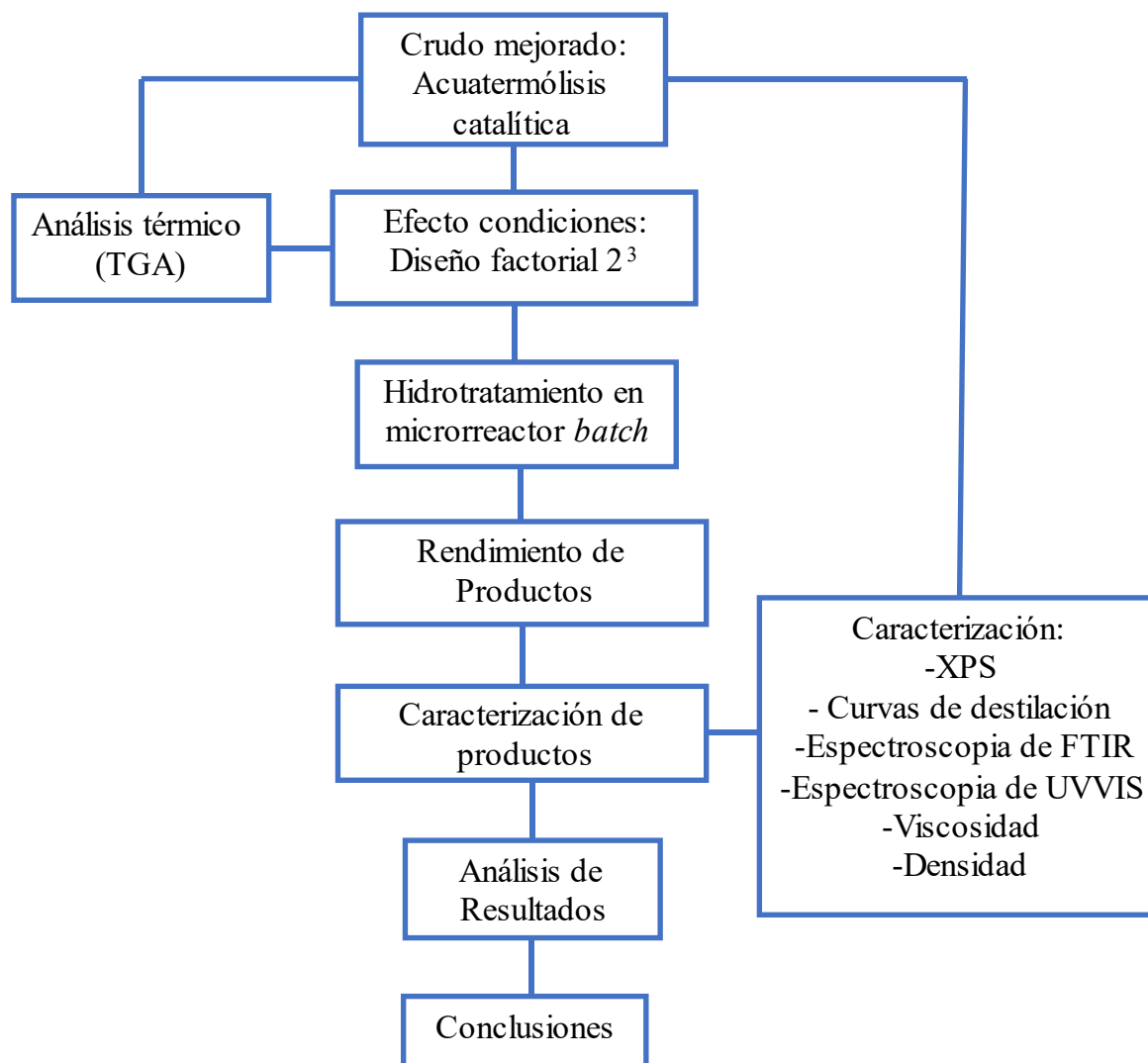
Gráfica TGA de crudo base sometido a acuatermolisis catalítica.



Adaptado de León Naranjo, Muñoz, León, & Bottía (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor.

Figura 10

Metodología establecida para el componente experimental de la presente investigación



2.2. Equipos y protocolos

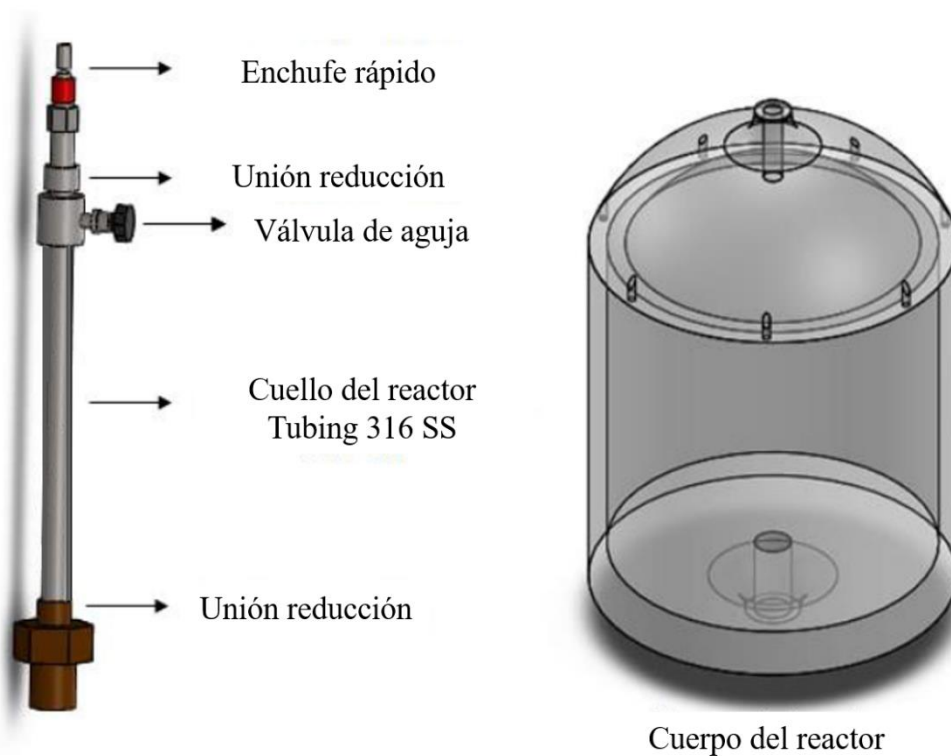
2.2.1. Montaje experimental

Se utilizó un microrreactor cilíndrico tipo *batch* de 16 cm³ con un diámetro nominal aproximado de 1 cm y accesorios de acero inoxidable AISI 316 (Swagelok), que en la parte superior cuenta

con una estructura para acoplarse a los sistemas de presurización y agitación mecánica. En la Figura 11 se presenta un esquema del microrreactor.

Figura 11

Microrreactor utilizado para la evaluación experimental de la tecnología.



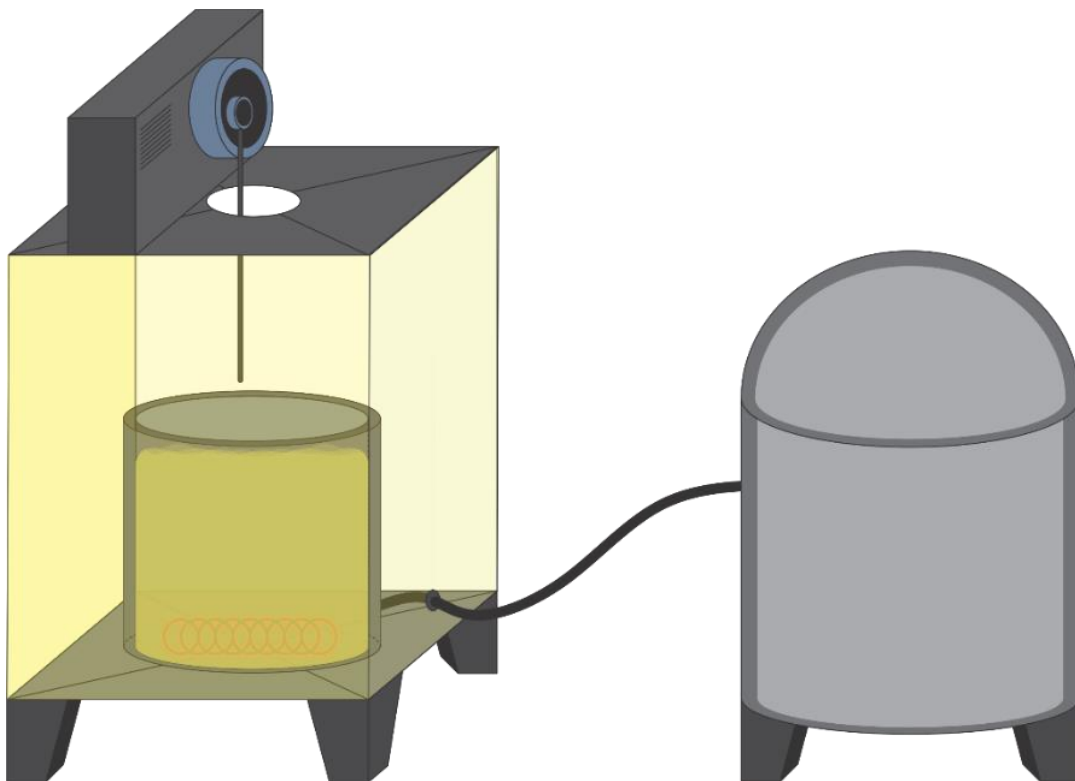
Adaptado de León P. et al (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Universidad Industrial De Santander.

Se hizo uso de un baño térmico (ilustrado en la Figura 12) de la marca Techne-Calibration para lograr la temperatura requerida para el proceso, utilizando óxido de aluminio (Al_2O_3) fluidizado

para la transferencia de calor, mientras que con un sistema mecánico se brinda agitación al reactor previamente cargado con la muestra de crudo y balines, para evitar efectos difusionales que pudiesen afectar la cinética de las reacciones; esta agitación y homogenización de las pruebas fue asistida también mediante balines metálicos posicionados al interior de los reactores. Las condiciones operacionales de estos dos eran fijadas y monitoreadas desde un tablero de control.

Figura 12

Representación del baño térmico utilizado para las pruebas de reactividad.



Adaptado de Nuñez et al. (2020). Efecto de la concentración de catalizador sobre la acuatermólisis catalítica en procesos de inyección continua de vapor. Universidad Industrial de Santander.

2.2.2. Protocolo experimental

La ejecución de las pruebas experimentales se llevó a cabo con el siguiente protocolo:

- Se inicia con una limpieza del microrreactor utilizando diclorometano (CH_2Cl_2) para remover cualquier impureza o residuo que haya podido quedar de pruebas anteriores.
- Utilizando una balanza se cuantifica la masa del crudo y de los balines que serán cargados en el microrreactor. La Tabla 2 presenta las cantidades cargadas de cada uno.
- Se ajusta la tapa al reactor con ayuda de una prensa mecánica y se presuriza con hidrógeno hasta 800 psi, teniendo un sistema termodinámicamente cerrado.
- Se instala el reactor en el baño térmico y se deja en este por 30 min
- Por último, se retira el reactor del baño térmico y una vez se ha enfriado se destapa para realizar la toma de muestras que posteriormente serán caracterizadas.

Tabla 2. *Masa de crudo cargada al reactor en las diferentes corridas*

Corrida	Temperatura	Catalizador	Concentración (ppm)	Crudo(g)	Nomenclatura
1	410	Blanco	-	2.87	Blanco-410°C
2	410	Fe	300	2.89	Fe300-410°C
3	410	Mo	300	2.96	Mo300-410°C
4	410	Fe	100	2.92	Fe100-410°C
5	410	Mo	100	2.85	Mo100-410°C
6	370	Mo	100	2.94	Mo100-370°C
7	370	Fe	100	2.83	Fe100-370°C
8	370	Fe	300	2.88	Fe300-370°C
9	370	Mo	300	2.88	Mo300-370°C
10	370	Blanco	-	2.98	Blanco-370°C

2.3. Técnicas de caracterización

Con el fin de evaluar el efecto de las variables de hidrotreatmento como temperatura, tiempo y naturaleza de catalizador *in situ* y en ausencia de estos, se plantea el uso de 5 técnicas de caracterización que serán descritas a continuación. Por cuestiones de disponibilidad de algunos laboratorios y equipos, fue necesario priorizar y excluir ciertas muestras de determinados tipos de técnicas de caracterización.

2.3.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

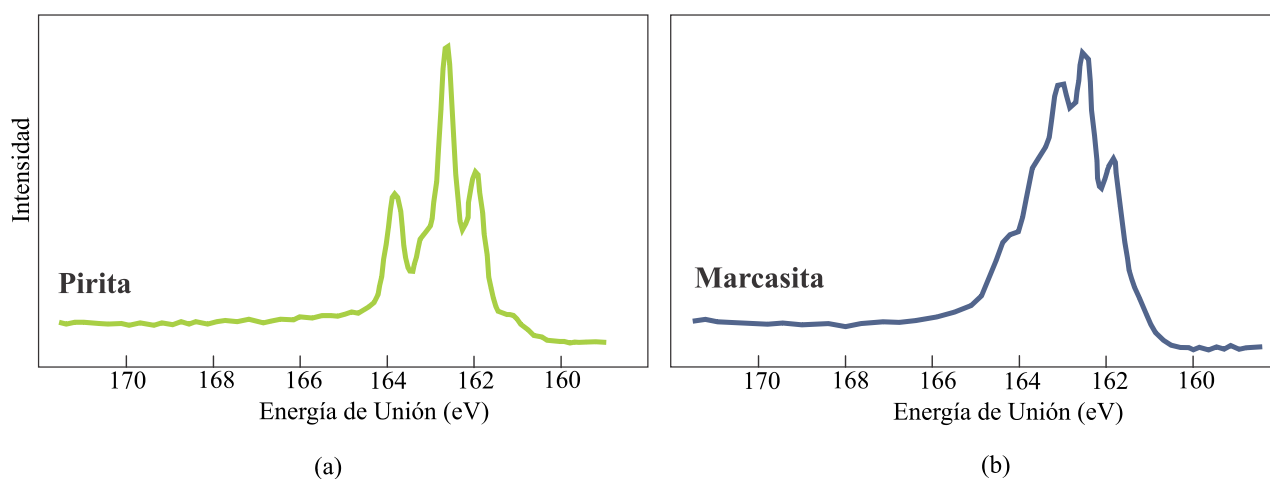
La composición fisicoquímica de las superficies de los materiales determina la naturaleza de sus interacciones lo que influye en factores como tasas de corrosión, propiedades adhesivas, potencial de contacto y actividad catalítica entre otros. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización elemental que mide la energía de los electrones emitidos por la superficie de un material sólido. Esta técnica permite identificar información de los elementos presentes en la superficie, sus estados químicos y cuánto de cada uno de estos está presente, además de la distribución de los materiales en tres dimensiones. La técnica usa una fuente de rayos X suaves de tipo $K\alpha$ la cuál varía su energía, mientras la intensidad de la respuesta a cada valor es registrada por un espectrómetro. Los fotoelectrones observados son descritos por los números cuánticos y el momento angular orbital del electrón con valores de 0, 1, 2 y 3 denotados con las letras s, p, d y f respectivamente. Los picos generados en su espectro derivan de los orbitales cuyo momento angular orbital es mayor a cero y son divididos en 2 de acuerdo a su suma con el spin del electrón cuyo valor puede ser $+1/2$ o $-1/2$. (Watts & Wolstenholme, 2005).

Cada elemento y compuesto tiene un espectro y picos característicos, en este sentido, el XPS permite diferenciar incluso compuestos que poseen la misma composición, pero diferente

estructura cristalina. A manera de ejemplo, en la figura 13 se muestran los espectros XPS de la pirita y la marcasita, compuestos cuya composición en ambos casos corresponde a FeS_2 pero hacen referencia a las estructuras cristalinas cúbica y ortorrómbica del sulfuro de hierro respectivamente (Uhlig, Szargan, Nesbitt, & Laajalehto, 2001).

Figura 13

Espectros XPS del FeS_2 en su forma cristalina (a) cúbica, Pirita y (b) ortorrómbica, Marcasita.



Adaptado de: I. Uhlig, R. Szargan, H. Nesbitt et al. (2001) Surface states and reactivity of pyrite and marcasite. Doi: 10.1016/S0169-4332(01)00283-5.

Como se reportó en la sección de transformación de catalizadores en acuatermólisis, se han usado técnicas de caracterización elemental de sólidos de principio similar como el XRPD y el EDS, sin embargo, el XPS también se ha implementado para estos fines en especial en reacciones de hidrotratamiento (Fixari et al., 1994; Rezaei et al., 2012). Así mismo, modelos de XPS se han propuesto para evaluar la actividad de diferentes catalizadores (Amaya, González, Niño-Gómez,

& Martínez O., 2019) y para caracterizar procesos y composición de coque (Zambrano et al., 2018).

Los experimentos XPS se grabaron usando la plataforma de caracterización de superficies XPS / ISS / UPS construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Durante el análisis la presión en la cámara de análisis fue aproximadamente 1×10^{-9} Pa. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada en modo *focused* a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 15 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando un *Flood Gun* (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado a 58 μ A-2.0eV.

2.3.2. Viscosidad

La viscosidad es un indicador inmediato de la calidad de un crudo, pues altos valores en esta propiedad se traducen en mayores requerimientos de potencia en las bombas para su transporte por tuberías, lo que impacta finalmente en los indicadores económicos de un proyecto.

Utilizando un reómetro Anton Parr con geometría de platos paralelos de diámetro 20mm, se midió la viscosidad dinámica de las muestras. Se generaron curvas de viscosidad en función de la temperatura en el intervalo comprendido entre 50°C y 20°C, con una tasa de enfriamiento de 1.59°C min⁻¹ y una tasa de deformación constante 10s⁻¹.

Viswanath, Ghosh, Prasad, Dutt, & Rani (2007) presentan en detalle la evolución de la teoría sobre viscosidad de líquidos, técnicas y métodos para su medición experimental, además de incluir una recopilación de los modelos reológicos que han sido propuestos.

El modelo reológico de Ostwald-de Waele (ley de potencia de fluidos), se encuentra expresado en las ecuaciones 3 y 4, donde τ corresponde al esfuerzo de corte (Pa), μ a la viscosidad (Pa.s =1000 cP), γ a la tasa de corte (s^{-1}), K es el índice de consistencia ($Pa\ s^n$), y n es el índice de comportamiento de flujo (parámetro adimensional).

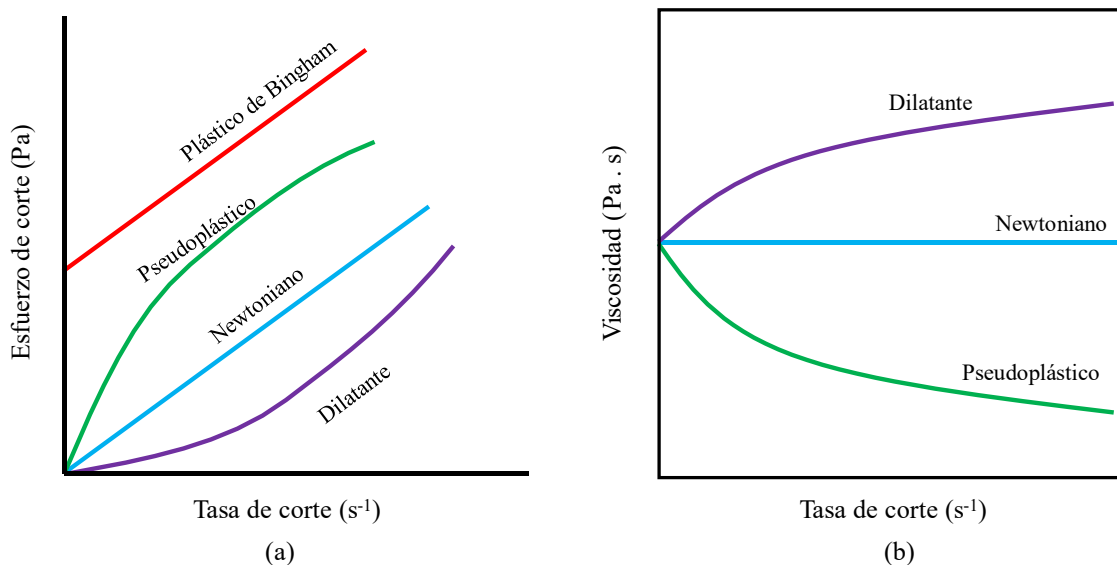
$$\tau = K\gamma^n \quad (3)$$

$$\mu = K\gamma^{n-1} \quad (4)$$

Mediante la ley de potencia se pueden describir de manera general los fluidos pseudoplásticos ($n < 1$), newtonianos ($n = 1$) y dilatantes ($n > 1$) (Morrison, 2001). La figura 14 representa el comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos.

Figura 14

Comportamiento reológico de la tasa de corte de diferentes tipos de fluidos con respecto (a) Esfuerzo de corte y (b) Viscosidad.



Adaptado de: Richardson (2015). Non-Newtonian Fluids. En A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering (pp. 1–7). Begellhouse. https://doi.org/10.1615/AtoZ.n.non-newtonian_fluids

Además de la tasa de corte, la temperatura juega un papel importante en el comportamiento reológico de los fluidos. Viswanath et al. (2007) resaltan que se han desarrollado diferentes correlaciones teóricas y empíricas para predecir el efecto de esta sobre la viscosidad de los líquidos, entre las cuales, la ecuación de Andrade presentada a continuación se destaca por su simplicidad.

$$\mu = Ae^{B/T} \quad (5)$$

Donde A y B son constantes definidas para cada sustancia, μ es la viscosidad, y T es la temperatura en unidades absolutas (Kelvin o Rankine).

2.3.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La técnica de espectroscopía por ultravioleta visible (UV-VIS) es uno de los métodos más antiguos en cuanto a espectroscopía molecular se refiere; su desarrollo se ha dado en conjunto con diversos estudios y trabajos que han investigado la correlación entre la absorbancia de luz y la estructura de la materia. El principio de la técnica se basa en la Ley de Bouger-Lambert-Beer que determina la absorbancia en función de la intensidad incidente y la intensidad emitida, para sustancias en dilución sometidas a luz en el rango ultravioleta y visible. Si bien este rango representa una región reducida respecto a la región de longitud de onda (380 – 780 nm), es de extrema importancia pues sus diferencias de energía corresponden a aquellas de los estados electrónicos de átomos y moléculas (Perkampus, 1992).

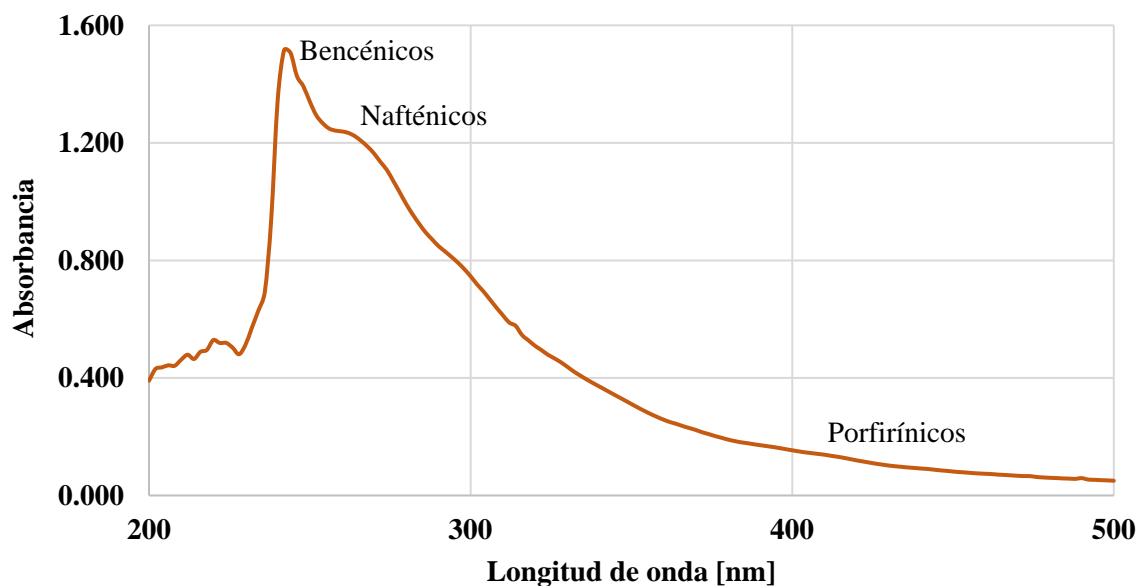
En el caso de la aplicación de la técnica UV-VIS para el análisis de crudos, esta ha proveído de información única referente a compuestos aromáticos y heteroaromáticos, los cuales absorben fuertemente la radiación en la región UV de 200 – 400 nm. Los índices en esta región están relacionados a otras propiedades como la gravedad API, el contenido de azufre y otras

características que definen la calidad de los productos (Koseoglu, Al-Hajji, & Jamieson, 2016). De acuerdo al estudio de Banda-Cruz et al. (2017), en los espectros de crudos existen 3 picos característicos asociados a los grupos funcionales de Bencénicos, Nafténicos y Porfirínicos en las longitudes de onda de 242 nm, 262 nm y 412 nm respectivamente, ver figura 15.

Para el análisis de las corridas en el presente trabajo, las mediciones UV-VIS fueron realizadas llevando las muestras a una concentración de 60 ppm en cloroformo (CHCl_3) como compuesto de referencia y se implementó un espectrofotómetro V-530 Jasco con doble rayo para hacer las mediciones de intensidad.

Figura 15

Curva UV-VIS de muestra en estudio con picos composicionales señalados.



Adaptado de Banda Cruz et al. (2017). Physicochemical Characterization of Heavy Oil and the Precipitated Asphaltenes Fraction using UV Spectroscopy and Dynamic Light Scattering. *Journal of Engineering Technology*

2.3.4. Destilación simulada mediante cromatografía de gases

La destilación simulada es una técnica de cromatografía de gases que permite la separación de componentes hidrocarburos de acuerdo con sus puntos de ebullición, usando una columna cromatográfica cubierta con una fase estacionaria no polar y un cromatógrafo de gases equipado con un horno programable (Villalanti, Fuchs, & Dowling, 2018).

Con la información obtenida en una curva de destilación simulada es posible generar una composición sintética por pseudocomponentes basado en rangos de puntos de ebullición típicos de los compuestos a asociar y los porcentajes de conversión a dichas temperaturas de la curva. En la tabla 3 se presenta la clasificación de pseudocomponentes por punto de ebullición empleada para el análisis de resultados en el presente trabajo (Chavez-Morales & Pereira-Almao, 2016).

Identificar cuantitativamente los componentes de los crudos permite caracterizar sus propiedades y evaluar procesos de refinería en lo que respecta a conversión y ganancia de compuestos más livianos. Dicha ganancia se asocia con la calidad del crudo y permite cuantificar el rendimiento de un proceso, hidrotratamiento en el caso del presente proyecto, de modo que se llevó a cabo la destilación simulada de las muestras en un cromatógrafo de gases HP 6890, el cual requiere cerca de 0.2 gr de muestra; las medidas fueron tomadas siguiendo la norma ASTM D7169 para puntos de ebullición de hasta 720°C (ASTM International, 2018a).

Tabla 3. *Pseudocomponentes en curvas de destilación simulada*

Parámetro	Gases	Nafta	Destilados	VGO*	VR**
Cadenas de C	C1-C4	C5-C12	C13-C20	C21-C44	C45+
Punto de ebullición [°C]	<IBP***	IBP-216	216-343	343-545	>545,1

*Vacuum Gas Oil **Vacuum Residue ***Initial Boiling Point

Adaptado de: Chavez-Morales, S., & Pereira-Almao, P. (2016). Experimental and Numerical Simulation of Combined Enhanced Oil Recovery with In Situ Upgrading in a Naturally Fractured Reservoir.

2.3.5. Densidad

La densidad es una de las propiedades físicas más importantes de un crudo, pues es un indicador directo de su composición y calidad a su vez que es referente a la hora de establecer su valor comercial. Generalmente en la industria de los hidrocarburos para referenciar los crudos la densidad de estos es transformada a gravedad API la cual es una correlación directa con la gravedad específica del fluido como muestra la ecuación 6.

$$^{\circ}API_{fluido} = \frac{141.5}{SG_{fluido@SC}} - 131.5 \quad (6)$$

Es de notar que esta es una propiedad bastante sensible a mediciones directas y todavía más cuando se realiza en crudos pesados como el de la presente investigación. La prueba estándar de densidad para materiales bituminosos está dada por la norma ASTM D70, método del picnómetro. (ASTM International, 2018b)

Diferentes autores han reportado previamente el uso de técnicas cromatográficas para realizar una predicción de la densidad (o °API) de muestras de crudo, haciendo uso de métodos

quimiométricos entre los que se encuentran mínimos cuadrados parciales – PLS (Rodrigues, Silva, Romão, Castro, & Filgueiras, 2018; Vale et al., 2018) y regresión por componentes principales – PCR (Morales-Medina & Guzmán, 2012).

A partir de las curvas de destilación simulada (CDS) y los datos de densidad reportados para los crudos resultantes de acuatermólisis, se plantearon correlaciones considerando distintos puntos de las CDS para predecir la densidad de los crudos que no contaban con el dato experimental. Por medio de regresión lineal múltiple (MLR) se realizaron modelos entre 3 – 6 variables, que posteriormente fueron evaluados utilizando los parámetros estadísticos de coeficiente de determinación R^2 , R^2 ajustado y valor P. El valor promedio de los mejores modelos es el reportado.

2.3.6. Espectroscopía FTIR-ATR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR por sus siglas en inglés) es una técnica analítica ampliamente utilizada que permite obtener información sobre grupos funcionales y la estructura de las moléculas (Ramer & Lendl, 2013). Como se ha reportado en la literatura previamente (Douda, Alvarez, & Bolaños, 2008; Nuñez et al., 2020; A. V. Vakhin, Mukhamatdinov, et al., 2018; A. V. Vakhin, Sitnov, et al., 2018; A. V. Vakhin et al., 2018), en los espectros de IR se pueden identificar picos o bandas de absorción características de algunas estructuras moleculares, y con estas obtener coeficientes espectrales para comparar las muestras de un estudio. En la Tabla 5 se presentan los coeficientes espectrales que fueron usados para comparar las muestras.

Para el presente trabajo se empleó un equipo FTIR Tensor II Bruker con un barrido de 32 scans en el intervalo de longitud de onda 2.5 a 25 μ m, correspondiente a la región de infrarrojo medio

(MIR) del espectro electromagnético. En la Figura 16 se observa el espectro de una de las muestras de crudo del presente estudio, señalando los picos identificados y referidos en la Tabla 4.

Tabla 4. Descripción de los picos encontrados en el espectro IR

Pico	Numero de onda cm^{-1}	Estructura encontrada
1	747	Enlaces aromáticos CH lineales a la molécula
2	812	Enlaces aromáticos CH perpendiculares a la molécula
3	870	Condensación angular de los anillos aromáticos
4	1033	Grupos sulfóxidos
5	1375	Grupo metil CH_3
6	1455	Grupo metileno CH_2CH_3
7	1607	Estructuras aromáticas $\text{C}=\text{C}$
8	1707	Grupos carbonilo en los ácidos
9	2927	Grupos CH_2
10	2957	Grupos CH_3

Figura 16

Espectro de muestra de crudo de estudio

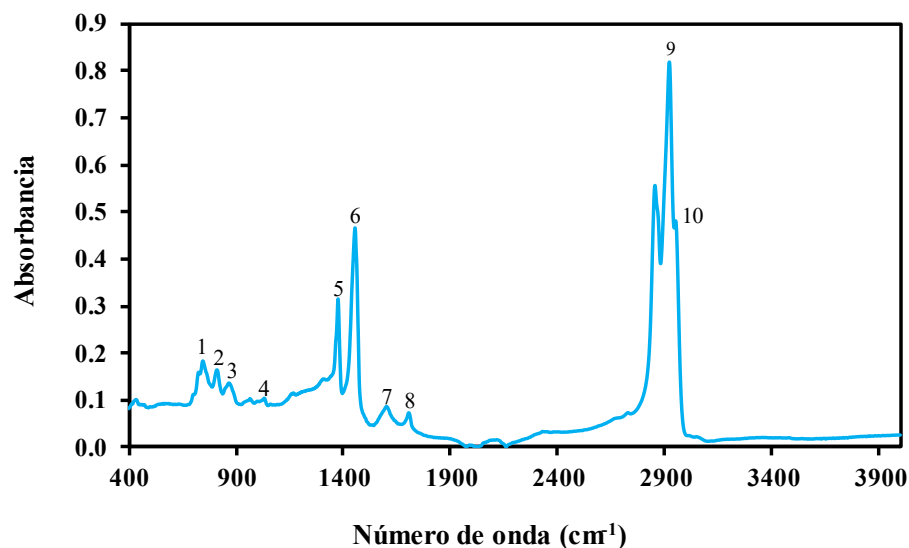


Tabla 5. Resumen coeficientes espectrales

Coeficiente espectral	Correlación
Aromaticidad	$C1 = \frac{I_{1607}}{I_{747}}$
Oxidación	$C2 = \frac{I_{1707}}{I_{1455}}$
Branching	$C3 = \frac{I_{1375}}{I_{1455}}$
Parafinicidad	$C4 = \frac{(I_{747} + I_{1375})}{I_{1607}}$
Sulfuración	$C5 = \frac{I_{1033}}{I_{1455}}$
Grado de Condensación	$C6 = \frac{I_{870}}{(I_{747} + I_{812})}$
Longitud de cadenas alquílicas	$C7 = \frac{I_{2927}}{I_{2957}}$

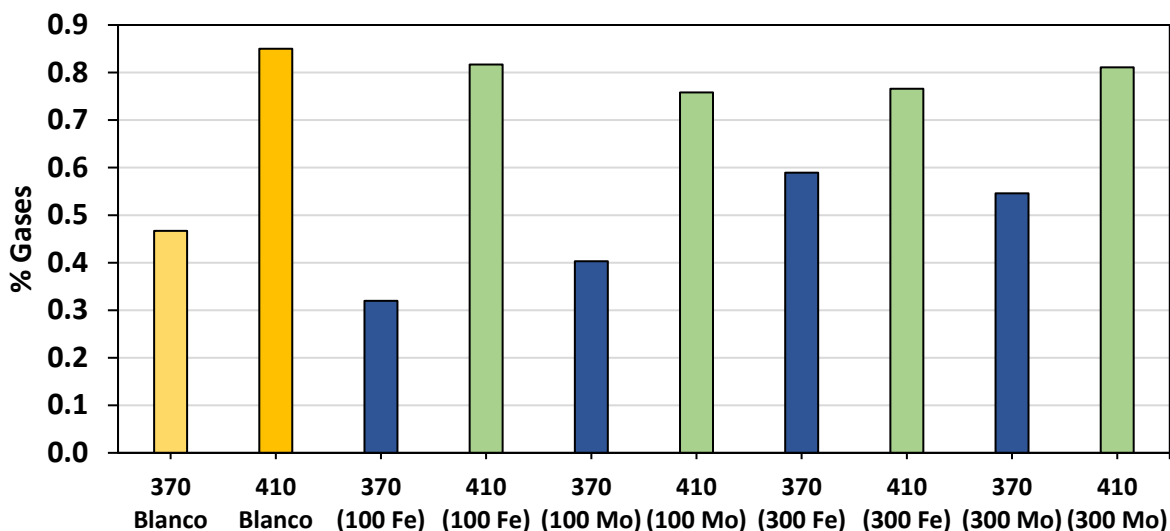
3. Resultados

3.1. Balance de masas y gases

Antes y después de las pruebas de reactividad, fueron medidas mediante balanza electrónica las masas de todos los componentes presentes como son: reactor, balines y crudo. La diferencia de pesos del microrreactor antes y después de cada ensayo experimental, hará referencia entonces a la masa de gas producido que se perdió en la atmosfera cuando se abrió el reactor. Finalmente se estimó el porcentaje de gas respecto a la masa de carga de cada muestra, ver en la figura 17.

Figura 17

Porcentajes de producción de gases de cada corrida por balance de masas.



Los resultados de la figura anterior permiten evidenciar que el rendimiento del producto de los gases para todas las pruebas fue menor al 1% en peso. Lo anterior se puede atribuir a la naturaleza del crudo pesado seleccionado para la presente investigación, y las condiciones de severidad alcanzadas para bajas temperaturas y tiempos de reacción.

Asimismo, se puede observar que existe un incremento en el rendimiento de los gases con el aumento de la temperatura. La principal apreciación que se puede obtener respecto a estos resultados es cómo la producción de gases en las reacciones se ve dominada principalmente por la temperatura por sobre los demás factores; en cada uno de los casos, las corridas a 410°C fueron las que presentaron una mayor producción. De esta manera se puede decir que los estudios realizados permiten corroborar que el rendimiento de los productos depende de las condiciones de operación y la naturaleza de la carga procesada, al considerar que las muestras de crudos mejorados seleccionadas a partir del proceso de acuatermolisis catalítico son diferentes. Por otra parte, se

observa que los catalizadores favorecen una reducción mínima en el rendimiento de los productos gaseosos. Sin embargo, debido a la cantidad de muestra de crudo establecido para cada prueba en el microreactor *batch* es posible se presenten factores técnicos en la pesada para determinar el balance de masa por gravimetría.

3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Como fue descrito en el capítulo anterior, durante las reacciones fueron implementados balines metálicos dentro de los reactores para proveer agitación y homogenización al interior de las muestras; de esta manera, los balines correspondientes a las corridas de acuatermólisis sin catalizador, acuatermólisis catalítica en presencia de naftenato de hierro a una concentración de 300 ppm y acuatermólisis en presencia de naftenato de molibdeno a una concentración de 300 ppm fueron recuperados y analizados. Visualmente se pudo establecer que, en la superficie de los balines, residuos de las muestras post reacción fueron adsorbidos y el color de estos adquirió una tonalidad oscura u opaca como se muestra en la figura 18. Con el fin de analizar los cambios ocurridos en los balines, su superficie fue sometida a análisis elemental por medio de XPS, generando los espectros que se muestran en la figura 19.

Figura 18

Fotos de balines recuperados de corridas de acuatermólisis (a) sin catalizador, (b) con naftenato de hierro a 300 ppm y (c) con naftenato de molibdeno a 300 ppm



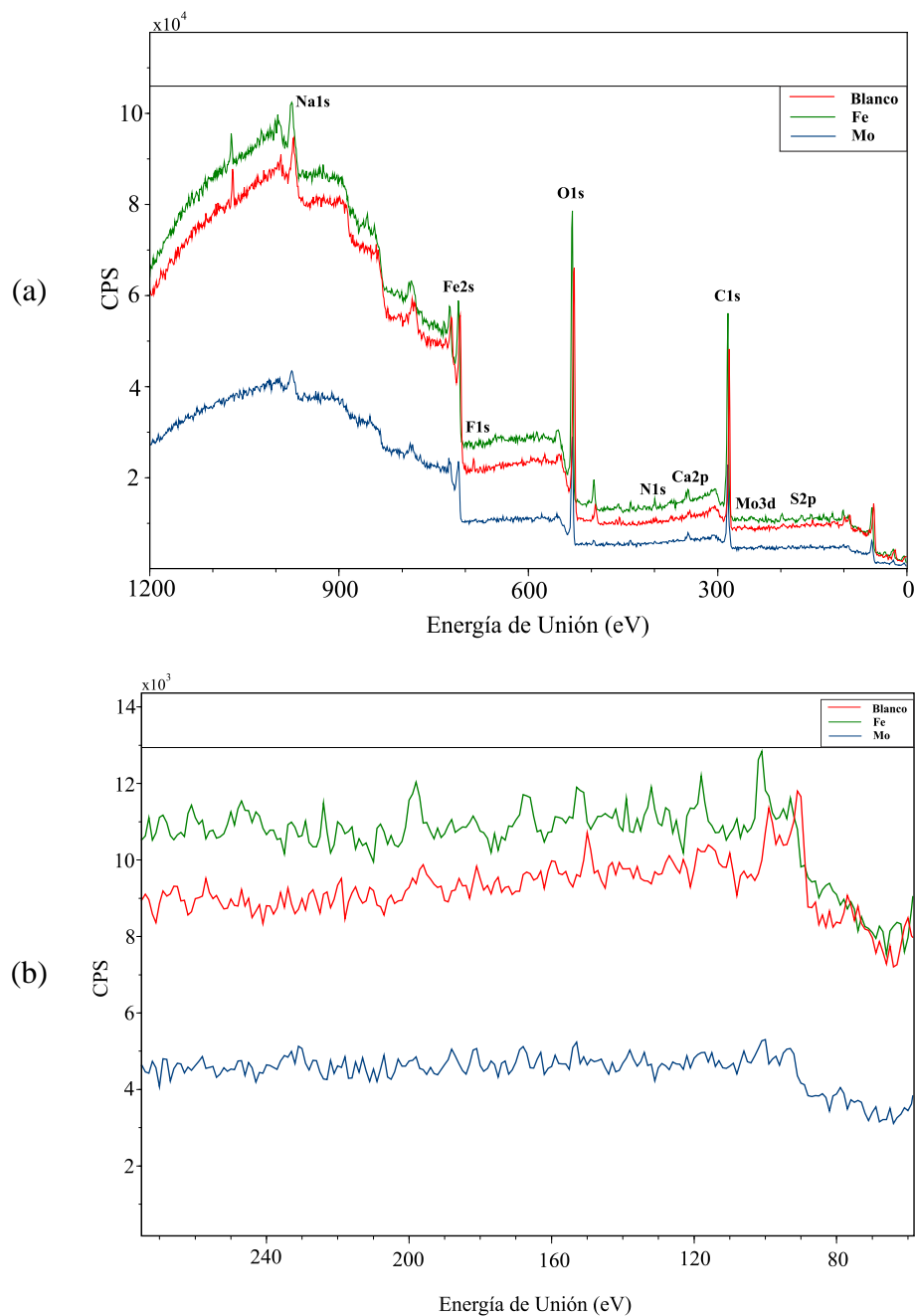
Los espectros adquiridos fueron analizados con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd) utilizando la biblioteca SPECS Prodigy-Acenteno provista con valores R.S.F. (Response Sensitivity Factor) determinados por el fabricante. En el análisis de espectros XPS es necesario implementar modelos de fondo en los que se ajustarán los picos sintéticos, en el presente estudio se empleó una línea base Shirley, una de las más comunes a escoger por los investigadores (Axis, 2006). La escala de energía de enlace (BE) de los espectros se corrigió tomando como referencia el componente C-(C, H) del pico C 1s a 284,8 eV. Los resultados del procesamiento de espectros arrojaron la concentración elemental presente en la superficie de cada balín, esta concentración fue transformada a porcentaje en peso implementando los pesos atómicos de cada elemento. En la tabla 6 se reportan los elementos constituyentes para la capa de cada balín con porcentaje en peso superior al 0.55%.

Tabla 6. *Composición elemental de la superficie de balines recuperados de las reacciones de acuatermolisis.*

Elemento	Blanco			Fe			Mo		
	Átomos [%]	Peso [%]	A/C	Átomos [%]	Peso [%]	A/C	Átomos [%]	Peso [%]	A/C
C	52,67	38,18	1.00	54,33	39,94	1.00	61,00	46,03	1.00
O	37,74	36,47	0.96	35,14	34,45	0.863	31,40	31,59	0.686
Fe	6,32	21,32	0.56	4,84	16,56	0.414	5,07	17,80	0.386
N	0,65	0,55	0.014	1,54	1,32	0.033	0,74	0,65	0.014
Mo							0,29	1,75	0.038
S				0,71	1,39	0.035			

Figura 19

Espectros XPS de balines metálicos recuperados de las reacciones de acuatermolisis.



Nota: Blanco (color rojo), naftenato de hierro (color verde) y naftenato de molibdeno (color azul) a 300 ppm. (a) Intervalo 0 a 1200 eV y (b) Intervalo 60 a 280 eV

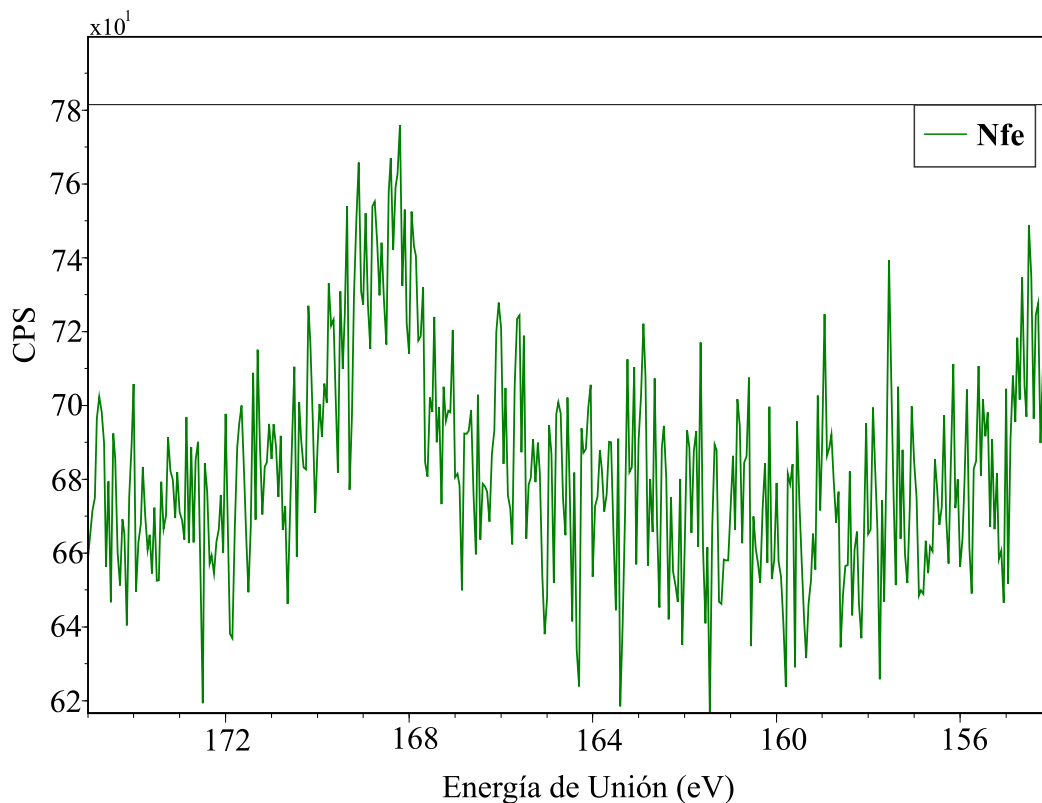
Como se puede apreciar, la composición de cada muestra varía elementalmente, siendo el carbono (C), el oxígeno (O) y el hierro (Fe) los principales elementos presentes. Los resultados permiten evidenciar que un alto contenido de la capa adherida a los balines corresponde a especies del petróleo. El pico del componente C-C se puede establecer alrededor de una energía de enlace de 284,8 eV (Shchukarev & Korolkov, 2004). De la misma manera, La interpretación del pico O_{1s} alrededor de 530 no es sencilla teniendo en cuenta que esta energía de enlace se puede atribuir a óxidos metálicos y enlaces tipo C-O y C=O los cuales se encuentran dentro de un rango muy estrecho. En el espectro XPS de la muestra obtenida en el proceso de acuatermólisis catalítica en presencia de Naftenato de molibdeno (color azul) se observan los picos sobresalientes alrededor de 162 y 169 eV atribuidos a las especies S^{2-} y S^{6+} . Por otra parte, para el caso del molibdeno se observan los picos alrededor de 230 y 233 eV atribuidos a las especies $Mo_{3d5/2}$ y $Mo_{3d3/2}$, respectivamente. Considerando el conjunto de los resultados se puede sugerir que el catalizador disperso formado *in-situ* en condiciones de acuatermólisis en presencia de naftenato de molibdeno se encuentra en forma de MoS_2 . Por otra parte, para el caso de la capa en el balón formada con naftenato de molibdeno no se aprecia un porcentaje en la tabla 6 debido a que la región S_{2s} se superpone fuertemente a Mo_{3d} . Los resultados de caracterización presentan valores consistentes con los resultados reportados por (Du, Li, Liu, Ren, & Duan, 2015).

De la misma manera, para el caso de las pruebas de acuatermólisis en presencia de naftenato de hierro los datos de la figura 19 muestra una señal alrededor de 163.8 eV que puede atribuirse a la especie S^{2-} . Por otra parte, el hierro muestra un pico característico cerca de 710 eV para la especie Fe_{2s} , lo cual se atribuye a la formación del hierro Fe^{2+} . Los resultados muestran consistencia con los trabajos reportados por Knipe et al., 1995; Uhlig et al., 2001 y Matamoros et al., 2018, entre

otros. El principal resultado que se puede establecer a partir de estos datos es cómo a diferencia del blanco y de la prueba con molibdeno, existe presencia de azufre a un 1,39% en peso en el espectro correspondiente a la prueba con hierro. Correlacionando con la literatura, esto es un indicio de la formación del sulfuro metálico, el cual se pudo haber formado en forma de nanopartículas las cuales se adhirieron a la superficie del balín generando su pico respectivo en el espectro. En la figura 20 se muestra el pico correspondiente a azufre (S) en el espectro de la muestra referente a catalizador de hierro.

Figura 20

Espectro XPS de muestra con hierro en rango espectral del azufre.



En la prueba del balín correspondiente al catalizador con molibdeno se establece una concentración de este metal a un 1,75% corroborando claramente la formación y deposición de compuestos catalíticos con los iones metálicos introducidos a través de los precursores.

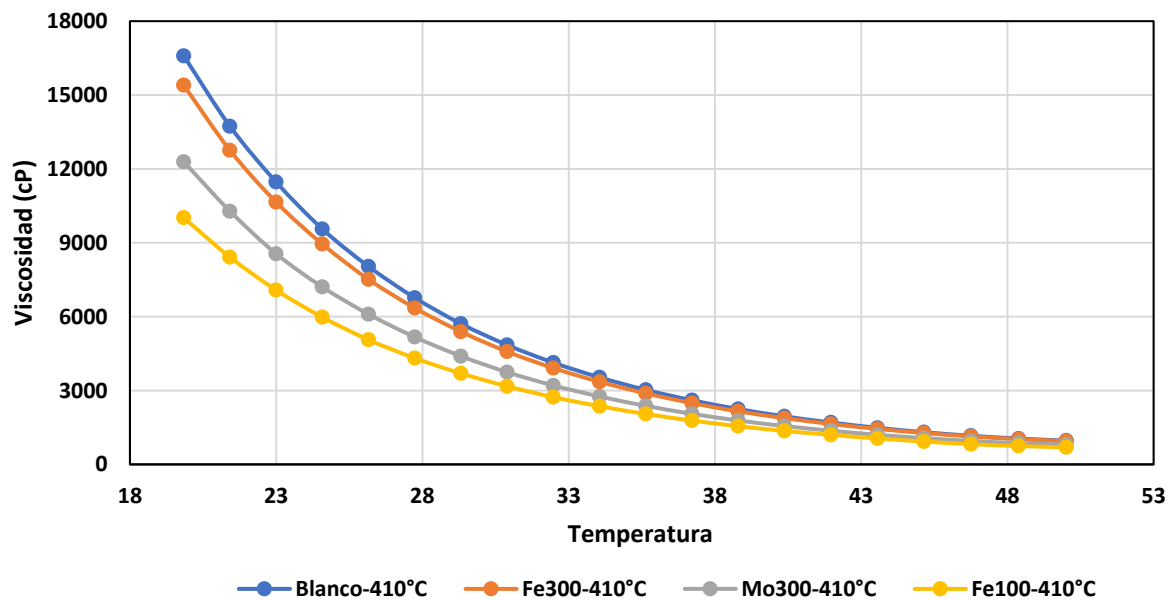
Finalmente, en el balín de la prueba con hierro, también se presenta un porcentaje de molibdeno, debido a que este pico se encuentra en la misma región del espectro que el azufre, y es bastante afectada por el ruido, es posible que este porcentaje también se le atribuya al azufre y, por ende, a la formación de sulfuros metálicos para ambas muestras con catalizador. Aunque las dos sales de naftenato tienden a formar los catalizadores dispersos *in-situ* en condiciones de acuatermólisis, los resultados de la relación at. metal/carbono (A/C) de la tabla 6 permiten corroborar que existe mayor contenido de la especie de hierro en comparación de molibdeno. De acuerdo a la relación de los elementos reportados por la técnica, se puede decir que en condiciones de acuatermólisis catalítica se forman los compuestos sulfuro de hierro y molibdeno *in situ*, sin embargo, la estimación del contenido en la capa de los balines depende de la naturaleza y contenido de las especies de hidrocarburos adheridas y de la concentración del naftenato del metal empleado como precursor.

3.3. Viscosidad

En la figura 21 se presentan las curvas de viscosidad obtenidas a distintas temperaturas. Coincidiendo con lo reportado en la literatura (Ariffin, Yahya, & Husin, 2016; Khan, 1996; Laurencio Alfonso, Gilbert Hernández, & Retirado Mediaceja, 2017; Sami, Ibrahim, & Abdulrazaq, 2017), la viscosidad se reduce significativamente con el aumento de la temperatura. Las mediciones de viscosidad a 35°C y 50°C presentan una reducción alrededor del 80% y 93% respecto a la medición a 20°C para todas las muestras.

Figura 21

Curvas de viscosidad de las muestras resultantes hidrotatamiento a una tasa de deformación de $10s^{-1}$



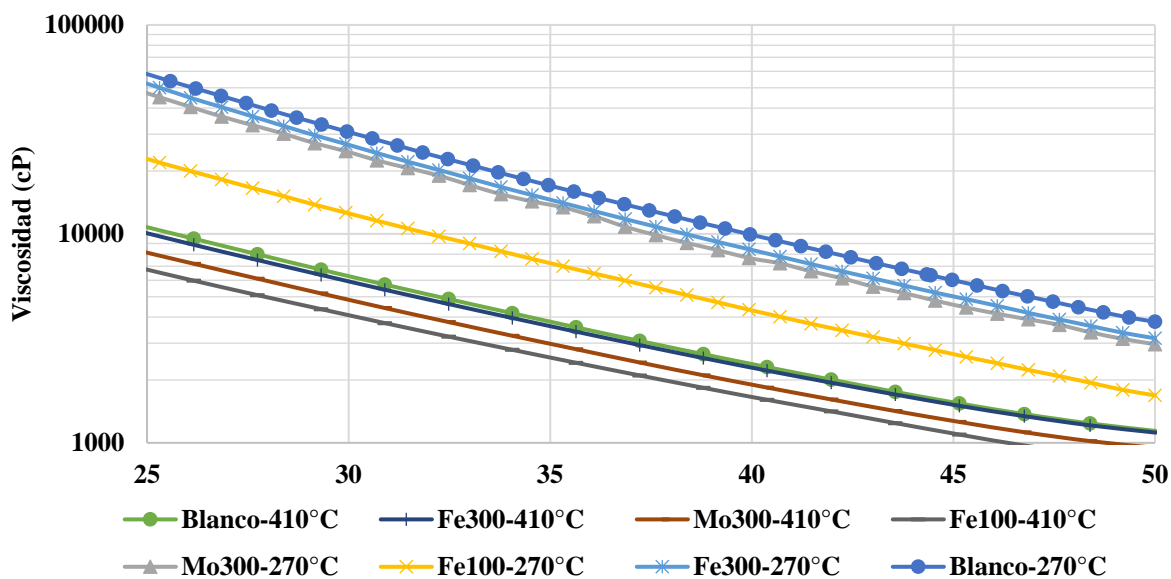
Considerando que el crudo pesado tiene un comportamiento de fluido no newtoniano (pseudoplástico) y la diferencia en la tasa de corte que hay en las mediciones ($1s^{-1}$ para los crudos base y $10s^{-1}$ para los crudos resultantes de hidroconversión), se aplicó un factor de ajuste de +18% para comparar los datos de viscosidad con aquellos de las muestras base. Este valor se determinó después de revisar y modelar mediante la Ley de la potencia (ecuación 4) la información presentada por distintos autores (Khan, 1996; Laurencio Alfonso et al., 2017; Sami et al., 2017) para crudos entre 11-15°API, encontrando que la viscosidad aumentaba alrededor de un 18% al variar la tasa de corte de $10s^{-1}$ a $1s^{-1}$.

Los datos de viscosidad a una tasa de corte de $1s^{-1}$ de las muestras de crudo antes (medición directa) y después (medición ajustada) de ser sometidas al proceso de hidrotatamiento, se

presentan en la figura 22. Las diferencias de viscosidad son significativas a bajas temperaturas, pues las medidas de viscosidad exhiben un comportamiento logarítmico, donde los mayores valores se ubican en las temperaturas inferiores.

Figura 22

Curvas de viscosidad a $1s^{-1}$ de los crudos resultantes de acuatermolisis y después del hidrotratamiento.



En la figura 23 se observa la disminución porcentual que se alcanza con respecto a la resistencia al flujo de tres crudos resultantes de acuatermolisis al ser sometidos al proceso de hidrotratamiento, expresada en términos de viscosidad dinámica. Con el fin de evaluar la aplicabilidad del modelo de Andrade (ecuación 6), ampliamente utilizado en la literatura para predecir viscosidad a distintas temperaturas, se calcularon los coeficientes A, B y el coeficiente de determinación (R^2) de dicho modelo con los datos del crudo utilizado en el presente proyecto. Las tablas 7 y 8, resumen dichos valores para los crudos resultantes de acuatermolisis catalítica y crudos resultantes de

hidrotratamiento respectivamente. Se observa que, a pesar de ser una correlación bastante sencilla, explica la variabilidad de estos datos adecuadamente, al menos en el intervalo 20-50°C (293-323 K), con valores de R^2 superiores al 99.6% en todos los casos.

Tabla 7. *Parámetros ecuación de Andrade – Crudos acuatermolisis catalítica*

Parámetros Andrade	Acuatermolisis 270°C			
	Mo 100 ppm	Fe 300 ppm	Mo 300 ppm	Fe 100 ppm
Crudos				
A (cP)	1.294E-11	3.025E-12	4.091E-12	2.638E-11
B (K)	10603.4	11143.6	11024.1	10254.2
R^2	99.61%	99.79%	99.83%	99.90%

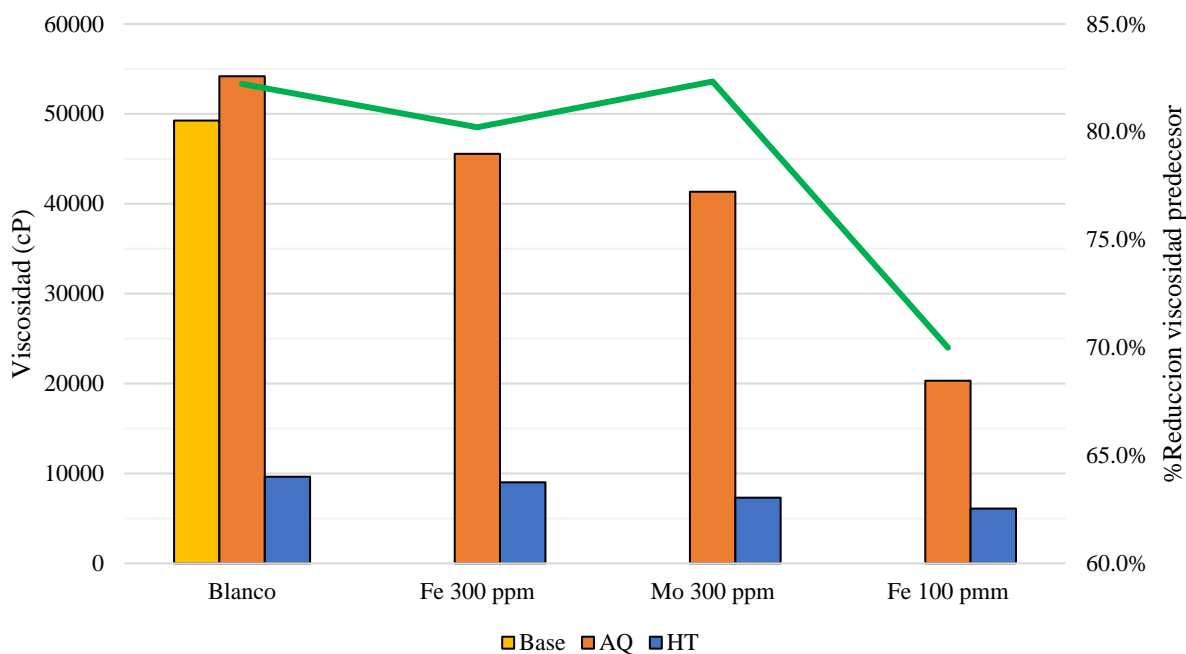
Tabla 8. *Parámetros ecuación de Andrade – Crudos hidrotratamiento*

Parámetros Andrade	Hidrotratamiento 410°C			
	Blanco	Fe 300 ppm	Mo 300 ppm	Fe 100 ppm
Crudo				
A (cP)	6.310E-10	1.106E-09	1.543E-09	2.673E-09
B (K)	9081.2	8893.6	8730.8	8512.4
R^2	99.73%	99.70%	99.69%	99.78%

De acuerdo con los resultados de la figura 22 se puede apreciar que las muestras en hidroconversión presentan valores de viscosidad en el orden creciente Fe100-410 °C < Mo 300-410 °C < Fe300-410 °C < HT 410 °C Blanco. Al comparar los resultados de viscosidad con respecto a las viscosidades provenientes del proceso de acuatermolisis se aprecia una reducción en la viscosidad mayor al 65% en el rango de temperaturas evaluadas respecto al valor reportado para estos crudos *a priori* del proceso de hidroconversión.

Figura 23

Viscosidad, valor y porcentaje de reducción post-hidrotratamiento (410°C) a 26°C



Con base en los resultados obtenidos a 26 °C se obtuvieron reducciones de viscosidad en el orden Fe100-410°C < Fe300-410°C < Blanco-410°C < Mo 300-410°C con valores alrededor de 70, 80, 82 y 82.5 %, respectivamente. Los resultados anteriores, permiten corroborar que las condiciones de severidad de temperatura juegan un papel importante en las reacciones de craqueo térmico. Sin embargo, la presencia de precursores de naftenato metálicos y la formación de catalizadores *in situ* presentan efectos favorables en la reducción de la viscosidad y el mejoramiento de propiedades fisicoquímicos, debido al aprovechamiento del hidrógeno para controlar las reacciones de radicales libres y policondensación. Por otra parte, el efecto de reducción porcentual de viscosidad se acentúa a bajas temperaturas para todas las concentraciones

de catalizadores empleadas, pero la variación de los resultados indica que la presencia de cada catalizador presenta una selectividad diferente. Es importante notar que el Blanco-410°C exhibe una alta reducción de la viscosidad, debido a que era comparado con el Blanco-270°C, correspondiente a acuatermólisis sin catalizador y que presenta el efecto de polimerización ácida (León Naranjo et al., 2019; Nuñez et al., 2020).

En las 2 figuras anteriores se evidencia que el Fe100 logra una mejora significativa en la viscosidad durante la reacción de acuatermólisis catalítica, mientras que en el hidrotratamiento se destaca la acción del molibdeno. Aun cuando la mejora porcentual en viscosidad por hidroconversión del Fe100 es la más baja dentro de las mediciones realizadas, se observa que este continúa presentando la menor viscosidad global, al considerar la reducción acumulada en el proceso de acuatermólisis e hidrotratamiento. A partir de la contribución de los resultados reportados en otras investigaciones se ha logrado esclarecer que el sulfuro de molibdeno presenta un incremento sobre el efecto de la hidroconversión de crudos pesados y su mayor actividad se puede alcanzar a mayores temperaturas en el intervalo comprendido entre 430 y 460 °C (Du et al., 2015; Fixari et al., 1994; Wang et al., 2010). Adicionalmente, los resultados muestran que el sulfuro de molibdeno presenta mejores propiedades de selectividad en condiciones de hidrotratamiento a las condiciones establecidas en comparación al catalizador sulfuro de hierro, siendo resultados consistentes como lo han descrito otros autores (Nares, Schacht-Hernandez, & Ramirez-Garnica, 2007)

3.4. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

En la figura 24 se observan los espectros UV-VIS tomados de las 10 muestras sometidas al proceso de hidrotratamiento. Conforme a la literatura, todas las curvas muestran un comportamiento similar donde se pudo identificar los índices correspondientes a los grupos funcionales de los bencénicos, nafténicos y porfirínicos asociados a los picos presentes en las bandas de absorbancia de 242, 262 y 412 nm respectivamente. En la tabla 9 se muestran los valores correspondientes a cada pico composicional de cada muestra.

Figura 24

Espectro UV-VIS de muestras sometidas a hidrotratamiento

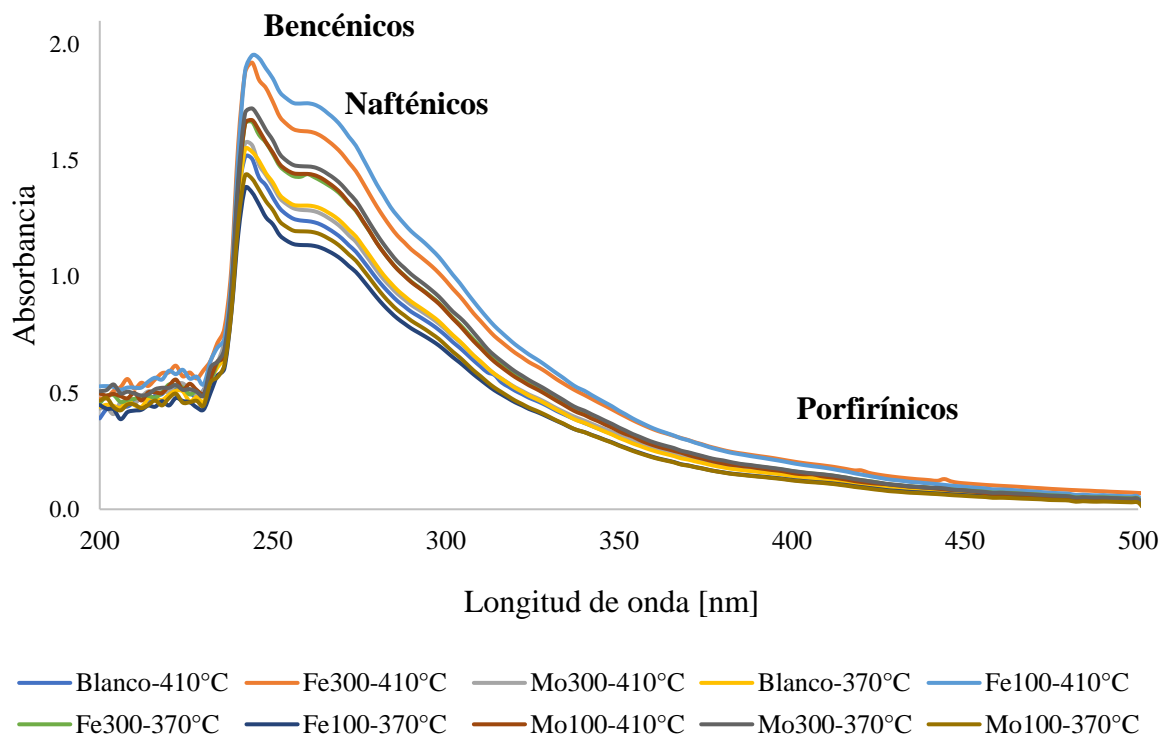
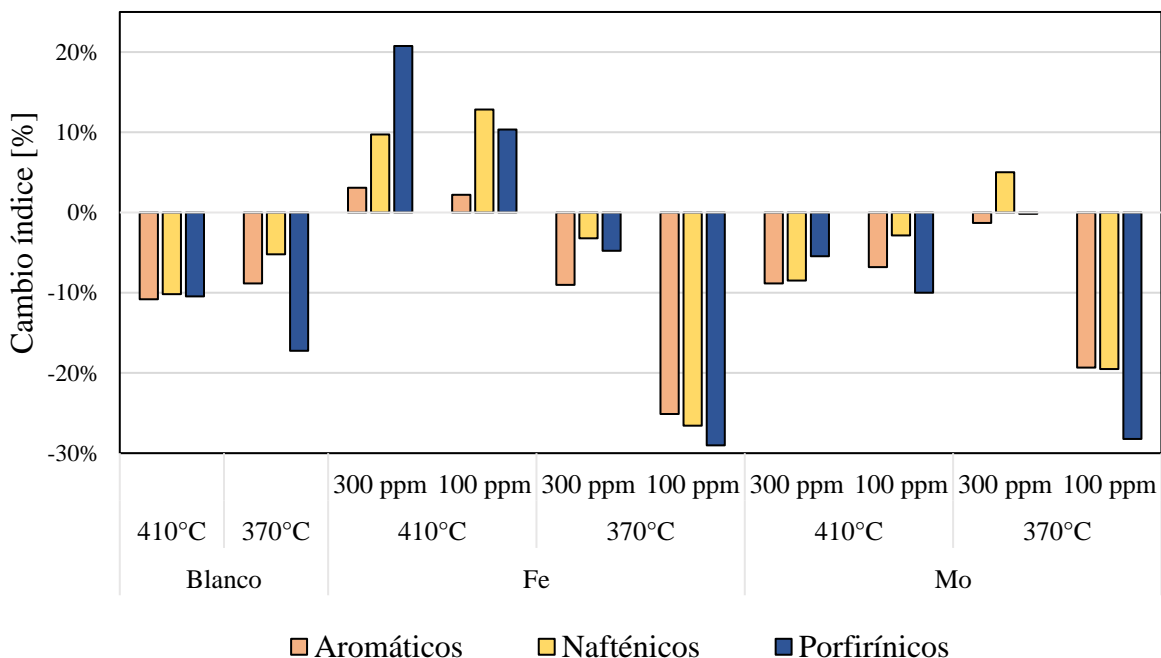


Tabla 9. Valores de absorbancia para los índices composicionales UV-VIS

Catalizador	Temperatura	Concentración	Bencénicos	Nafténicos	Porfirínicos
			242 [nm]	262 [nm]	412 [nm]
Blanco	410°C	0 ppm	1,515	1,234	0,135
	370°C	0 ppm	1,549	1,302	0,125
Fe	410°C	300 ppm	1,878	1,619	0,182
		100 ppm	1,885	1,740	0,172
	370°C	300 ppm	1,658	1,428	0,144
		100 ppm	1,381	1,132	0,111
Mo	410°C	300 ppm	1,573	1,281	0,137
		100 ppm	1,659	1,437	0,136
	370°C	300 ppm	1,704	1,470	0,145
		100 ppm	1,436	1,191	0,108

Se puede apreciar cómo la corrida que muestra el mayor valor de la curva en general es la muestra con hierro a 100 ppm sometida a hidrotreatmento a 410°C, sin embargo, esta misma muestra sometida a hidrotreatmento a 370°C es la curva más baja en el espectro. Conforme a los resultados reportados en las corridas de acuatermolisis (Nuñez et al., 2020) y a los datos previos de viscosidad, es coherente que la muestra que implementó naftenato de hierro a 100 ppm en las reacciones de acuatermolisis fue la más afectada composicionalmente ocasionando que se encuentre de manera consistente en los extremos de los parámetros fisicoquímicos en evaluación.

En general, las corridas muestran valores de componentes bencénicos y nafténicos superiores a las muestras en blanco, por excepción del Fe100-370°C y Mo100-370°C. Para una mejor comprensión de la dinámica en la figura 25 se muestran los porcentajes de cambio de estos índices para cada caso respecto a las muestras predecesoras.

Figura 25*Porcentaje de cambio índices composicionales UV-VIS*

La tendencia en reacciones de hidrotratamiento respecto a los índices para grupos bencénicos, nafténicos y porfirínicos es a la disminución. Esto se puede atribuir a mecanismos reactivos como el rompimiento y apertura de anillos ocasionado por las altas temperaturas y la presencia de catalizadores. Para los casos de Fe300-410°C, Fe100-410°C y Mo300-370°C, se presenta un aumento de los índices composicionales, sin embargo, este aumento es bastante superior en los nafténicos sobre los bencénicos, esto se le puede atribuir a reacciones de hidrogenación producto del hidrógeno presente en las reacciones cambiando la naturaleza de las estructuras tipo benceno a naftenos debido al cambio de enlaces dobles por enlaces simples (Furimsky, 2007).

El índice de porfirínicos, referente a aquellas moléculas orgánicas asociadas a metales como el Vanadio y Níquel presenta una disminución más acentuada en las temperaturas de 370°C respecto a las de 410°C, donde para el caso de Fe100-410°C y Fe300-410°C, este índice aumenta.

En general, los valores de los grupos composicionales por UV-VIS poseen una gran sensibilidad a las reacciones y a sus condiciones generando una dispersión en su estructura química. Por ejemplo, los espectros UV-VIS de los crudos sometidos al proceso de hidrotratamiento a 370 °C presentan menor contenido de especies bencénicas en comparación a los resultados obtenidos a 410 °C. El incremento de las intensidades en el proceso térmico a 242 y 262 nm es debido a las reacciones de descomposición e hidrogenación las cuales tienden a la formación de estructuras aromáticas y nafténicas más simples (Furimsky, 2007). Por otra parte, los resultados no muestran cambios significativos en las estructuras porfirínicas. De acuerdo con los resultados del análisis composicional obtenido con la técnica de espectroscopia UV-VIS, se puede indicar que la composición de las especies presenta concordancia con el orden creciente de viscosidad de las muestras en el orden Fe100-410°C < Mo300-410°C < Fe300-410°C < Blanco-410°C.

Debido a que los espectros son únicos por cada muestra y son referentes de las características fisicoquímicas de las mismas, los datos de cada curva en el rango de 200 a 400 nm fueron implementados en un modelo de análisis por componentes principales (PCA) para la generación de curvas de destilación simulada como se describirá en la siguiente sección.

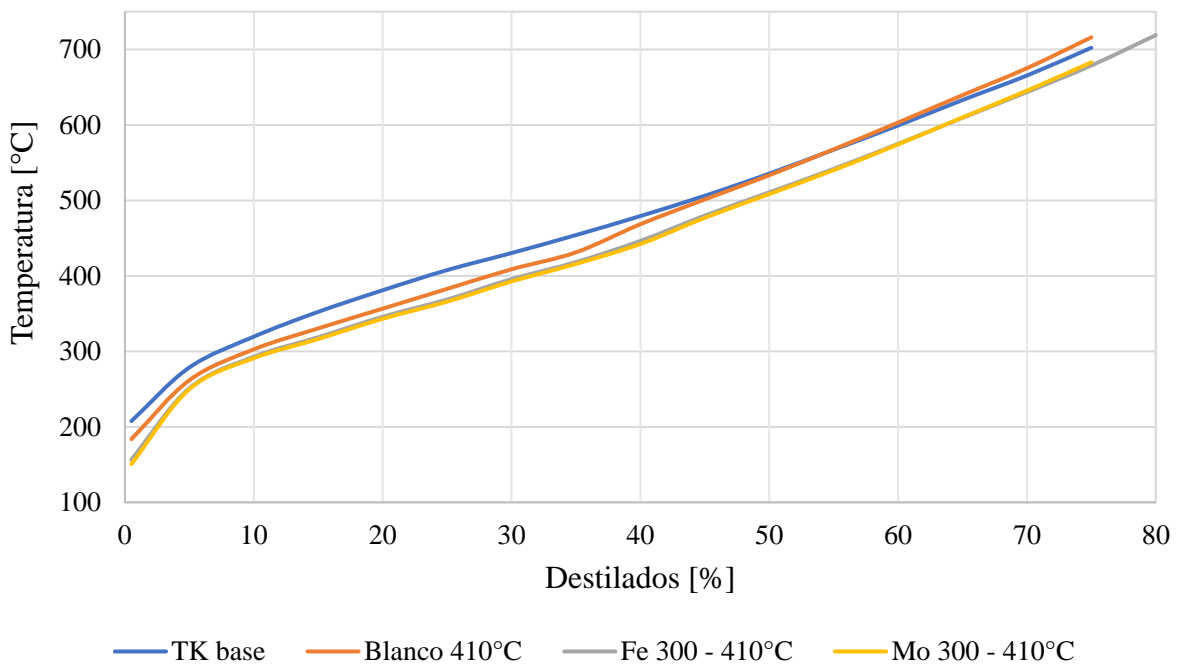
3.5. Curvas destilación simulada

En cuanto a los resultados de curva de destilación simulada, únicamente se lograron tomar experimentalmente las curvas para las muestras sometidas a hidrotratamiento de Blanco-410°C,

Fe300-410°C y Mo300-410°C, las cuales serán comparadas con la curva de destilación experimental del crudo base (Nuñez et al., 2020). En la figura 26 se presentan las curvas de destilación experimentales.

Figura 26

Curvas de destilación simuladas experimentalmente



Un análisis de las curvas de destilación simuladas experimentalmente permite apreciar cómo las muestras sometidas a hidrotratamiento a una temperatura de 410°C que implementaron catalizadores de Fe y Mo a concentraciones de 300 ppm presentan una mayor mejora en su calidad, debido a que destilan un mayor porcentaje del producto a menores temperaturas. Por otro lado, la curva de destilación del crudo con catalizador de molibdeno demuestra obtener mejores resultados

que la curva de destilación del crudo con catalizador de hierro. Los resultados de estas curvas experimentales concuerdan con las pruebas de viscosidad presentadas previamente, reforzando el efecto de los catalizadores implementado en etapas de acuatermolisis sobre el *upgrading* del crudo en reacciones aguas abajo.

Para las muestras restantes que no fueron sometidas a los procedimientos experimentales, las curvas fueron predichas por el modelo de Riazi, una función de densidad de probabilidad que relaciona temperatura (T) con la fracción en peso destilada (x) como muestra la ecuación 6 (Riazi, 2007). El parámetro de T_o hace referencia al punto de ebullición o la primera temperatura a la cual comienza a haber destilación y los parámetros A y B son constantes que se pueden determinar por regresión en las curvas experimentales.

$$\frac{T - T_o}{T_o} = \left[\frac{A}{B} * \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \right]^{\frac{1}{B}} \quad (6)$$

Los parámetros de la ecuación T_o , A y B fueron establecidos mediante el modelo de análisis por componentes principales (PCA) generado en el trabajo de Nuñez et al. (2020) el cual fue alimentado con las curvas de destilación simulada y las curvas UV-VIS de diferentes crudos dentro de los cuales se encuentran las experimentales del presente trabajo para asegurar un ajuste. A continuación, se muestra el modelo con las ecuaciones 7, 8 y 9; las constantes son generadas a partir de los valores de las curvas UV-VIS de cada muestra entre 200 y 400 nm y factores de peso calculados estadísticamente. La figura 27 presenta las curvas de destilación predichas por este método para las muestras sometidas a hidrotratamiento.

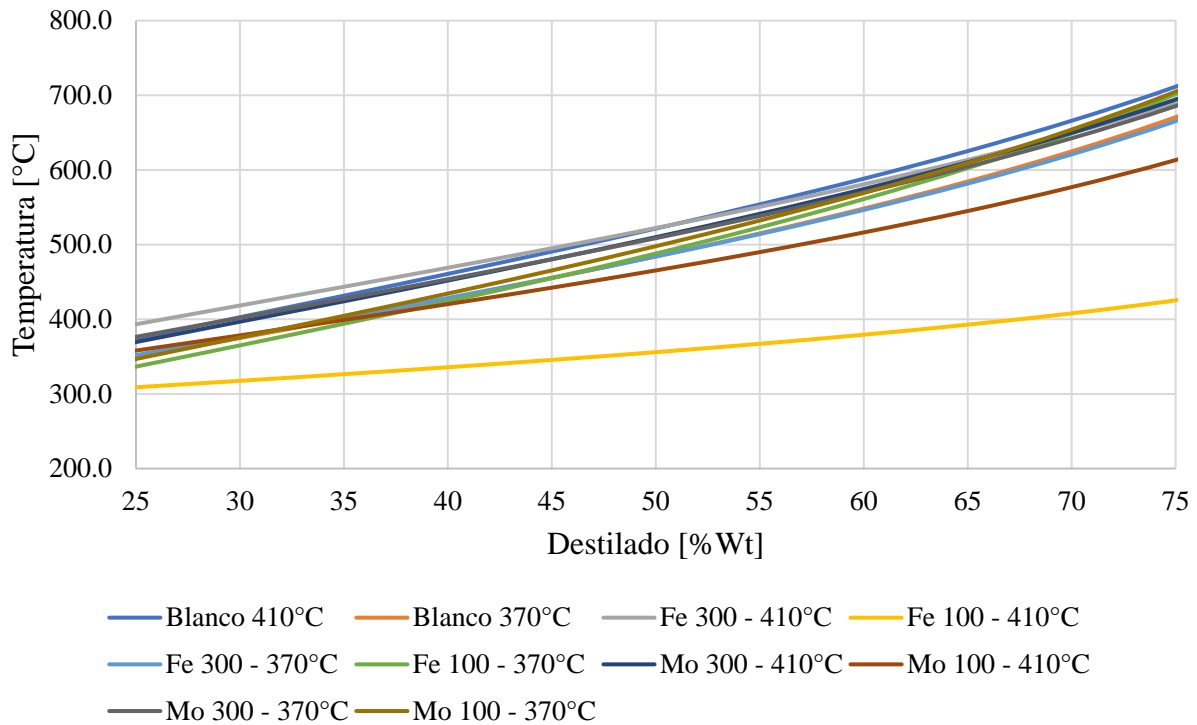
$$\begin{aligned}
 T_o = & 155.217 - 145.955 * C1 - 394.174 * C2 + 311.458 * C3 - 507.069 * C4 \\
 & + 545.496 * C5 + 836.427 * C6 - 606.971 * C7 - 1032.7 * C8 \\
 & - 2092.65 * C9 - 946.716 * C10
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
 A = & 4.89808 + 2.59742 * C1 + 6.8758 * C2 - 4.29829 * C3 + 6.34472 * C4 \\
 & - 13.2091 * C5 - 6.59602 * C6 + 8.30427 * C7 + 45.5663 * C8 \\
 & + 23.5506 * C9 - 1.6977 * C10
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
 B = & 1.65439 + 0.65614 * C1 + 1.62439 * C2 - 1.1882 * C3 + 1.29299 * C4 \\
 & - 2.84768 * C5 + 2.19226 * C6 + 1.93021 * C7 + 20.3668 * C8 \\
 & - 1.16906 * C9 + 12.469 * C10
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Figura 27

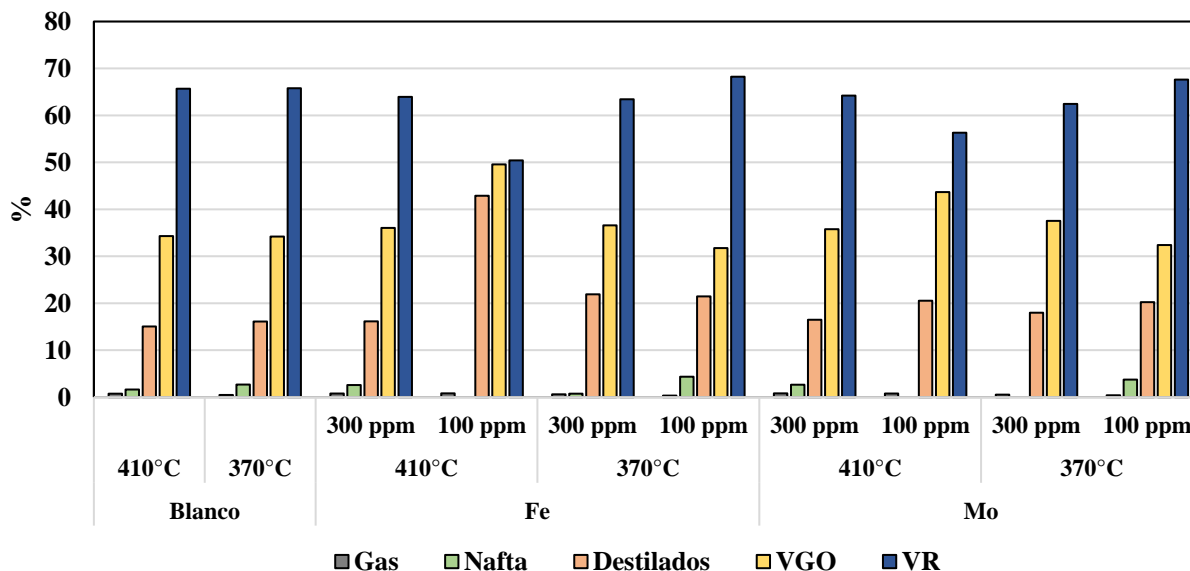
Curvas de destilación predichas con funciones de probabilidad



En la figura se aprecia cómo las mejores curvas de destilación se dan para la muestra de Fe100-410°C y Mo100-410°C, estas curvas se aprecian de alta calidad respecto a las demás y es coherente a los resultados reportados previamente, la cual corrobora que esta concentración genera un efecto óptimo. Para estudiar más a fondo las características de las corridas, se agruparon las fracciones de los crudos por pseudocomponentes a partir de las curvas de destilación simulada para evidenciar cómo varía la proporción de estos. En la figura 28 se muestra la distribución por pseudocomponentes de las muestras sometidas a hidrot ratamiento.

Figura 28

Pseudocomponentes identificados en las curvas de destilación.



Los resultados de la gráfica anterior muestran que los productos más pesados (fondos de vacío, VR) durante el proceso de hidrot ratamiento con hierro disminuyen con el aumento de la temperatura de reacción. Este efecto también se observa en las pruebas de reactividad en presencia de molibdeno. Especialmente, para las concentraciones de 100 ppm de catalizador la fracción VR

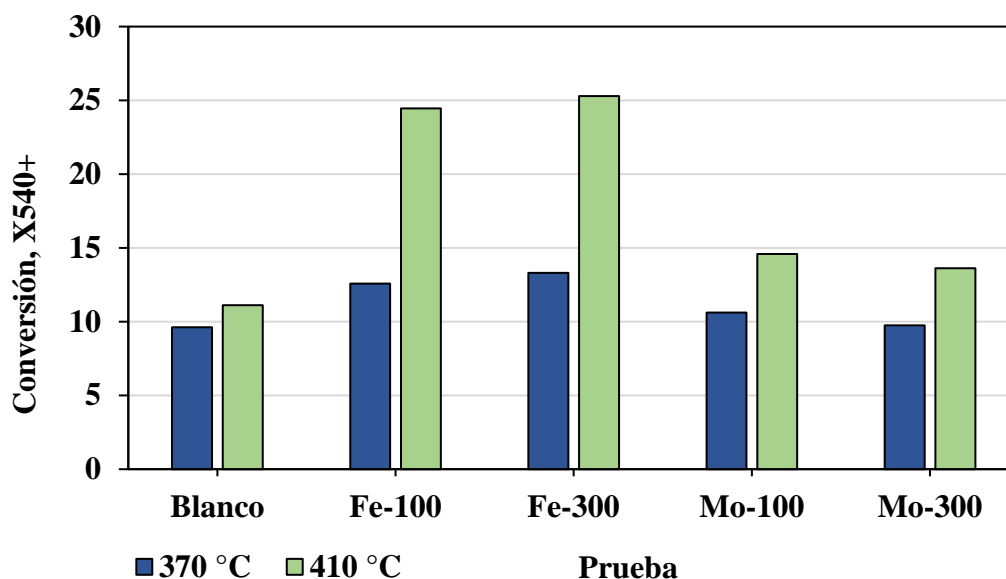
se transforma en mayor proporción hacia gasóleos VGO y gases. Para evaluar la eficiencia del proceso de hidrotratamiento sobre la mejora en la calidad del crudo, se seleccionó el porcentaje de conversión por encima de 540°C como se describe en la ecuación 10.

$$\% \text{Conversión } X_{540+} = \frac{(\% \text{Wt}_{@540^{\circ}\text{C}} \text{ AQ} + \% \text{Wt}_{@540^{\circ}\text{C}} \text{ HT})}{\% \text{Wt}_{@540^{\circ}\text{C}} \text{ AQ}} * 100 \quad (10)$$

La ecuación relaciona el porcentaje que destila la muestra precursora sometida a acuatermolisis sobre una temperatura ($\% \text{Wt}_{@540^{\circ}\text{C}} \text{ AQ}$) con la que destila a la misma temperatura después de haberse visto sometida a hidrotratamiento ($\% \text{Wt}_{@540^{\circ}\text{C}} \text{ HT}$). Para la conversión se consideró la correspondiente a la fracción de fondos de vacío a 540 °C, considerando que en esta fracción se encuentran las especies más reactivas en condiciones térmicas como son las resinas y asfaltenos.

Figura 29

Porcentaje de conversión de las fracciones que destilan a temperaturas +540°C



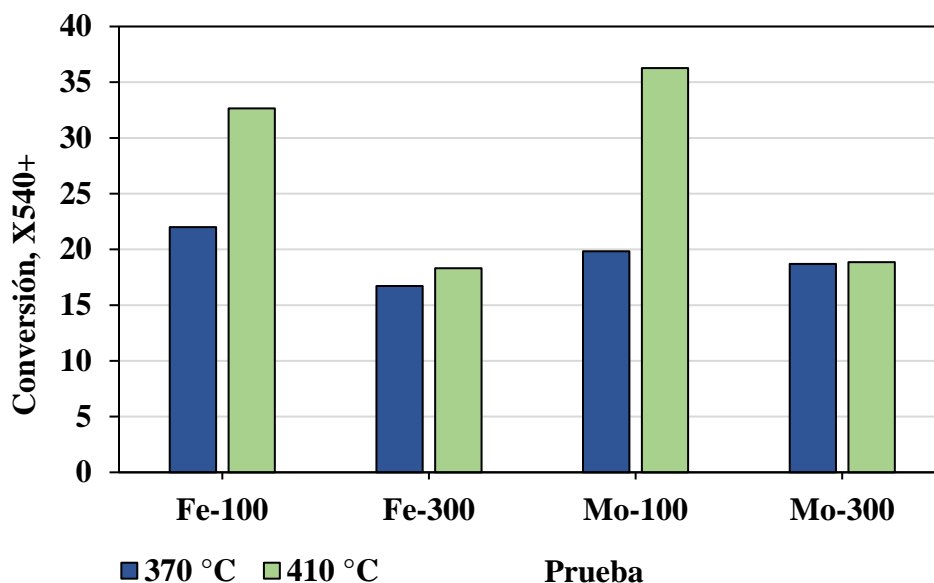
La figura 29 muestra que la conversión hacia fracciones livianas como naftas, destilados y VGO a partir de crudo mejorado por acuatermólisis y sometido en condiciones de reactividad a 370 y 410 °C presenta una diferencia poco significativa, obteniendo una conversión promedio alrededor de 10 %.

Por otra parte, los crudos mejorados obtenidos en acuatermólisis catalítica con hierro a 100 y 300 ppm en condiciones de reactividad a 370 °C presentaron valores de conversión X540+ alrededor de 12,6 y 13,3 %. Mientras, los crudos mejorados con naftenato de molibdeno a concentraciones 100 y 300 ppm no presentaron cambios significativos en la conversión X540+ bajo condiciones similares de reactividad a 370 °C, en comparación con la conversión del crudo blanco. Sin embargo, los resultados permiten observar que el incremento de la temperatura de reactividad a 410 °C aumenta la conversión X540+ para los crudos en presencia de hierro y molibdeno con valores en el intervalo de 24,5-25,3 y 14,6-13,6 %, respectivamente. En la figura 30, se muestra la conversión global de los crudos mejorados obtenidos en condiciones de conversión en comparación con el crudo obtenido en acuatermólisis convencional a 270 °C.

La metodología propuesta en esta investigación permite indicar que el proceso híbrido de acuatermólisis en presencia de naftenato de hierro y molibdeno seguido de una etapa de hidrotratamiento, mejora respecto a la conversión del crudo en acuatermólisis en ausencia de catalizadores. Esto indica que en condiciones de hidrotratamiento a 370 °C es posible obtener conversiones globales en el intervalo de 17 a 22 %. Entre tanto, con el incremento de la temperatura de reactividad a 410 °C es posible alcanzar valores de conversión X540+ en el intervalo de 18 a 36 %, siendo mayor cuando se aplican precursores con 100 ppm de hierro y molibdeno.

Figura 30

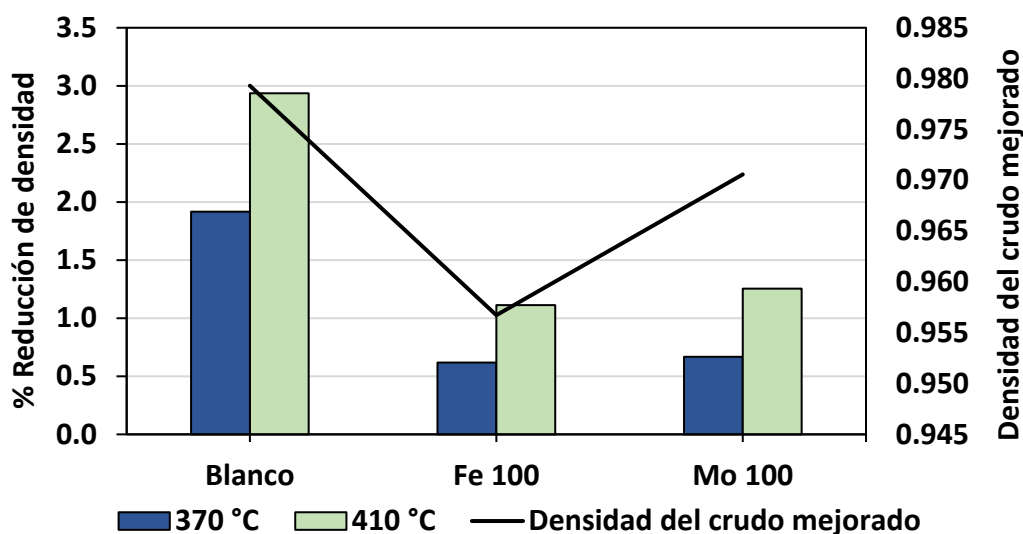
Porcentaje de conversión de las fracciones que destilan a temperaturas +540°C en comparación con el crudo obtenido en condiciones de acuatermólisis convencional a 270°C



3.6. Predicción de densidad

En la figura 31 se muestran los porcentajes de reducción de la densidad de los crudos tratados en condiciones de hidroconversión, usando como punto de referencia la densidad de los crudos mejorados obtenidos en condiciones de acuatermólisis en ausencia de catalizador (Blanco) y en presencia de naftenato de hierro y molibdeno.

Para las pruebas de acuatermólisis se seleccionó un crudo con densidad de 0.981 g/cm³. En la prueba de acuatermólisis en ausencia de catalizador (Blanco) la muestra no presentó cambios significativos en comparación con el crudo base. Sin embargo, para las pruebas de acuatermólisis en presencia de hierro a 100 ppm se obtuvo una menor densidad en el crudo mejorado en comparación con el crudo mejorado en presencia de molibdeno (Nuñez et al., 2020).

Figura 31*Densidades predichas con CDS*

Entre tanto, cuando las muestras fueron sometidas a condiciones de reactividad por hidroconversión a 370 y 410 °C se presentó una mayor reducción de densidad con el incremento de la temperatura. De la misma manera, los resultados muestran que la reducción de densidad para el crudo mejorado en ausencia de catalizador se encuentra en el intervalo entre 1.9 y 2.8 %, aproximadamente. Por otra parte, la densidad en presencia de hierro y molibdeno muestra reducciones entre 0.6 y 1.2 %. La mayor reducción en la densidad en la muestra sin catalizador (o Blanco), corresponde a que su crudo de origen era la muestra sometida a acuatermolisis sin catalizador, y que no experimentó una reducción importante de la densidad con el proceso previo.

3.7. Análisis diseño factorial 2³

El análisis del diseño experimental planteado en el capítulo anterior se centra en 2 variables respuesta, porcentaje de conversión de las fracciones que destilan a temperaturas 540+ °C y

rendimiento de gases obtenido. Lo anterior considerando que son las únicas medidas cuya información se tiene en totalidad para los tratamientos incluidos en el diseño.

El ANOVA realizado de los datos mencionados anteriormente permitió identificar los factores con efectos significativos sobre las variables respuesta. Se analizaron los efectos principales, así como los posibles efectos de interacción doble de los factores Temperatura (TEMP), Catalizador (CAT) y Concentración (CONC). El tamaño del efecto de los factores y sus interacciones se cuantificó mediante los parámetros estadísticos coeficiente eta cuadrado (η^2), valor p y estadístico F. Los efectos considerados no significativos tras un primer ANOVA son excluidos en una ronda siguiente con el fin de esclarecer el efecto de los factores.

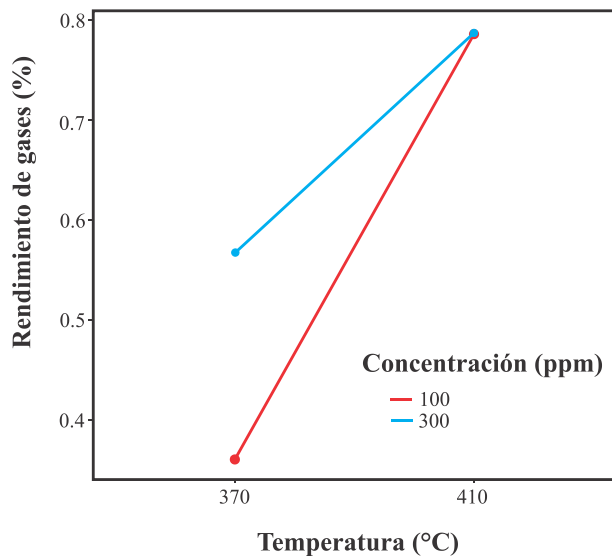
3.7.1. Rendimiento de gases

Los resultados de la figura 32 muestran que la concentración del catalizador presenta un efecto significativo para las pruebas realizadas a 370 °C. Sin embargo, se observa una interacción importante entre la concentración de catalizador y temperatura del proceso a 410 °C, destacando que bajo estas condiciones no se presentan diferencias significativas con respecto al rendimiento de gases obtenidos al variar la concentración utilizada.

Los efectos principales se ilustran en la figura 33, esto en conjunto con los resultados del ANOVA permiten indicar que la temperatura es el factor que tiene un mayor efecto en esta medición. Los resultados anteriores pueden asociarse a que el Hidrotratamiento en altas condiciones de severidad está gobernado por las reacciones de radicales libres. Aunque no se aprecia un aporte del tipo de catalizador implementado en la formación de los gases, esto se puede atribuir al tamaño de los micro reactores, la cantidad de muestra usada en los ensayos y su respectivo balance obtenido por gravimetría.

Figura 32

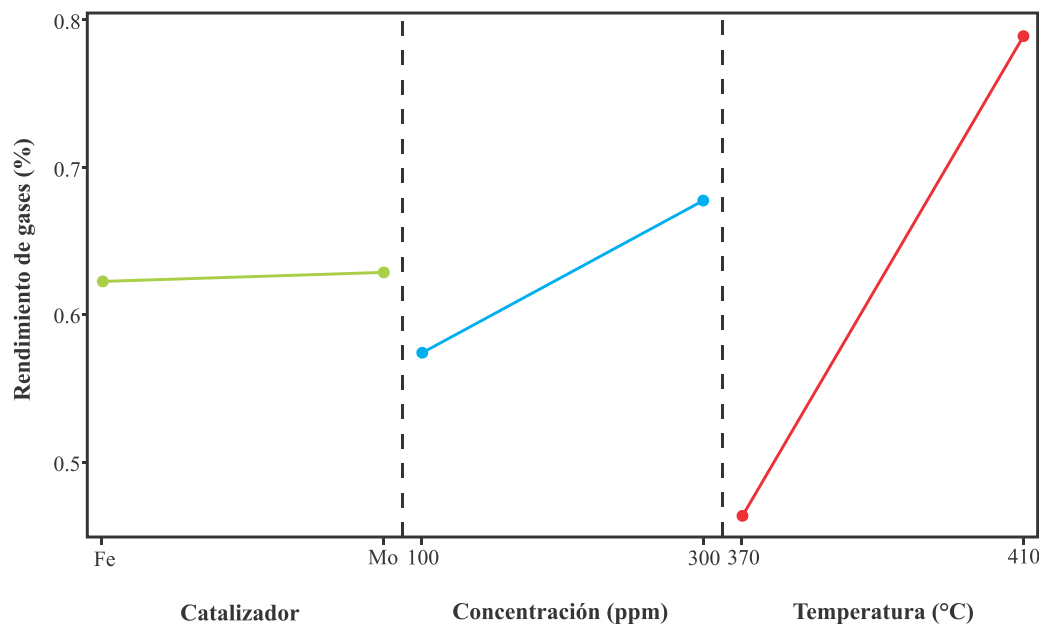
Efecto de interacción doble y ANOVA para rendimiento de gases



ANOVA			
Factor	η^2	Valor p	F
CAT	0.012	0.861	0.036
CONC	0.752	0.057	9.1
TEMP*CONC	0.899	0.058	8.9
TEMP	0.967	0.003	88.9

Figura 33

Efectos principales de los factores en rendimiento de gases



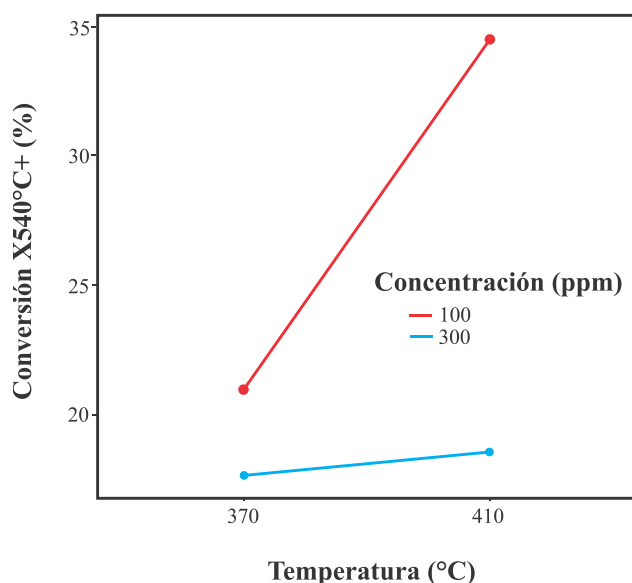
3.7.2. Conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a Blanco AQ)

Se observa en la figura 34 una interacción entre la temperatura del proceso y la concentración de catalizador, en tanto que sus líneas no son paralelas. Las muestras con una alta concentración de catalizador presentan un bajo porcentaje de conversión de la fracción 540°C+ tras el proceso híbrido de acuatermolisis catalítica-hidrotratamiento. Se aprecia que altas concentraciones de catalizador no se traducen en una mejora en la conversión del crudo, considerando que las sales de naftenato tienden a participar en reacciones de condensación.

Los efectos principales se ilustran en la figura 35, lo que en conjunto con los resultados del ANOVA permiten indicar que el tipo de catalizador implementado no es significativo en la conversión de la fracción 540°C+ del proceso global y que la temperatura es el factor que tiene un mayor efecto en esta medición.

Figura 34

Efecto de interacción doble y ANOVA para conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a Blanco AQ)

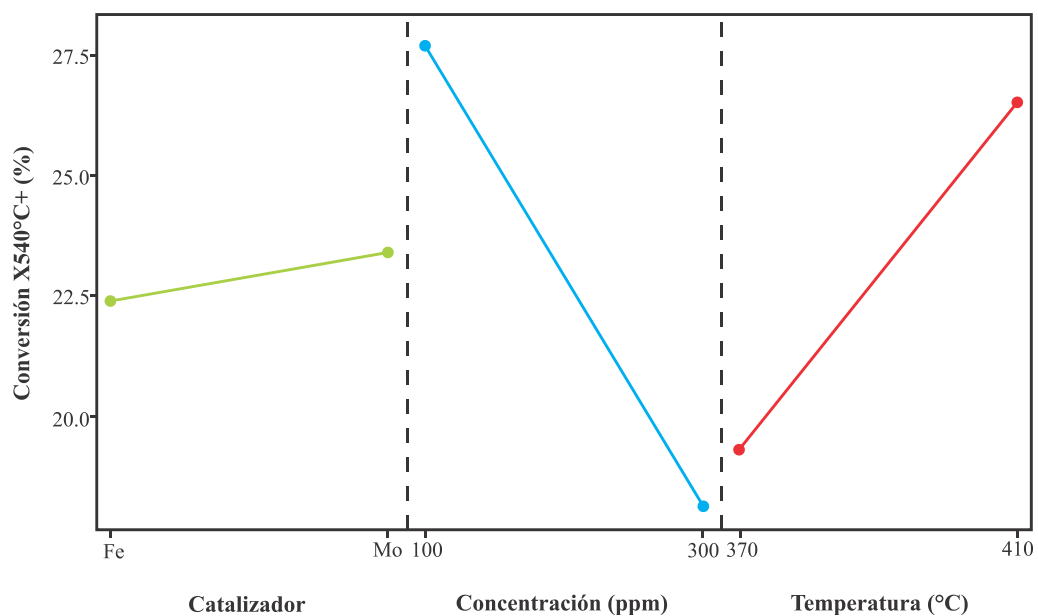


ANOVA			
Factor	η^2	Valor p	F
CAT	0.181	0.476	0.661
TEMP*CONC	0.899	0.014	26.7
TEMP	0.92	0.01	34.7
CONC	0.953	0.004	60.7

En forma general, los valores estadísticos de valor p en el análisis de varianza muestran que existe una relación estadísticamente significativa para las variables de temperatura y concentración con un nivel de confianza del 95.0%.

Figura 35

Efectos principales de los factores en conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a Blanco AQ)

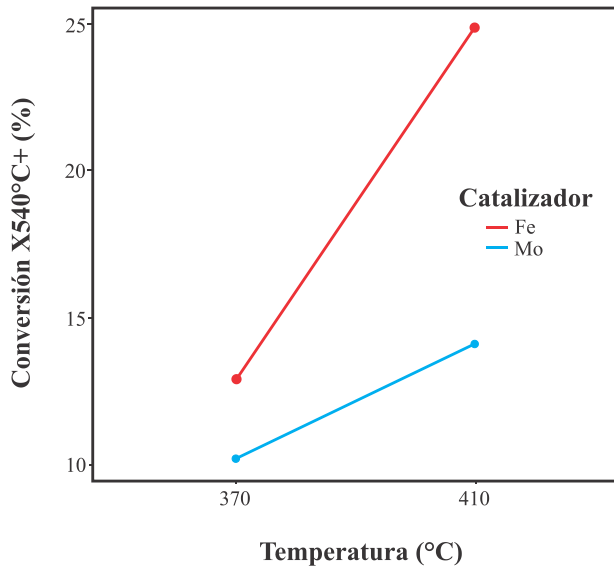


3.7.3. Conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a predecesor del HT)

Se observa en la figura 36 una leve interacción entre la temperatura del proceso y el tipo de catalizador implementado, en tanto que sus líneas tienen pendientes distintas. Las muestras con catalizador de hierro exhiben un mayor porcentaje de conversión de la fracción X540°C+ en el proceso de hidrotreatmento en comparación con aquellas que implementan molibdeno.

Figura 36

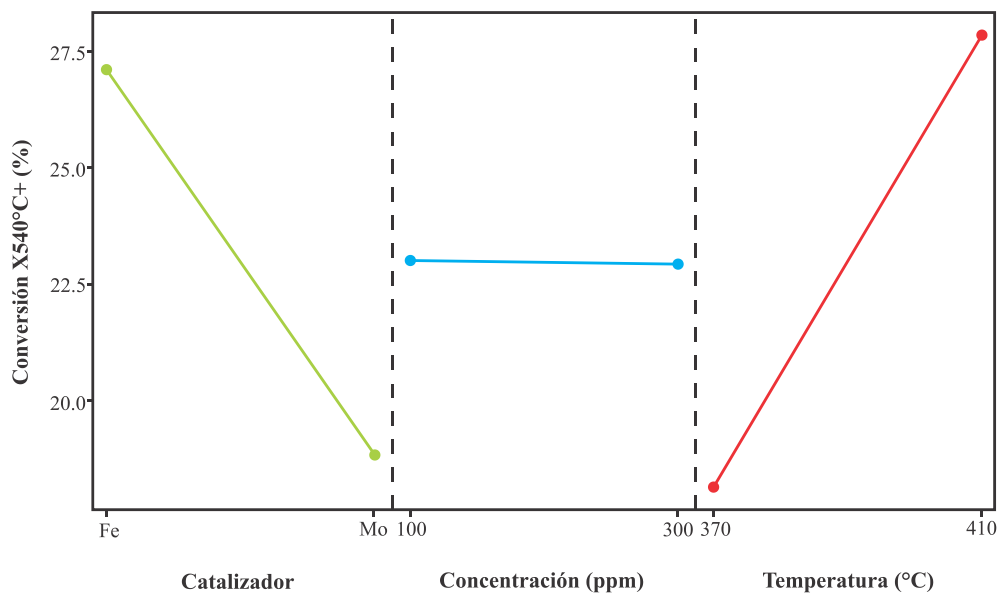
Efecto de interacción doble y ANOVA para conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a predecesor del HT)



ANOVA			
Factor	η^2	Valor p	F
CONC	0.006	0.9	0.006
TEMP*CAT	0.956	0.004	65.9
CAT	0.984	0.00084	188
TEMP	0.989	0.00052	258

Figura 37

Efectos principales de los factores en conversión de fracciones 540°C+ (Respecto a predecesor del HT)



De acuerdo con los resultados del valor p y la tendencia de los efectos principales mostrada en la figura 37, se puede indicar que la concentración del catalizador no muestra un efecto significativo en el proceso de hidrotratamiento post acuatermolisis catalítica.

A partir de los resultados, se puede decir que los catalizadores presentan mecanismos de reacción diferentes y por tanto tienen una selectividad particular. Así mismo, los resultados de conversión con respecto a los crudos predecesores, permite corroborar que el hidrotratamiento está gobernado por reacciones térmicas al aumentar la condición de severidad.

3.8. FTIR ATR

En esta sección se muestran los resultados de caracterización de los crudos mejorados a partir de parámetros moleculares promedio o coeficientes determinados con la técnica de espectroscopia de infrarrojo, con la finalidad de estimar los posibles cambios estructurales en la composición química bajo diferentes condiciones de severidad.

3.8.1. Aromaticidad

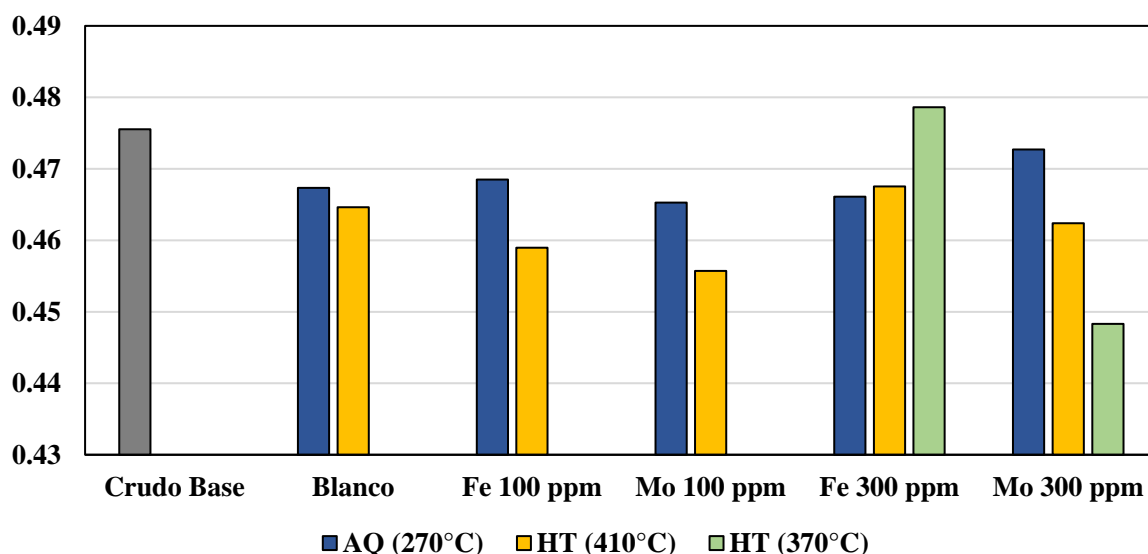
Este coeficiente mide la cantidad de estructuras aromáticas presentes en los hidrocarburos y puede verse aumentado a causa de la destrucción de sustituyentes alifáticos y/o condensación de anillos aromáticos. Su disminución puede asociarse con reacciones de rompimiento de enlaces dobles de carbono ($C=C$).

Su valor no se asocia directamente con una propiedad observable del crudo, en cuanto a que, al comparar la viscosidad de dos muestras de crudo, el primero puede presentar menor cantidad de aromáticos pero un valor más alto de viscosidad que el segundo. Esto puede atribuirse a que las estructuras bencénicas del segundo son de mayor complejidad.

Al comparar los coeficientes de aromaticidad de los crudos resultantes del proceso de hidrotratamiento (HT) con respecto a los crudos de acuatermolisis (AQ) se encontró lo siguiente:

Figura 38

Coefficiente espectral de aromaticidad para diferentes pruebas



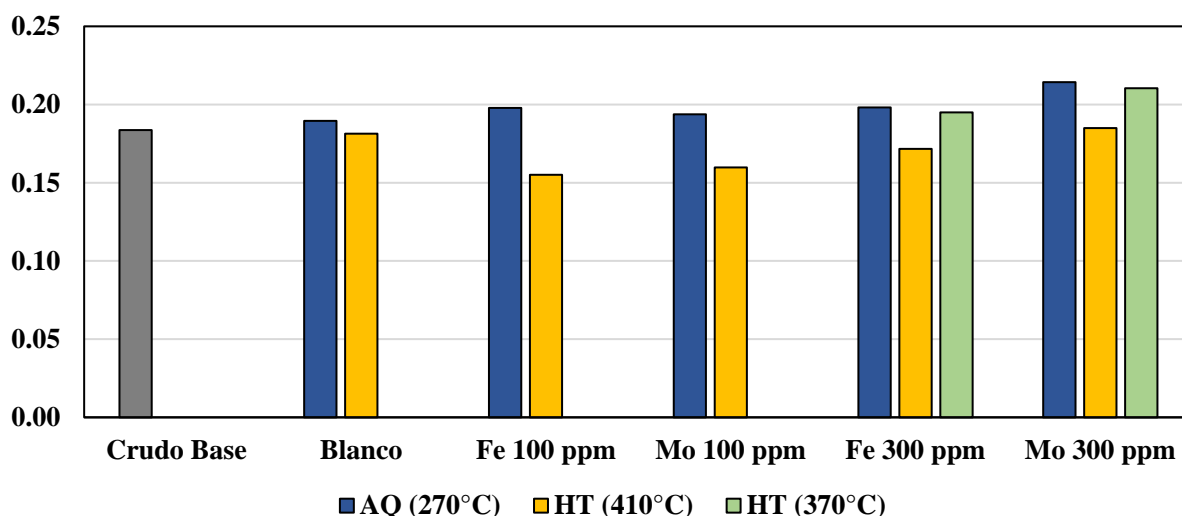
El coeficiente del blanco (crudo en ausencia de catalizador) resultante de HT (410°C) es menor que el blanco de AQ, de igual manera, los coeficientes de los crudos con una concentración de 100 ppm de catalizador disminuyeron. Esto puede atribuirse a las reacciones de descarboxilación, rompimiento de puentes alquílicos entre anillos aromáticos y la disminución de los enlaces C=C de las estructuras aromáticas, el cual se ve favorecido en las reacciones con presencia de hidrogeno y catalizadores dispersos. Por otra parte, el coeficiente del crudo Fe300 ppm aumenta 2.68% a 370°C y 0.31% a 410°C, lo que se puede interpretar como si el catalizador de hierro a esta concentración perdiera actividad permitiendo la condensación de anillos aromáticos.

3.8.2. Oxidación

Este parámetro se asocia a la presencia de oxígeno y aromáticos desprendidos después del rompimiento de las resinas y asfaltenos. También es proporcional al contenido de grupos carbonilos (C=O) y carboxilos provenientes principalmente de ácidos. La figura 39, muestra la distribución de coeficientes de oxidación obtenidos en las pruebas de hidroconversión.

Figura 39

Coefficiente espectral de oxidación para diferentes pruebas



Los resultados muestran que los coeficientes de oxidación de los crudos mejorados en presencia de catalizadores disminuyen en comparación con los crudos obtenidos en condiciones de acuatermólisis. Lo anterior puede deberse a la reducción del contenido de heteroátomos de oxígeno y su transformación hacia dióxido de carbono CO_2 y monóxido de carbono CO . Para los crudos mejorados con 300 ppm de catalizador, se observa una mayor reducción del coeficiente en el hidrotratamiento realizado a 410°C que en el de 370°C . Lo anterior puede ser debido al aumento de la temperatura y la presencia de catalizador, y a su efecto para compensar las mínimas energías

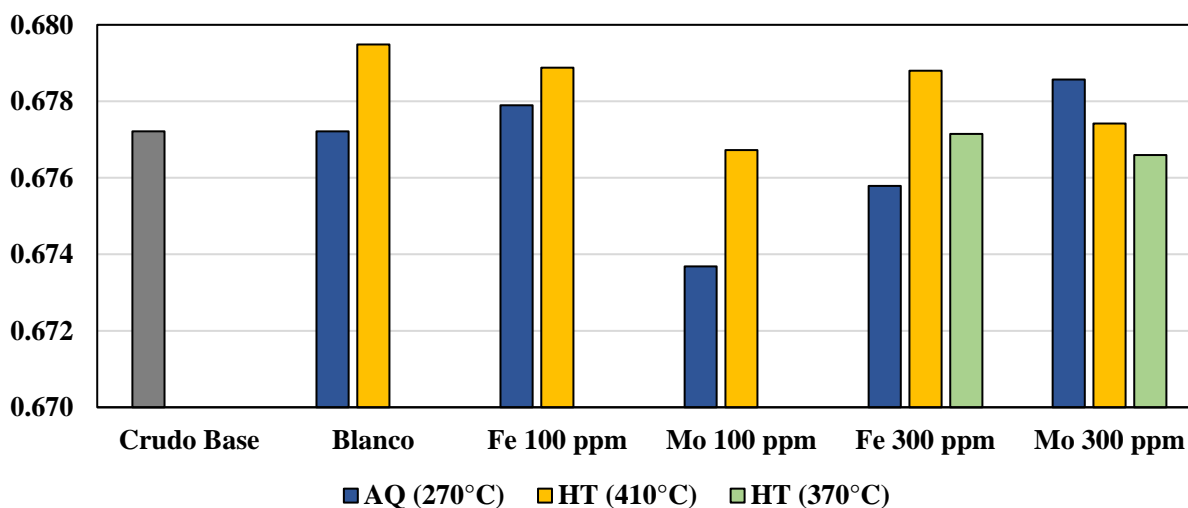
necesarias para romper los enlaces C-O en comparación a la energía de enlaces tipo C-C y C=C. Adicionalmente, la disminución del valor de los coeficientes puede atribuirse a reacciones de reducción del grupo carboxilo y carbonilo.

3.8.3. Ramificación

Este coeficiente se emplea para cuantificar que tan ramificados son los compuestos alifáticos después del fraccionamiento de otras estructuras de mayor complejidad y peso molecular. En presencia de un catalizador, los donadores de H favorecen las reacciones de hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados (alquenos, alquinos, nitrilos cetonas, amidas, aldehídos) incrementando los hidrocarburos saturados. Asimismo, la adición de radicales de hidrogeno disminuye la formación de carbonos terciarios en las cadenas alquílicas. La figura 40 presenta los coeficientes de ramificación de los crudos antes y después del hidrotratamiento en presencia y ausencia de catalizador.

Figura 40

Coefficiente espectral de ramificación para diferentes pruebas



Se observa que dicho coeficiente se incrementa posterior al proceso de hidrotratamiento en todas las muestras consideradas, a excepción del Mo300. En el Blanco-410°C se presenta un aumento del 0.34%; las muestras con catalizador de hierro Fe100-410°C, Fe300-400°C y Fe300-370°C, exhiben un aumento de 0.15%, 0.45% y 0.20% respectivamente; en el caso del Mo100-410°C el aumento es de 0.48%. Lo anterior se puede asignar al aumento en la cantidad de radicales libres en el proceso de hidrotratamiento y a las reacciones de hidrogenación de estructuras insaturadas, lo cual favorece la formación de estructuras ramificadas lo que termina por incrementar el coeficiente de ramificación. Respecto a las muestras de Mo300-370°C y Mo300-410°C, el coeficiente disminuye 0.29% y 0.17% respectivamente, posterior al proceso de hidrotratamiento. Es posible que en este caso la concentración del catalizador haya inhibido el desarrollo de ramificaciones con los radicales libres. El contenido especies ramificadas aumenta con el incremento de la temperatura, lo cual indica que los procesos térmicos están gobernados por las reacciones de radicales libres.

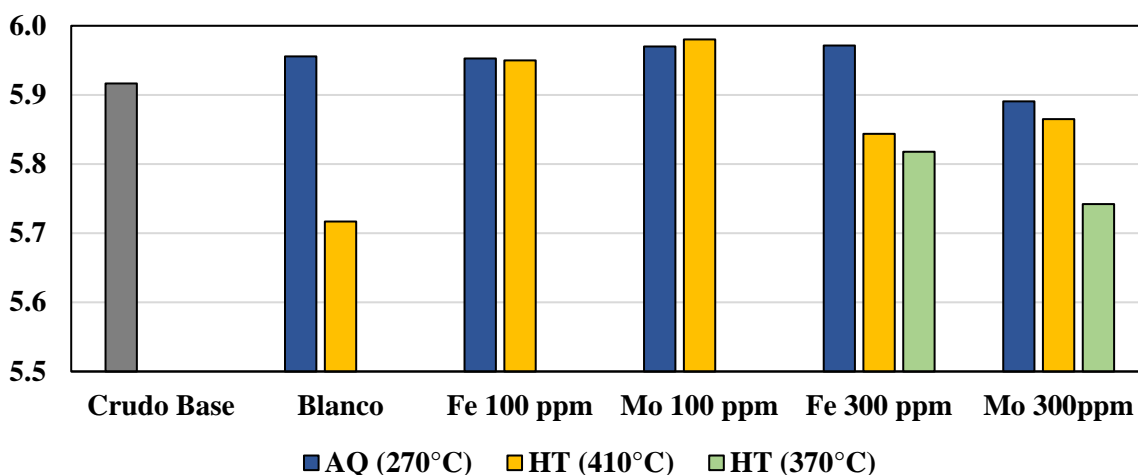
3.8.4. Parafinicidad

Las parafinas se generan a partir de los componentes polares de las resinas, este parámetro cuantifica a las estructuras alifáticas presentes en el crudo y es directamente proporcional a la estructura y longitud de las cadenas alquílicas. A continuación, se presentan los coeficientes de parafinicidad de las muestras evaluadas. Con respecto a la figura 41 se aprecia que las muestras con 300 ppm de catalizador tanto de hierro como de molibdeno, a su vez que el Blanco-410°C presentan una disminución en el coeficiente de parafinicidad, siendo este último quien presenta la mayor reducción con un valor de 4.01%, seguido del Fe300-370°C y el Mo300-370°C, con valores de 2.57% y 2.52%, respectivamente. La disminución de dichos coeficientes se podría asociar a la

condensación de anillos aromáticos, la cual puede favorecerse al aumentar la concentración de los catalizadores.

Figura 41

Coefficiente espectral de parafinicidad para diferentes pruebas



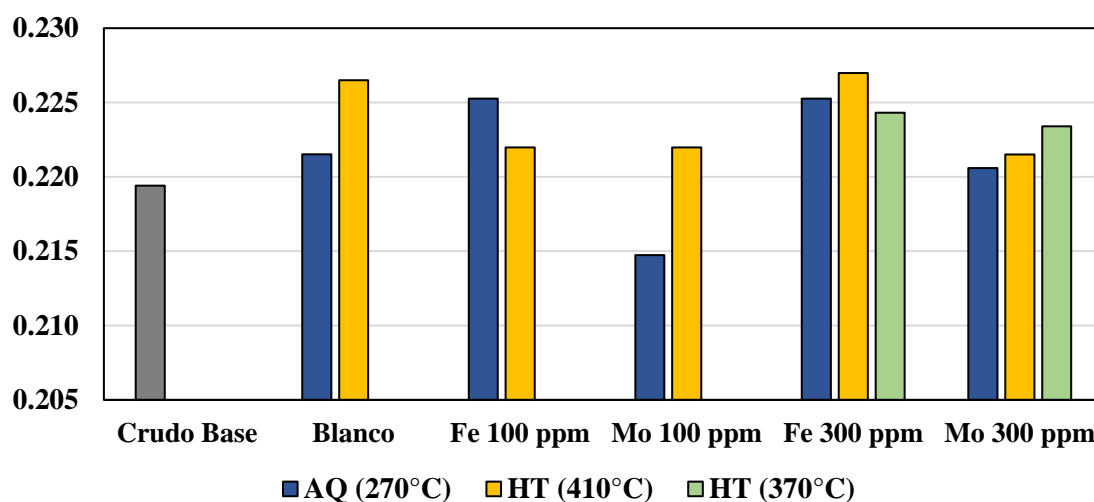
Por otra parte, la disminución del parámetro está asociado al rompimiento o escisión del enlace en carbonos α y β presentes en las cadenas alquílicas para dar lugar a la formación de especies con mayor contenido de carbonos aromáticos. Las parafinas están asociadas a los anillos de los hidrocarburos aromáticos, de modo que se espera que el parámetro de parafinicidad sea inversamente proporcional al coeficiente de aromaticidad. En la figura 38 se puede notar que para las muestras Fe300-370°C y Fe300-410°C, el coeficiente de aromaticidad aumenta posterior al hidrotratamiento, además en la figura 41 se observa que para dichas muestras el coeficiente de parafinicidad disminuye posterior al HT, lo anterior puede deberse a que el Fe 300 favoreció la condensación de anillos aromáticos evitando así el rompimiento de los enlaces C=C.

3.8.5. Sulfuración

Este parámetro determina la cantidad de sulfóxidos que encuentran en el crudo. El contenido de sulfóxidos disminuye posterior a un tratamiento termocatalítico del crudo, en donde estos se reducen en sulfuros, los cuales actúan como catalizador *in situ* de reacciones que mejoran la calidad del crudo. Es por esto por lo que este coeficiente es indispensable para el presente proyecto de investigación. La figura 42 presenta los coeficientes de sulfuración de las muestras evaluadas.

Figura 42

Coefficiente espectral de sulfuración para diferentes pruebas



Comparando los valores del coeficiente de sulfuración de los crudos provenientes de hidrotratamiento con respecto a los crudos de acuatermolisis se evidencian un aumento del 2.25% en el Blanco-410°C; 3.37% en Mo100-410°C; 0.42% en Mo300-410°C, y 1.28% en Mo300-370°C. Este comportamiento se debe a reacciones de oxidación de sulfuros a sulfóxidos las cuales fueron selectivas para el catalizador de molibdeno. También cabe la posibilidad de generación de tiofenos de alto peso molecular y complejos organosulfurados producto de

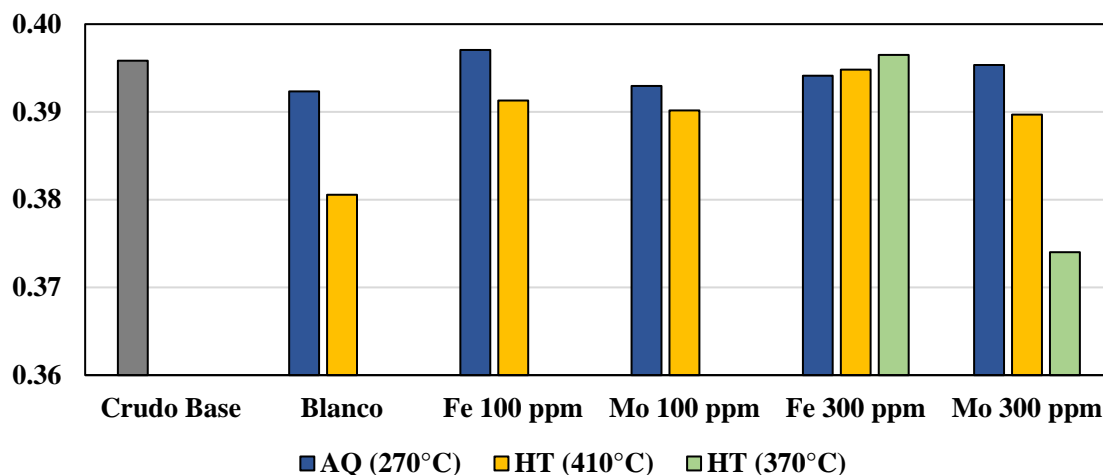
reacciones secundarias debido a la presencia de radicales libres. Por otro lado, el crudo con catalizador de hierro presentó un comportamiento diferente, para el Fe 100 se presentó una disminución del coeficiente de sulfuración del 1.46% con respecto al crudo de acuatermolisis. Adicionalmente, el Fe300 a 370°C permitió evidenciar una reducción del 0.42%, lo cual indicaría que el catalizador de hierro es selectivo para la reducción de los compuestos sulfurados de alto peso molecular. Cabe mencionar que en el proceso de hidrotratamiento se adiciona hidrógeno gaseoso el cual induce las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis con el fin de saturar los compuestos aromáticos y remover los heteroátomos que conforman las resinas y asfaltenos dando lugar a un crudo de mejor calidad respecto a su viscosidad y gravedad API.

3.8.6. Grado de condensación

Como su nombre lo indica, este parámetro equivale a las reacciones de condensación de los anillos aromáticos de los hidrocarburos presentes en el crudo. La figura 43 presenta el coeficiente de grado de condensación para los crudos antes y después del proceso de hidrotratamiento.

Figura 43

Coeficiente espectral de grado de condensación para diferentes pruebas



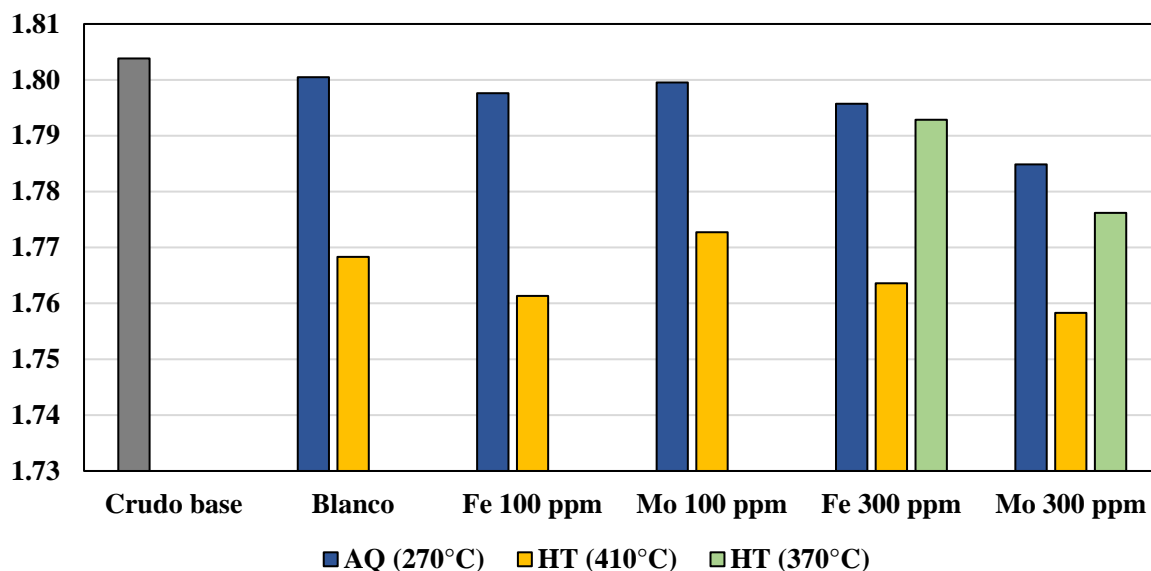
Como se observa en la figura 43, existe una tendencia de disminución del grado de condensación de la mayoría de los crudos producto de hidrotratamiento respecto a sus predecesores (crudos acuatermólisis). En el caso del Blanco-410°C la disminución es del 3%; las muestras con concentraciones de 100 ppm de catalizadores poseen una reducción del 1.45% para el Fe100-410°C y 0.71% para el Mo100-410°C. Así mismo, para crudos con catalizador de Mo 300 se presentan valores de disminución de 5.4% para el caso a 370°C, siendo este el mayor porcentaje de reducción del coeficiente, y 1.43% para el crudo a 410°C. Lo anterior se debe a la descarboxilación y rompimiento de los enlaces C=C de los compuestos aromáticos lo cual reduce el grado de insaturación de estos, de manera similar, la adición de hidrógeno gaseoso estabiliza los radicales libres e incrementa la formación de hidrocarburos saturados al realizar reacciones de hidrogenación. Los crudos restantes presentan un comportamiento diferente, ya que el grado de condensación aumenta 0.6% para Fe300-370°C y 0.18% para Fe300-410°C respecto al valor previo al hidrotratamiento. Esto puede deberse a que una concentración mayor de hierro genera una inhibición de su actividad permitiendo las reacciones de condensación de anillos aromáticos. Es importante resaltar que el grado de condensación es directamente proporcional al coeficiente de aromaticidad, razón por la cual se presenta la misma tendencia

3.8.7. Longitud de cadenas alquílicas

Tal como dice su nombre, este parámetro es proporcional a la estructura y extensión de las cadenas alifáticas. En la figura 44 se visualizan los coeficientes de extensión de cadenas alifáticas de los crudos empleados.

Figura 44

Coefficiente espectral de longitud de cadenas alquílicas para diferentes pruebas



Todas las muestras presentan una tendencia a la disminución de este coeficiente con respecto al valor de su predecesor. Estas reducciones son de 1.8% para Blanco-410°C, 2% para Fe100-410°C, 1.5% para Mo100-410°C, 1.8% para Fe300-410°C y 1.5% para Mo300-410°C. Para las muestras sometidas a hidrotreatmento a menor temperatura, Mo300-370°C y Fe300-370°C los valores de reducción de este coeficiente son inferiores al 0.5%. Por otra parte, la disminución del parámetro está asociado al rompimiento o escisión del enlace en carbonos α y β presentes en las cadenas alquílicas para dar lugar a la formación de especies con mayor contenido de carbonos aromáticos. El coeficiente de longitud de cadenas alifáticas es directamente proporcional al coeficiente de parafinicidad ya que si las cadenas alquílicas se rompen pueden formar parafinas, razón por la cual presentan la misma tendencia (ver figura 41). Por otra parte, el parámetro de extensión de cadenas alifáticas es inversamente proporcional al coeficiente de

ramificación, así que al fragmentarse las cadenas alifáticas se pueden formar ramificaciones debido a que las estructuras ramificadas son más estables.

En forma general, a partir de los resultados obtenidos en la presente investigación como fueron la reducción de viscosidad, reducción de densidad, conversión de las fracciones pesadas del petróleo por encima de 540 °C (X540 °C), la contribución de la caracterización obtenida mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo FTIR y UVVIS, se puede indicar que el proceso de hidroconversión después de las pruebas de recobro mediante acuatermolisis catalítica se puede considerar como una herramienta valiosa en la industria del petróleo. Asimismo, la metodología desarrollada a escala laboratorio permite evidenciar que los catalizadores formados en condiciones de recobro mejorado pueden ser aprovechados en superficie como catalizadores dispersos y de esta manera pueden mejorar problemas de transporte y al mismo tiempo obtener crudos y productos de mayor valor agregado.

4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este proyecto se pueden deducir las siguientes conclusiones:

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) realizada sobre las superficies de los balines presentes en las reacciones de acuatermolisis catalítica, se logró establecer un indicio de formación de especies metálicas en forma de sulfuro de hierro (FeS) y sulfuro de molibdeno (MoS₂) de acuerdo con las intensidades reportadas en las energías de unión cercanas a 162, 230 y 710 eV atribuidas a las especies S²⁻, Mo_{3d5/2} y Fe²⁺ respectivamente.

A partir de los parámetros estadísticos de valor p se determinó que existe una relación significativa para las variables de temperatura y concentración sobre la conversión X540°C+ con un nivel de confianza del 95.0%, cuando los resultados de hidrotreatmento son comparados con el blanco producto de acuatermolisis, lo cual indica que independiente del tipo de catalizador se tiene un desempeño similar en el proceso global. Por otra parte, en los crudos obtenidos por hidrotreatmento con respecto a los crudos predecesores se observó que la temperatura y el catalizador fueron las variables con un efecto más significativo de acuerdo con los parámetros estadísticos. La variabilidad de los resultados corresponde a que el crudo blanco durante etapa de acuatermolisis presentó reacciones de policondensación, mientras que, los crudos predecesores tuvieron un mejoramiento previo asociado a la acuatermolisis catalítica.

Posterior a las reacciones de acuatermolisis catalítica, el proceso de hidrotratamiento en el crudo de estudio genera el mejoramiento de sus propiedades fisicoquímicas, evidenciado en una reducción de la viscosidad de hasta un 87.8% y una a conversión de la fracción de 540 °C+ de hasta 32%. Estos resultados se obtienen bajo la combinación de naftenato de hierro a 100 ppm y una temperatura de 410°C.

De acuerdo con los resultados del análisis composicional obtenidos con las técnicas de espectroscopia UV-VIS y FTIR ATR, se logra identificar que los catalizadores favorecen las reacciones de descomposición, rompimiento y transformación durante el proceso de hidrotratamiento, lo cual se ve reflejado en mejoras de viscosidad y densidad. Lo anterior se atribuye a que los dos catalizadores formados *in situ* presentan diferente selectividad bajo las condiciones experimentales establecidas.

5. Recomendaciones

Realizar repeticiones de las mediciones experimentales realizadas para garantizar que los datos hayan sido tomados adecuadamente y de este modo garantizar la repetibilidad y reproducibilidad.

Replicar la metodología del presente trabajo aplicando diferentes técnicas de caracterización como análisis SARA, espectrometría de masas y técnicas diferentes de caracterización de sólidos, y crudos con diferente naturaleza.

Realizar un escalamiento de los procesos aquí estudiados y generar un análisis financiero respecto al uso de catalizadores en la cadena de recobro y tratamiento de crudo pesado que permita servir de hincapié para los procesos de acuatermólisis catalítica en yacimiento.

Referencias bibliográficas

- Amaya, Á. A., González, C. A., Niño-Gómez, M. E., & Martínez O., F. (2019). XPS fitting model proposed to the study of Ni and La in deactivated FCC catalysts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 233(March), 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.03.007>
- Ariffin, T. S. T., Yahya, E., & Husin, H. (2016). The rheology of light crude oil and water-in-oil-emulsion. *Procedia Engineering*, 148, 1149–1155. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.614>
- ASTM International. (2018a). Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. <https://doi.org/10.1520/D7169-18>
- ASTM International. (2018b). *Standard Test Method for Density of Semi-Solid Asphalt Binder (Pycnometer Method)*. <https://doi.org/10.1520/D0070-18A>
- Axis, K. (2006). Peak Fitting in XPS. *Casa XPS*, 1–29.
- Banda-Cruz, E., Padrón-Ortega, S., Gallardo-Rivas, N., Páramo-García, U., Díaz-Zavala, N., & Melo-Banda, A. (2017). Physicochemical Characterization of Heavy Oil and the Precipitated Asphaltenes Fraction using UV Spectroscopy and Dynamic Light Scattering. *Journal of Engineering Technology*, 6(1), 49–58.
- Barroux, C., Lamoureux-Var, V., & Flauraud, E. (2013). Forecasting of H₂S Production Due to Aquathermolysis Reactions. En *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference* (pp. 10–13). Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/164317-MS>

- Butler, R. M. (1991). *Thermal Recovery of Oil and Bitumen*.
- Chao, K., Chen, Y., Li, J., Zhang, X., & Dong, B. (2012). Upgrading and visbreaking of super-heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper. *Fuel Processing Technology, 104*, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.010>
- Chavez-Morales, S., & Pereira-Almao, P. (2016). Experimental and numerical simulation of combined enhanced oil recovery with in situ upgrading in a naturally fractured reservoir. *Society of Petroleum Engineers - SPE Latin America and Caribbean Heavy and Extra Heavy Oil Conference 2016*, 643–661. <https://doi.org/10.2118/181207-ms>
- Chen, G., Yan, J., Bai, Y., Gu, X., Zhang, J., Li, Y., & Jeje, A. (2017). Clean aquathermolysis of heavy oil catalyzed by Fe (III) complex at relatively low temperature, *6466*(February). <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1255644>
- Douda, J., Alvarez, R., & Bolaños, J. N. (2008). Characterization of Maya Asphaltene and Maltene by Means of Pyrolysis Application. *Energy and Fuels, 22*(4), 2619–2628. <https://doi.org/10.1021/ef800024p>
- Du, H., Li, M., Liu, D., Ren, Y., & Duan, Y. (2015). Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst. *Applied Petrochemical Research, 5*(2), 89–98. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0092-8>
- Faergestad, I. (2016). The Defining Series: Heavy Oil. *Oilfield Review*. Recuperado de https://www.slb.com/resources/oilfield_review/~media/Files/resources/oilfield_review/defining_series/Defining-Heavy-Oil.ashx
- Fixari, B., Peureux, S., Elmouchnino, J., Le Perchec, P., Vrinat, M., & Morel, F. (1994). New Developments in Deep Hydroconversion of Heavy Oil Residues with Dispersed Catalysts. 1.

- Effect of Metals and Experimental Conditions. *Energy & Fuels*, 8(3), 588–592.
<https://doi.org/10.1021/ef00045a012>
- Franco, C. A., Cardona, L., Lopera, S. H., Mejía, J. M., & Cortés, F. B. (2016). Heavy oil upgrading and enhanced recovery in a continuous steam injection process assisted by nanoparticulated catalysts. *Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 2016-Janua*, 1–16. <https://doi.org/10.2118/179699-ms>
- Furimsky, E. (2007). *Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds. Journal of Chemical Information and Modeling*.
- Galukhin, A. V., Eskin, A. A., Nurgaliev, D. K., Gerasimov, A. V., & Erokhin, A. A. (2015). Influence of iron pentacarbonyl on catalytic aquathermolysis of heavy oil: Changes of oil's parameters and formation of magnetic nanoparticles. *Society of Petroleum Engineers - SPE Russian Petroleum Technology Conference*. <https://doi.org/10.2118/176547-ru>
- Gary, J., Handwerk, G., & Kaiser, M. (2007). *Petroleum Refining: Technology and Economics*. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican11081919-268supp>
- Gutierrez, H., & De la vara, R. (2008). *Analisis y diseño de experimentos*.
- Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. *AOSTRA publication series*, (no 50), 55, [27] leaves. Recuperado de <http://ir.obihiro.ac.jp/dspace/handle/10322/3933>
- Kaiser, M. J. (2017). A review of refinery complexity applications. *Petroleum Science*, 14(1), 167–194. <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0137-y>
- Kapadia, P. R., Kallos, M. S., & Gates, I. D. (2015). A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Processing Technology*, 131, 270–289.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.027>

Khan, M. R. (1996). Rheological Properties of Heavy Oils and Heavy Oil Emulsions. *Energy Sources*, 18(4), 385–391. <https://doi.org/10.1080/00908319608908777>

Koseoglu, O. R., Al-Hajji, A., & Jamieson, G. (2016). Patent Application Publication No. : US 2016 / 0271610 A1. *U.S. Patent Department*.

Lakhova, A., Petrov, S., Ibragimova, D., Kayukova, G., Safiulina, A., Shinkarev, A., & Okekwe, R. (2017). Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 153(February), 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.02.015>

Laurencio Alfonso, H., Gilbert Hernández, A., & Retirado Mediaceja, Y. (2017). Modelado de la viscosidad aparente de un petróleo crudo de 11°API con comportamiento no newtoniano. *Ingeniare*, 25(4), 674–680. <https://doi.org/10.4067/S0718-33052017000400674>

León Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S., León Bermudez, A., & Bottía, H. (2019). *Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor*. Universidad Industrial De Santander.

Ma, Z., & Zaera, F. (2006). Heterogeneous Catalysis by Metals. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 1–17. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia084>

Malagón, J., Montoya, G., & Ruiz, C. (2016). La competitividad del sector de hidrocarburos en las diferentes regiones de Colombia. *Cuadernos Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD)*, 1–82.

Martínez, J., & Ancheyta, J. (2014). Modeling the kinetics of parallel thermal and catalytic hydrotreating of heavy oil. *Fuel*, 138, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.013>

- Mingos, M., & Crabtree, R. (2007). *Comprehensive Organometallic Chemistry III. Comprehensive Organometallic Chemistry III, 1*. <https://doi.org/10.1016/B0-08-045047-4/00029-7>
- Mohamed A., F., Taher A., A., & Amal, E. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining*.
- Morales-Medina, G., & Guzmán, a. (2012). Viscosity of Colombian Crude Oils From Chromatographic Data. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 4(5), 57–74.
- Morrison, F. A. (2001). *Understanding Rheology*. Oxford University Press.
- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel*, 157, 219–231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.065>
- Nares, H. R., Schacht-Hernandez, P., & Ramirez-Garnica, M. (2007). Heavy-Crude-Oil Upgrading With Transition Metals, 1–10.
- Núñez, K., Salas, L. M., León Naranjo, P. A., Muñoz, S., & León, A. (2020). *Efecto de la concentración de catalizador sobre la acuatermolisis catalítica en procesos de inyección continua de vapor*. Universidad Industrial de Santander.
- Perkampus, H.-H. (1992). *UV–VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1201/9781315152769-2>
- Ramer, G., & Lendl, B. (2013). Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9287>
- Ramirez-Corredores, M. M. (2017). *The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities*.
- Rezaei, H., Ardakani, S. J., & Smith, K. J. (2012). Comparison of MoS₂ Catalysts Prepared from

- Mo-Micelle and Mo- Octoate Precursors for Hydroconversion of Cold Lake Vacuum Residue: Catalyst Activity , Coke Properties and Catalyst Recycle. <https://doi.org/10.1021/ef300034s>
- Riazi, M. R. (2007). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. (M. R. Riazi, Ed.). 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/MNL50-EB>
- Richardson, S. M. (2015). Non newtonian fluids. En *A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering* (pp. 1–7). Begellhouse. https://doi.org/10.1615/AtoZ.n.non-newtonian_fluids
- Rodrigues, É. V. A., Silva, S. R. C., Romão, W., Castro, E. V. R., & Filgueiras, P. R. (2018). Determination of crude oil physicochemical properties by high-temperature gas chromatography associated with multivariate calibration. *Fuel*, 220(January), 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.139>
- Saleh, T. A. (2018). *Nanotechnology in Oil and Gas Industries: Principles and applications*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60630-9>
- Sami, N. A., Ibrahim, D. S., & Abdulrazaq, A. A. (2017). Investigation of non-Newtonian flow characterization and rheology of heavy crude oil. *Petroleum Science and Technology*, 35(9), 856–862. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1280505>
- Shchukarev, A. V., & Korolkov, D. V. (2004). XPS study of group IA carbonates. *Central European Journal of Chemistry*, 2(2), 347–362. <https://doi.org/10.2478/BF02475578>
- Shuwa, S. M., Al-Hajri, R. S., Jibril, B. Y., & Al-Waheibi, Y. M. (2015). Novel deep eutectic solvent-dissolved molybdenum oxide catalyst for the upgrading of heavy crude oil. *Industrial*

- and Engineering Chemistry Research*, 54(14), 3589–3601. <https://doi.org/10.1021/ie5050082>
- Shuwa, S. M., Al-Hajri, R. S., Mohsenzadeh, A., Al-Waheibi, Y. M., & Jibril, B. Y. (2016). Heavy crude oil recovery enhancement and in-situ upgrading during steam injection using Ni-Co-Mo dispersed catalyst. *Society of Petroleum Engineers - SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, OGWA 2016*. <https://doi.org/10.2118/179766-ms>
- Speight, J. G. (2009). *Enhanced Recovery Methods for Heavy oil and Tar Sands*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2013-0-15525-0>
- Tumanyan, B. P., Petrukhina, N. N., Kayukova, G. P., Nurgaliev, D. K., Foss, L. E., & Romanov, G. V. (2015). Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation. *Russian Chemical Reviews*, 84(11), 1145–1175. <https://doi.org/10.1070/rcr4500>
- Uhlig, I., Szargan, R., Nesbitt, H. W., & Laajalehto, K. (2001). Surface states and reactivity of pyrite and marcasite. *Applied Surface Science*, 179(1–4), 222–229. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00283-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00283-5)
- Vakhin, A. V., Aliev, F. A., Mukhamatdinov, I. I., Sitnov, S. A., Sharifullin, A. V., Kudryashov, S. I., ... Nurgaliev, D. K. (2020). Catalytic aquathermolysis of boca de jaruco heavy oil with nickel-based oil-soluble catalyst. *Processes*, 8(5). <https://doi.org/10.3390/PR8050532>
- Vakhin, A. V., Mukhamatdinov, I. I., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., ... Nurgaliev, D. K. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part II—changes in composition of aromatic hydrocarbons. *Petroleum Science and Technology*, 36(22), 1850–1856. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514412>

- Vakhin, A. V., Sitnov, S. A., Mukhamatdinov, I. I., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., ... Nurgaliev, D. K. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part III—changes in composition resins and asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, 36(22), 1857–1863. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514413>
- Vakhin, A. V., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., Sitnov, S. A., ... Nurgaliev, D. K. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part I—changes in composition of saturated hydrocarbons. *Petroleum Science and Technology*, 36(21). <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514411>
- Vale, D. L., de Aguiar, P. F., de Oliveira, L. M. S. L., Vanini, G., Pereira, V. B., Alexandre, L. O., ... Azevedo, D. A. (2018). Comprehensive and multidimensional tools for crude oil property prediction and petrochemical industry refinery inferences. *Fuel*, 223(January), 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.109>
- Villalanti, D. C., Fuchs, K. A., & Dowling, D. C. (2018). High-Temperature Simulated Distillation Applications in Petroleum and Renewable Energy. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1–22. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a1819.pub2>
- Viswanath, D., Ghosh, T., Prasad, D., Dutt, N., & Rani, K. (2007). *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Dordrecht: Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5482-2>
- Wang, Y., Chen, Y., He, J., Li, P., & Yang, C. (2010). Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺. *Energy and Fuels*, 24(3), 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>

- Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2005). Electron Spectroscopy: Some Basic Concepts. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, 3, 1–15. <https://doi.org/10.1002/0470867930.ch1>
- Wen, S., Zhao, Y., Liu, Y., & Hu, S. (2007). A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation, 3–7. <https://doi.org/10.2118/106180-ms>
- Wu, C., Lei, G. L., Yao, C. J., Gai, P. Y., Cao, Y. Bin, & Li, X. N. (2010). Mechanism for reducing the viscosity of extra-heavy oil by aquathermolysis with an amphiphilic catalyst. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38(6), 684–690. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(11\)60004-2](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(11)60004-2)
- Wu, C., Lei, G., Yao, C., & Jia, X. (2010). In-situ Upgrading Extra-heavy Oil Catalytic Aquathermolysis Treatment Using a New Catalyst Based Anamphiphilic Molybdenum Chelate. En *Proceedings of International Oil and Gas Conference and Exhibition in China*. Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2523/130333-MS>
- Zambrano, N. P., Duarte, L. J., Poveda-Jaramillo, J. C., Picón, H. J., Martínez Ortega, F., & Nino-Gómez, M. E. (2018). Delayed Coker Coke Characterization: Correlation between Process Conditions, Coke Composition, and Morphology. *Energy and Fuels*, 32(3), 2722–2732. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02788>