

Evaluación del tratamiento de la acuatermólisis catalítica sobre la estructura molecular de
asfaltenos de crudos pesados colombianos

Jairo Jovan Calderón Caicedo y Yanire Páez Jaimes

Trabajo de Grado para Optar el Título en Química

Director

Daniel Ricardo Molina Velasco,

Doctor en Química

Codirector

Adan Yovani León Bermúdez,

Doctor en ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A Dios, por su infinita gracia

A mis padres Jairo Iván, Ana Cecilia por su apoyo incondicional, su comprensión y la voz de apoyo que me brindaron en cada decisión de mi vida

A mi hermana María Andrea por su compañía, motivación, amor y cariño.

Jairo Calderón

A Dios, por el valor y la gracia.

A mi madre Stella Páez y mi abuela María Páez por ser siempre mi apoyo sólido y mis motores en mi proyecto de vida.

A mis demás familiares y allegados que siempre han visto en mi un ejemplo y un representante de autosuperación.

A mis amigos por ser una extensión de conocimiento y guía en el proceso de aprendizaje y crecimiento tanto personal como académico.

Yanire Páez

Agradecimientos

A la universidad industrial de Santander, la Escuela de Química y la Escuela de ingeniería de Petróleos.

A el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) y al doctor Adán Yovani León Bermúdez.

A el laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear y al doctor Daniel Ricardo Molina.

Al apoyo técnico y profesional brindado por la Universidad Industrial de Santander (UIS) en el marco de los proyectos de Investigación internos números 3910 y 3914.

Tabla de Contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN	10
1. ESTADO DEL ARTE.....	11
1.1. Generalidades de los métodos de recuperación	11
1.2. Métodos de recuperación de crudo	13
1.2.1. Recuperación primaria	13
1.2.2. Recuperación secundaria	13
1.2.3. Recuperación terciaria y/o mejorada	14
1.2.4. Recuperación química.....	15
1.2.5. Recuperación térmica.....	17
1.3. Acuatermólisis	19
1.3.1. Reacciones de Acuatermólisis	22
1.3.2. Acuatermólisis catalítica.....	26
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
2.1 Extracción de asfaltenos:	31
2.2 Acuatermólisis y acuatermólisis catalítica.....	32
2.2.1 Acuatermólisis	32
2.2.2 Acuatermólisis Catalítica.....	34
3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	34
3.1 Espectroscopia por Infrarrojo FTIR-ATR	34
3.2 Espectroscopia por RMN ^{13}C - ^1H	35
3.3 Análisis elemental (C-H-N-S-O)	35

3.4 Espectrometría de Masas MALDI TOF-TOF.....	35
3.5 Equipos de Laboratorio.....	36
3.5.1. Reactor tipo <i>Batch</i>	36
3.5.2 Baño térmico.....	36
3.5.3 Centrífuga.....	37
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	38
4.1. Extracción de asfaltenos.....	38
4.2. Acuatermólisis y acuatermólisis catalítica.....	38
4.3 Métodos de caracterización.....	40
4.3.1 Análisis elemental.....	41
4.3.2 Espectrometría de masas (MALDI-TOF).....	46
4.3.3 Resonancia Magnética Nuclear.....	53
5. CONCLUSIONES.....	69
6. RECOMENDACIONES.....	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
APENDICE.....	79

Lista de figuras

<i>Figura 1: Clasificación de la recuperación de crudo)</i>	15
<i>Figura 2: Recuperación mejorada de crudo a través de procesos químicos.</i>	16
<i>Figura 3: Reacción general de acuatermolisis.</i>	21
<i>Figura 4: Grado de reacción de acuerdo con la temperatura de yacimiento.</i>	23
<i>Figura 5: Mecanismo de reacción en acuatermolisis catalítica</i>	24
<i>Figura 6: Proporción de conversión de la fase líquida de acuerdo con la temperatura de operación.</i>	25
<i>Figura 7: Efecto del catalizador sobre los radicales libres.</i>	29
<i>Figura 8: Esquema del sistema del horno térmico.</i>	37
<i>Figura 9: Porcentaje de extracción de asfaltenos para los cuatro crudos en estudio.</i>	38
<i>Figura 10: Porcentaje de extracción de asfaltenos y gases producidos luego del proceso de acuatermolisis, con y sin catalizador.</i>	39
<i>Figura 11: Análisis elemental de los asfaltenos C1 – C4 antes y después del proceso de acuatermolisis con y sin catalizador</i>	44
<i>Figura 12: Comparación del peso molecular promedio de los asfaltenos C1-C4 antes y después del proceso de acuatermolisis con y sin catalizador.</i>	47
<i>Figura 13: Patrón isotópico en el espectro de masas de C1, con y sin catalizador.</i>	50
<i>Figura 14: Espectros RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) para (a) C1, (b) asfalteno C1, (c) C1-Aq, y (d) C1-AqCat, respectivamente.</i>	53
Figura 15: Análisis RMN ¹ H. Factor de aromaticidad para cada uno de los asfaltenos estudiados	55
<i>Figura 16: Longitud media de las cadenas nafténicas y alquílicas (por RMN ¹H) para cada uno de los asfaltenos C1-C4, antes y después del proceso de acuatermolisis.</i>	59
Figura 17: Análisis. Número de anillos sustituidos (por RMN ¹ H) de los asfaltenos C1-C4 antes y después del proceso de acuatermolisis.....	62

<i>Figura 18: Porcentaje de carbono aromático (celeste) y porcentaje de carbono alifático (azul) presentes en las muestras estudiadas.</i>	64
<i>Figura 19: Espectros FTIR de los asfaltenos C1-C4, antes y después del proceso de acuatermólisis (con y sin catalizador).</i>	66
<i>Figura 20: Patrón isotópico en el espectro de masas de C2, con y sin catalizador.</i>	88
Figura 21: Patrón isotópico en el espectro de masas de C3, con y sin catalizador	90
<i>Figura 22: Patrón isotópico en el espectro de masas de C4, con y sin catalizador</i>	91
<i>Figura 23: Resultados RMN 1H para crudo C3, asfalteno C3, Asfalteno C3 con acuatermólisis y Asfalteno C3 con acuatermólisis catalítica, respectivamente.</i>	93
<i>Figura 24: Resultados RMN 1H para crudo C2, asfalteno C2, Asfalteno C2 con acuatermólisis y Asfalteno C2 con acuatermólisis catalítica, respectivamente.</i>	94
Figura 25: Resultados RMN 1H para crudo C4, asfalteno C4, Asfalteno C4 con acuatermólisis y Asfalteno C4 con acuatermólisis catalítica, respectivamente	95

Lista de tablas

<i>Tabla 1: Propiedades de yacimiento y crudos reportados.</i>	30
<i>Tabla 2: Condiciones del tratamiento de acuatermólisis.</i>	33
<i>Tabla 3: Análisis Elemental de los asfaltenos antes y después de Acuatermólisis.</i>	42
<i>Tabla 4: Peso molecular promedio por MALDI-TOF de los asfaltenos en condiciones de acuatermólisis.</i>	51
<i>Tabla 5: Recopilación de los trabajos de investigación de pruebas de acuatermólisis catalítica.</i>	79
<i>Tabla 6: Parámetros Moleculares Promedio de los asfaltenos obtenidos por RMN.</i>	96

Lista de Apéndices

<i>APENDICE 1: Recopilación de los trabajos de investigación de pruebas de acuatermólisis catalítica.</i>	79
<i>APENDICE 2: Patrón isotópico en el espectro de masas de los asfaltenos estudiados</i>	88
<i>APENDICE 3: Resultados RMN ¹H para los crudos estudiados y sus respectivos asfaltenos.</i>	93
<i>APENDICE 4: Parámetros Moleculares Promedio de los asfaltenos obtenidos por RMN.</i>	96

RESUMEN

Título: Evaluación del tratamiento de la acuatermólisis catalítica sobre la estructura molecular de asfaltenos de crudos pesados colombianos*

Autor: Jairo Jován Calderón Caicedo, Yanire Páez Jaimes**

Palabras Clave: Acuatermólisis, acuatermólisis catalítica, análisis fisicoquímicos, asfaltenos, parámetros moleculares.

Descripción: Se estudió el efecto de la acuatermólisis catalítica sobre la estructura química de los asfaltenos presentes en cuatro crudos pesados colombianos (*C1, C2, C3, C4 cuyos grados API: 12.0, 14.9, 18.3 y 3.2, respectivamente*) seleccionados por su relevancia en la industria petrolera nacional los cuales se caracterizan por su alta viscosidad y contenido de asfaltenos. La acuatermólisis catalítica en presencia de naftenato de hierro induce modificaciones considerables en la estructura molecular de los asfaltenos. Los análisis cuantitativos por RMN de ^1H y ^{13}C mostraron una disminución en los picos correspondientes a protones y carbonos aromáticos, sugiriendo la ruptura de enlaces y la formación de compuestos más ligeros y menos complejos. La relación hidrógeno-carbono (H/C) en los asfaltenos C1 y C2 aumentó de 1.58 a 1.65 y de 1.47 a 1.52, respectivamente, reflejando una menor aromaticidad y una posible transición hacia estructuras más saturadas y termodinámicamente estables. La espectrometría de masas (MALDI) corroboró reducciones significativas en el peso molecular; los espectros revelaron una notable disminución en el peso molecular promedio, particularmente en los crudos C2 y C3, el naftenato de hierro facilitó la ruptura de enlaces alifáticos y aromáticos en las macromoléculas de asfaltenos, promoviendo la formación de compuestos más pequeños y menos complejos. El análisis elemental confirmó reducciones significativas en el contenido de azufre y nitrógeno. Por ejemplo, el contenido de azufre en los asfaltenos del crudo C2 disminuyó de 4.18% a 3.79%, mientras que en el crudo C3 se redujo de 4.72% a 4.42%. Estas reducciones se atribuyen a la capacidad del naftenato de hierro para facilitar la ruptura de los enlaces C-S y C-N, liberando azufre y nitrógeno como compuestos gaseosos y purificando la fracción de asfaltenos. Finalmente, los asfaltenos estudiados mostraron comportamientos diversos frente a la acuatermólisis catalítica. Los crudos con mayor contenido de asfaltenos, como C2 y C3, experimentaron reducciones más significativas en azufre y nitrógeno, mientras que los crudos C1 y C4 presentaron menores cambios en su composición debido a su baja concentración inicial de asfaltenos. Esto resalta la necesidad de adaptar las condiciones del proceso a las propiedades específicas de cada crudo para maximizar su eficiencia.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Química. Director: Daniel Ricardo Molina Velasco, Doctor en Química. Codirector: Adán Yovani León Bermúdez, Doctor en Ingeniería Química

ABSTRACT

Title: Evaluation of Catalytic Aquathermolysis Treatment on the Molecular Structure of Asphaltenes in Colombian Heavy Crude Oils*

Author: Jairo Jovan Calderón Caicedo, Yanire Páez Jaimes **

Key Words: Asphaltenes, catalytic aquathermolysis, molecular parameters, physicochemical analysis, and aquathermolysis.

Description: The effect of catalytic aquathermolysis on the chemical structure of asphaltenes in four Colombian heavy crude oils (C1, C2, C3, and C4, with API gravities of 12.0, 14.9, 18.3, and 3.2, respectively) was studied. These crudes were selected due to their relevance in the national petroleum industry, characterized by high viscosity and asphaltene content. Catalytic aquathermolysis in the presence of iron naphthenate induced significant modifications in the molecular structure of asphaltenes. Quantitative analysis by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy revealed a decrease in the signals corresponding to aromatic protons and carbons, suggesting bond cleavage and the formation of lighter and less complex compounds. The hydrogen-to-carbon (H/C) ratio in asphaltenes from C1 and C2 increased from 1.58 to 1.65 and from 1.47 to 1.52, respectively, indicating reduced aromaticity and a possible transition toward more saturated and thermodynamically stable structures. Mass spectrometry (MALDI) confirmed significant reductions in molecular weight; spectra revealed a notable decrease in the average molecular weight, particularly in C2 and C3 crude oils, where iron naphthenate facilitated the cleavage of aliphatic and aromatic bonds in asphaltene macromolecules, promoting the formation of smaller and less complex compounds. Elemental analysis confirmed significant reductions in sulfur and nitrogen content. For instance, the sulfur content in asphaltenes from C2 decreased from 4.18% to 3.79%, while in C3, it was reduced from 4.72% to 4.42%. These reductions are attributed to the ability of iron naphthenate to facilitate the cleavage of C–S and C–N bonds, releasing sulfur and nitrogen as gaseous compounds and purifying the asphaltene fraction. Finally, the studied asphaltenes exhibited varying behaviors under catalytic aquathermolysis. Crude oils with higher asphaltene content, such as C2 and C3, experienced more significant sulfur and nitrogen reductions, whereas C1 and C4 showed minor compositional changes due to their lower initial asphaltene concentration. This highlights the necessity of tailoring process conditions to the specific properties of each crude oil to maximize efficiency.

* Undergraduate Thesis

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

INTRODUCCIÓN

Debido al agotamiento de las reservas de crudos livianos la industria petrolera está explorando soluciones innovadoras y sostenibles para optimizar las técnicas modernas de extracción y transformación de crudos pesados, dado que son más abundantes, pero menos rentables. Estas técnicas se enfocan en convertir crudos pesados en livianos mediante la transformación de estructuras moleculares complejas (las cuales constituyen mayormente su composición) en moléculas más ligeras, mejorando su conversión y aprovechamiento.

Entre las fracciones de hidrocarburos complejos presentes en los crudos pesados, las más complejas son los asfaltenos, caracterizados por sus altos pesos moleculares contenidos de azufre, nitrógeno y metales pesados. Son moléculas complejas, insolubles en disolventes no polares, como el **hexano** y el **heptano** (precipitándose o separándose de la mezcla de hidrocarburos en condiciones específicas), pero solubles en disolventes aromáticos, como el tolueno (Marfisi & Salager, 2017).

En la transformación de crudos pesados, los asfaltenos representan un desafío significativo debido a su capacidad para formar depósitos que obstruyen los equipos, así como a su efecto en el aumento de la viscosidad, lo que dificulta el flujo del crudo. La presencia de asfaltenos no solo complica la extracción de crudo pesado del yacimiento, sino que, a nivel industrial, se les considera un factor limitante en la refinación de crudo pesado hacia productos de mayor valor, como gasolina y gasóleo. Estas propiedades requieren un manejo cuidadoso y el desarrollo de tecnologías específicas para mitigar sus efectos en los procesos de producción y refinación.

Para abordar estos desafíos, se utilizan técnicas de transformación como el craqueo catalítico, que rompe las moléculas en moléculas más ligeras; la hidroconversión, que utiliza

hidrógeno para reducir la complejidad de los hidrocarburos, o la precipitación y separación de asfaltenos, para retirarlos del crudo antes de la refinación.

Con el adecuado tratamiento de los asfaltenos, se puede mejorar la eficiencia, el transporte y la rentabilidad de la transformación de los crudos pesados, obteniendo productos más livianos y valiosos. La importancia en la optimización de estos procesos tiene validez dado el incremento en la demanda de crudos livianos en las últimas dos décadas.

En Colombia se han realizado escasos estudios con respecto al comportamiento y reactividad de los asfaltenos procedentes de crudos pesados, por ende, la implementación de técnicas como la acuatermólisis catalítica y el análisis de los resultados mediante herramientas analíticas, permitirían dilucidar de manera objetiva la interacción molecular que presenta la composición de los crudos y su reactividad asociada.

Existen varios métodos para reducir la cantidad de asfaltenos en el crudo pesado. Estos métodos incluyen procesos de desasfaltado, coquización e hidrotratamiento. La reducción de los asfaltenos en el crudo pesado puede mejorar las propiedades de flujo del petróleo y facilitar su extracción, transporte y refinación (Saavedra Trujillo & Jiménez Inocencio, 2014).

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. Generalidades de los métodos de recuperación

Los métodos de recuperación de petróleo se implementan principalmente para maximizar la extracción de crudo de los yacimientos y garantizar que se aprovechen al máximo los recursos disponibles. A medida que un yacimiento de petróleo se explota, la presión natural disminuye y la capacidad de extracción mediante métodos convencionales (recuperación primaria) se reduce

considerablemente. Por lo tanto, se implementan métodos adicionales para recuperar una mayor cantidad de crudo (Arboleda, Castillo & Muñoz, 2018).

Estos poseen un alto grado de viscosidad y se atribuye principalmente al alto número de moléculas complejas con heteroátomos y la alta relación C/H, lo cual dificulta su recuperación, transporte y refinación (Arboleda, Castillo & Muñoz, 2018 y Rana et al., 2007). Sin embargo, se debe aclarar que la extracción de petróleo depende de su naturaleza, la geología del suelo y la ubicación geográfica de los pozos; por esta razón, un objetivo clave es seleccionar la tecnología adecuada para la extracción de cada tipo de crudo, y a su vez, aumentar el factor de recobro en los yacimientos (Alcántara, 2019).

Actualmente existen varios métodos que permiten aprovechar y aumentar la productividad de los pozos y así mismo existen diferentes formas de recuperar los hidrocarburos presentes en los yacimientos. Colombia cuenta con 23 regiones geológicas en las que reposan sedimentos que albergan una gran cantidad de hidrocarburos, a estas zonas se les denomina cuencas. Actualmente nueve de ellas producen hidrocarburos, siete extraen petróleo y dos de ellas se especializan en la extracción de gas como recurso principal (Saavedra Trujillo & Jiménez Inocencio, 2014).

Los procesos como el hidrotreamiento y/o la interacción del gas-agua producen reacciones químicas tales como la pirólisis, la hidrólisis de agua, la hidrodeshulfuración (HDS), la hidrodeshnitrogenación (HDN) y la hidrodeshoxigenación (HDO). En los hidrocarburos y fracciones pesadas del petróleo estas reacciones generan una ruptura en los enlaces que conectan carbonos con heteroátomos de S, N y O, seguida de la formación de nuevos enlaces con hidrógeno; lo que tiene como consecuencia una reducción del tamaño de la molécula: Por tanto, la formación de nuevas especies aumenta la concentración de compuestos saturados y reduce de manera

considerable la concentración de resinas y asfaltenos, para obtener como producto final un crudo con mejores propiedades fisicoquímicas, debido a la reducción de viscosidad y densidad (mayores valores de gravedad - °API). (Molina, Ariza & Chaves-Guerrero, 2017 y Molina, Ariza & Poveda, 2017).

1.2. Métodos de recuperación de crudo

1.2.1. Recuperación primaria

Esta es la etapa principal durante la producción de HC, en la cual la energía propia del yacimiento permite el empuje y desplazamiento de los crudos *in-situ* hacia el pozo y posteriormente como consecuencia de ello hasta la superficie. Sin embargo, este mecanismo llega a su límite en el momento que la presión natural del yacimiento es baja y la producción de petróleo no es viable económicamente o cuando la relación de gas o de agua son muy elevadas con respecto al crudo producido (Perico Sánchez & Sierra Moya, 2021). El porcentaje de recuperación del crudo *in-situ* es en promedio del 15% aproximadamente, pero puede llegar a ser tan bajo y tomar valores hasta del 5%. (Recuperación Mejorada del Petróleo, n.d.).

1.2.2. Recuperación secundaria

Durante la recuperación secundaria se emplean métodos que consisten en inyectar al interior del pozo un fluido de menor costo (gas o agua) que el petróleo para lograr mantener un gradiente de presión que asegure la extracción del crudo (Mateus Rubiano et al., 2020). Estos fluidos se bombean a través de pozos inyectoros y ayudan a desplazar una parte del petróleo hacia los pozos productores. Es importante considerar que los fluidos desplazantes sean inmiscibles con

el crudo, con la finalidad de mejorar las condiciones de desplazamiento y evitar efectos sobre el cambio de las propiedades fisicoquímicas del crudo desplazado y/o producido en superficie (Alcántara, 2019, Mateus Rubiano et al., 2020).

1.2.3. Recuperación terciaria y/o mejorada

Tras la realización de la recuperación primaria y secundaria, el pozo contará aún con un 60 a 80 % del crudo, debido a la baja eficiencia que poseen estos métodos (Perico Sánchez & Sierra Moya, 2021 y Oilfield Glossary, 2020). Mediante el proceso de recuperación mejorada se presentan una serie de métodos enfocados en darle solución a estos dos problemas con aras de lograr un mayor factor de recuperación, los cuales implican el empleo de surfactantes, inyección de vapores y/o otros compuestos químicos (Oilfield Glossary, 2020). En la **Figura 1** se muestra un esquema generalizado con respecto a estos métodos de recuperación.

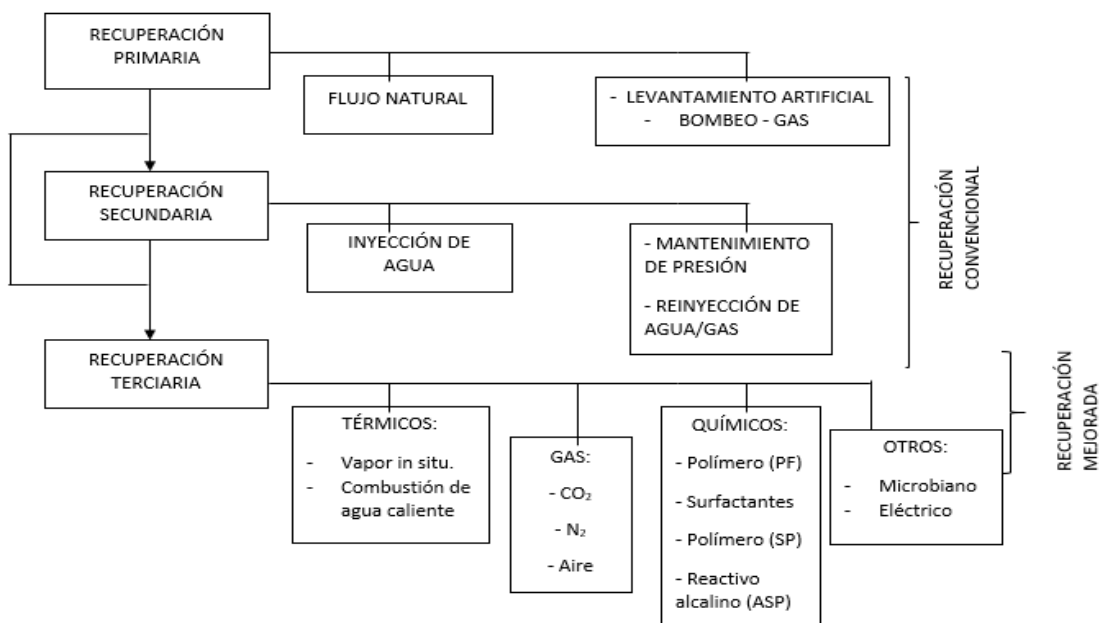
La recuperación mejorada o EOR por sus siglas en inglés (*Enhanced Oil Recovery*), hace referencia al grupo de técnicas que permiten mejorar la recuperación del crudo mediante el cambio en las propiedades de la interacción líquido-líquido y roca-líquido (Oilfield Glossary, 2020).

Las técnicas implementadas durante esta fase pueden emplearse en cualquier etapa de la vida productiva del yacimiento de petróleo, dado que en algunos pozos no se puede hacer recuperación de tipo primario o secundario y debe realizarse directamente el tipo de recuperación terciaria (Oilfield Glossary, 2020).

El propósito de la recuperación terciaria no va enfocado solamente a la restauración de la presión de la formación, va dirigido de igual manera a la mejora del desplazamiento del petróleo y/o los otros fluidos inmersos en el yacimiento (Arboleda, Castillo & Muñoz, 2018). Dentro de los

tres tipos de operaciones de recuperación de petróleo mejorado se tiene el recobro químico, el desplazamiento miscible y el recobro térmico (Oilfield Glossary, 2020).

Figura 1: Clasificación de la recuperación de crudo)



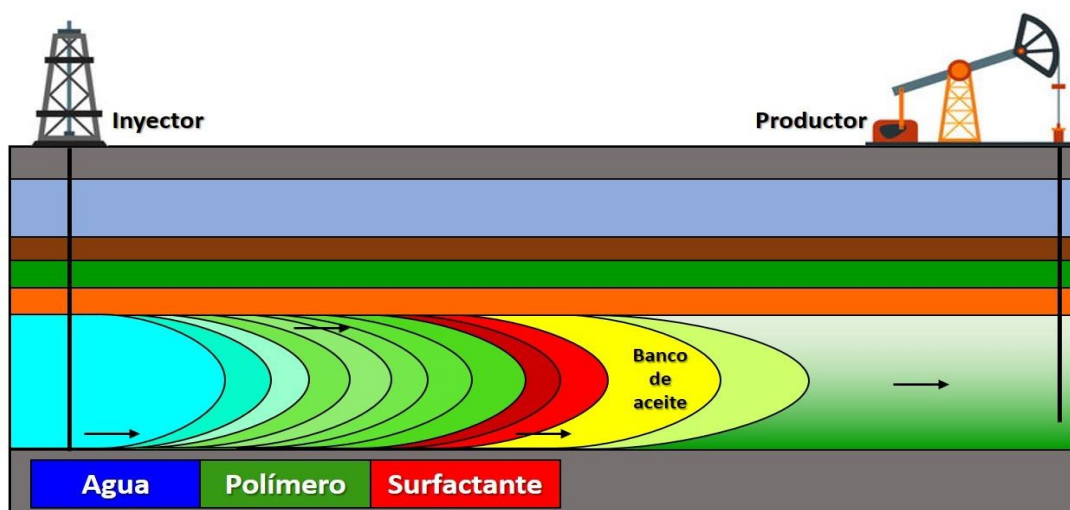
Nota: adaptado del cuaderno FIRP S357-C

1.2.4. Recuperación química

La recuperación química del petróleo hace referencia a aquellos procesos donde se hace uso de la inyección de químicos en el yacimiento, estos químicos pueden ser polímeros, surfactantes, reactivos de tipo alcalino, soluciones micelares, entre otras. Estos productos químicos son depositados en el pozo de manera similar a una inyección de agua, pero en este caso el desplazamiento del crudo y la mejora de este depende de las propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados y las fuerzas moleculares del crudo tratado (Alcántara, 2019). Es un método

que posee óptimas propiedades para lograr disminuir la tensión interfacial y lograr crear pequeñas emulsiones, las cuales facilitan el desplazamiento del crudo debido a la disminución de las fuerzas de interacción entre la superficie de la roca y los fluidos (crudo/agua) (Alcántara, 2019 y Schlumberger, 2023). En la **Figura 2** se puede visualizar el proceso general de la recuperación de crudo empleando procesos químicos.

Figura 2: Recuperación mejorada de crudo a través de procesos químicos.



Nota: Adaptada de Alcántara, A. (2019).

Para lograr la aplicación de estos métodos químicos es importante que el crudo que se va a recuperar sea de mayor viscosidad en comparación con los crudos que se van a recuperar por inyección de agua y/o gas y, a su vez posea un menor grado de viscosidad que los crudos seleccionados para la recuperación térmica; es imprescindible que exista una permeabilidad media en el pozo y tenga un nivel bajo de arcillas puesto que estas incrementan la absorción de los químicos que se inyectan (Alcántara, 2019).

1.2.5. Recuperación térmica

La recuperación térmica es un término general para hacer referencia a aquellos procesos de inyección en los cuales se introduce calor en un yacimiento (Schlumberger, 2023). Este método se emplea para lograr la extracción de crudos viscosos con grados API menores a 20, dado que este tipo de crudos no fluyen de manera natural, por ello, se realizan inyecciones de calor hasta que su viscosidad logra una reducción tal que permite su movimiento hasta los pozos productores (Perico Sánchez & Sierra Moya, 2021 y Schlumberger, 2023).

Durante el proceso de recuperación térmica, el crudo sufre varios cambios físicos y químicos como consecuencia del calor suministrado; propiedades como la viscosidad, gravedad específica y tensión interfacial se ven alteradas, y a su vez varias reacciones químicas, tales como el craqueo, se involucran en el proceso, cambiando la naturaleza química del crudo producido en superficie (Schlumberger, 2023 y Christine, Jansch & Dingel, 2018).

El proceso de recuperación térmica es muy importante y se subdivide en dos tipos, el primero es la inyección de fluidos calientes que puede aplicarse de manera continua o cíclica; mientras que el segundo método es la inyección de agua caliente y combustión *in-situ* (Perico Sánchez & Sierra Moya, 2021).

1.2.5.1 Inyección de vapor cíclica

Este método de recuperación mejorada de petróleo es ampliamente utilizado para yacimientos de crudo pesado y extrapesado. Este proceso se realiza en ciclos, alternando el proceso en tres etapas, inyección de vapor, período de reposo o remojo y producción de crudo. En este proceso, se inyecta vapor en condiciones de temperatura en el intervalo de 250 °C y 320 °C, aunque

puede variar dependiendo de las características específicas del yacimiento y el crudo, induciendo una reducción significativa de la viscosidad del crudo debido a la disminución de las fuerzas intermoleculares.

Seguidamente, se establece un período de remojo, el cual permite una mayor penetración del vapor y una reducción más prolongada de la viscosidad. Posteriormente, se observa un incremento significativo en la tasa de producción instantánea, atribuible a la disminución de la viscosidad del crudo y al aumento de la presión capilar.

Sin embargo, en cada ciclo la tasa declina progresivamente a medida que se agota el banco de petróleo calentado, acercándose a los niveles de producción primaria. Para mantener una producción económica, se repiten estos ciclos de inyección y producción. (Perico Sánchez & Sierra Moya, 2021 y Schlumberger, 2023).

1.2.5.2 Inyección de vapor continua

En el proceso de inyección de vapor continua, se suministra vapor constantemente a través de pozos inyectoros para lograr el desplazamiento del crudo hacia los pozos de producción. Una vez el vapor alcanza la zona cañoneada del pozo de inyección, el vapor se desplaza hasta la superficie por diferencia de densidad con respecto a los otros fluidos. El aumento en la temperatura como resultado de la transferencia energética produce una expansión térmica en los fluidos del yacimiento, reduciendo la viscosidad y facilitando la extracción del crudo mejorado (Perico Sánchez & Sierra Moya, 2021).

1.2.5.3 Tecnologías híbridas para la inyección de vapor

Las tecnologías híbridas, caracterizadas por la combinación de inyección de vapor con diversos aditivos (surfactantes, polímeros, nanopartículas y catalizadores), han surgido como una alternativa prometedora para optimizar la recuperación de crudos pesados y extrapesados. Estas tecnologías buscan mejorar la eficiencia de los procesos convencionales mediante la reducción de la viscosidad del crudo, la mejora de la movilidad del fluido y la alteración de las propiedades interfaciales (Morales, 2021 y Pérez et al., 2018). En particular, la acuatermólisis catalítica, que combina la inyección de vapor con la adición de catalizadores, ha sido objeto de numerosos estudios debido a su potencial para incrementar significativamente la tasa de recuperación y reducir la producción de gases ácidos como H_2S . Estas tecnologías no solo prolongan la vida útil de los pozos, sino que también minimizan el impacto ambiental al reducir la cantidad de vapor inyectado y mejorar la calidad del petróleo producido (Pérez et al., 2018).

1.3. Acuatermólisis

Se ha demostrado que la inyección de vapor al petróleo pesado produce un rompimiento de enlaces tipo heteroátomo-carbono y el desprendimiento de nuevas fracciones de crudos de mayor complejidad y fracciones livianas como resultado del rompimiento de cadenas alquílicas principalmente (Aliev, 2021).

He aquí algunos de los efectos específicos de los asfaltenos en el crudo pesado:

- Formación de agregados de asfaltenos: Los asfaltenos pueden formar agregados, causando problemas durante el refinado, ya que pueden ensuciar los catalizadores y otros equipos.

- Mayor contenido de azufre: Los asfaltenos suelen ser ricos en azufre, y su presencia puede aumentar el contenido de azufre del petróleo. Esto puede hacer que el petróleo sea más corrosivo y difícil de refinar.
- Mayor densidad: Los asfaltenos también son más densos que otros componentes del crudo, y pueden aumentar la densidad del petróleo. Esto puede dificultar su transporte y almacenamiento.
- La presencia de asfaltenos puede dificultar y encarecer la extracción, el refinado y el transporte de crudo pesado. Sin embargo, existen varios métodos para reducir la cantidad de asfaltenos en el crudo, lo que puede mejorar los costos de producción y procesamiento (Mettler-Toledo International Inc., 2020).

Diversas investigaciones sobre las reacciones de acuatermólisis han demostrado que ciertas especies de metales de transición intensifican las velocidades de las reacciones químicas que mejoran la viscosidad del petróleo (Aliev, 2021).

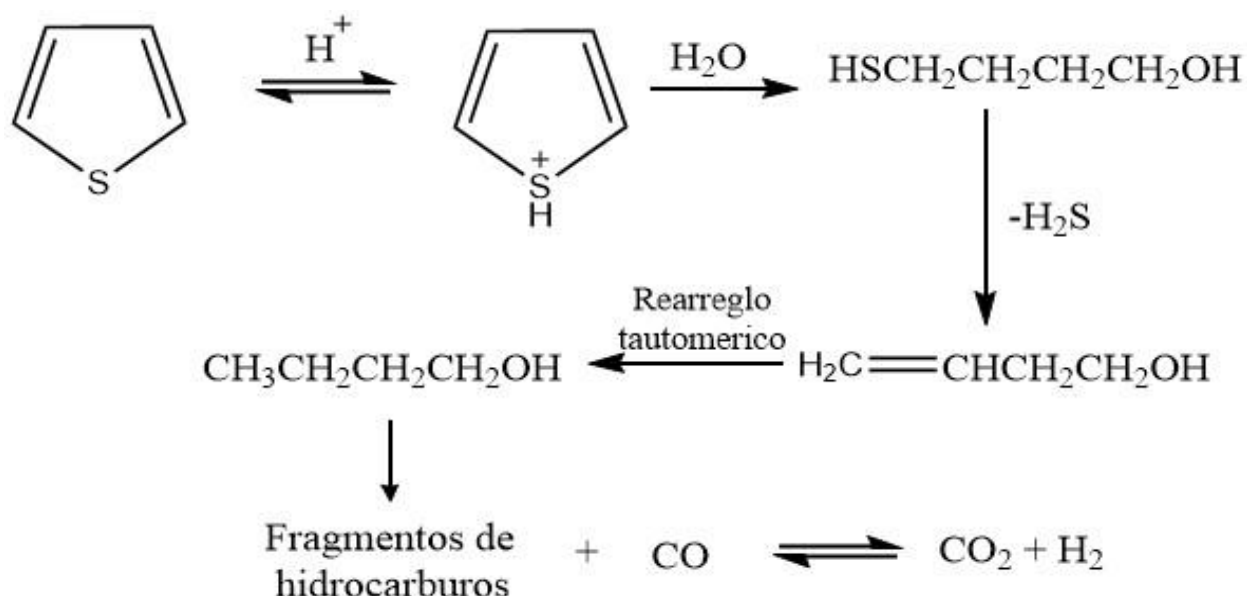
En este proceso se presentan reacciones como la pirólisis, hidrólisis, reacción de desplazamiento del gas de agua o W.G.S (*Water Gas Shift* por sus siglas en inglés) y la hidrosulfuración.

La W.G.S e hidrosulfuración participan en la reducción del contenido de moléculas de azufre y oxígeno, produciendo moléculas de menor peso molecular como dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), ácido sulfhídrico (H_2S) y, gas de hidrógeno (H_2) (Arboleda, Castillo & Muñoz, 2018 y Aliev, 2021).

La temperatura mínima necesaria para que se produzca la disociación del agua en protones (H^+) y aniones (OH^-) es de 200°C . Estos iones reaccionan con compuestos alquílicos tipo C-S y

estructuras como los tiofenos y benzotiofenos, generando productos como H_2S , CO_2 , H_2 y nuevos hidrocarburos que no estaban presentes antes de la inyección de vapor (ver **Figura 3**). Una vez que se genera el H_2S , muestra solubilidad tanto en la fase de hidrocarburos como en la fase acuosa. La concentración de H_2S en cada una de estas depende de varios factores, incluyendo la presión, la temperatura, el pH del agua, la proporción de los fluidos, etc (Aliev, 2021 y Hyne, 1986).

Figura 3: Reacción general de acuatermolisis.



Nota: adaptada de "Approach of Partitioning of H_2S Generated In Situ in Oil Reservoir Fluids"

Por otra parte, la acuatermolisis catalítica se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre 200 y 300 °C. La adición de precursores o catalizadores con metales de transición, disminuye la energía de activación necesaria para romper los enlaces C-C (145 kcal/mol), C-S (66 kcal/mol), C-N (75 kcal/mol) y C-O (86 kcal/mol) C=C (151 kcal/mol) (Shokrlu & Babadagli, 2013); presentes en las moléculas de hidrocarburo. Al reducir esta barrera energética, los catalizadores

aceleran las reacciones de pirólisis, favoreciendo la formación de moléculas más pequeñas y de mayor valor agregado (Shokrlu & Babadagli, 2013 y Zhao, Zhi & Frenking, 2022).

Este proceso se logra a través de mecanismos catalíticos que involucran la adsorción de reactantes en la superficie del catalizador y la formación de intermediarios de reacción, de la misma manera se hace imperativo el uso de agentes donadores de hidrógeno con el fin de prevenir la polimerización de radicales libres como producto de la pirólisis de moléculas pesadas como resinas y asfaltenos, puesto que, en algunos casos, la cantidad de agua inyectada no es la suficiente para lograr reemplazar la cantidad de hidrógeno necesario (Arboleda, Castillo & Muñoz, 2018)

El craqueo de moléculas con alto peso molecular como los asfaltenos bajo tratamiento con vapor acontece principalmente a través de enlaces sulfúricos de naturaleza alifática débil que se desestabilizan en presencia de grupos funcionales atractores de electrones (Núñez-Méndez et al., 2021).

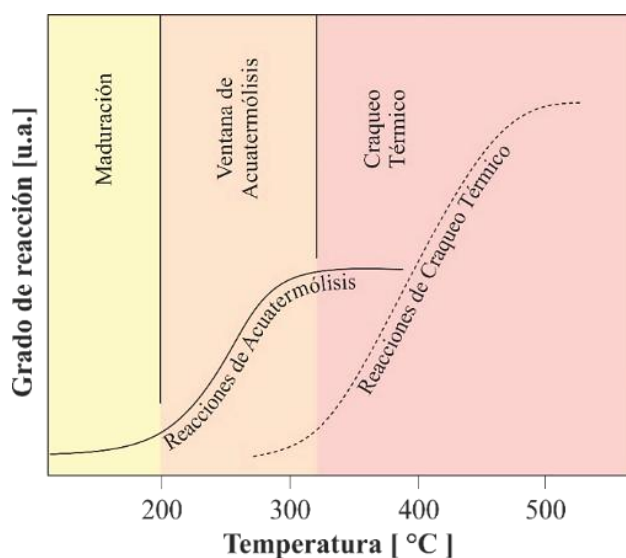
La adición de catalizadores a la inyección de vapor se denomina acuatermólisis catalítica y este proceso genera un crudo mejorado, el cual se produce una reducción del peso molecular medio del crudo, reduciendo su contenido de asfaltenos, resinas y azufre, entre otros.

1.3.1. Reacciones de Acuatermólisis

La generación de gases ácidos como producto de la inyección de vapor da lugar a la ocurrencia de diversas reacciones químicas en el pozo; reacciones que se han venido investigando durante los últimos años (Salas Chia et al., 2020). Siguiendo la etapa de explotación del pozo y la temperatura indicada para cada proceso, se logran encontrar diversas regiones o intervalos de temperatura donde se llevan a cabo reacciones in situ, como se logra ver en la **Figura 4**.

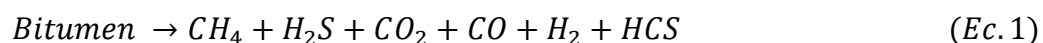
La etapa catalítica de la acuatermólisis se desarrolla de manera óptima en un intervalo de temperatura que oscila entre 200 y 325 °C, coincidiendo con los rangos típicos empleados en los procesos de inyección de vapor (Hyne, 1986). Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de acuatermólisis son el resultado del proceso químico final entre el contacto del crudo pesado y el vapor de agua que se encuentra dentro del rango de temperatura anteriormente descrito.

Figura 4: Grado de reacción de acuerdo con la temperatura de yacimiento.



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

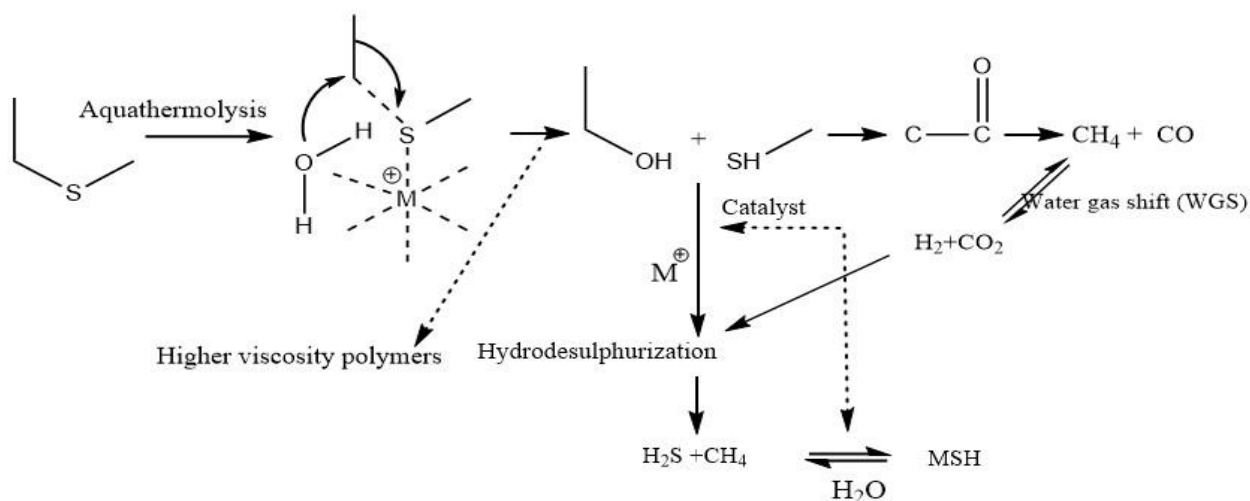
En el yacimiento, el crudo sufre una transformación en su naturaleza, consecuencia de la interacción entre la energía suministrada por el vapor y los minerales presentes en el crudo, dando la formación de productos como el metano (CH₄), ácido sulfhídrico (H₂S) e hidrocarburos con menor peso molecular, como se muestra en la ecuación 1 (Salas Chia et al., 2020).



Cabe destacar que durante las reacciones de acuatermolisis se producen reacciones intermedias relacionadas a subprocessos de hidrolisis, *Water Gas Shift*, pirolisis e hidrodesulfuración (Muraza & Galadima, 2015). En el proceso de Water Gas Shift se da una reacción de tipo reversible, en la cual el CO y el H₂S se transforman en CO₂ e Hidrogeno, como se muestra en la **ecuación 2** y **Figura 5**.



Figura 5: Mecanismo de reacción en acuatermolisis catalítica

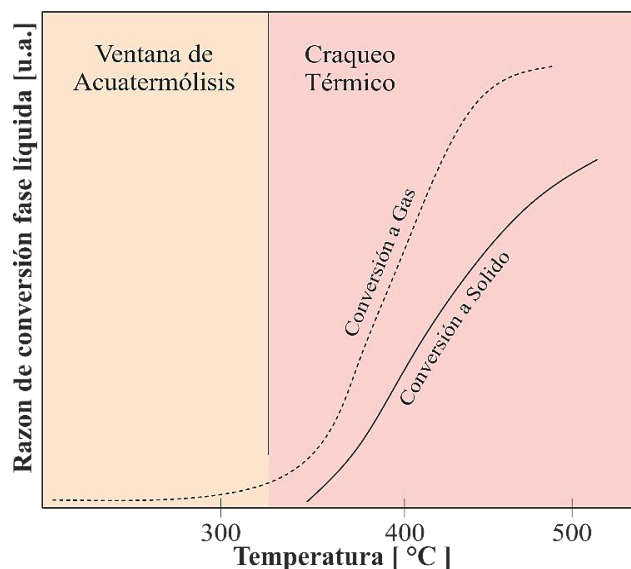


Nota: adaptada de ‘‘Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil’’.

A diferencia de la combustión in situ, donde la oxidación de compuestos orgánicos produce principalmente CO₂ y H₂O, la acuatermolisis catalítica promueve la ruptura selectiva de heteroátomos (S, N) y la formación de hidrocarburos de menor peso molecular. Esta selectividad

se atribuye a la presencia de catalizadores y a la menor disponibilidad de oxígeno, lo que limita las reacciones de oxidación (Salas Chia et al., 2020).

Figura 6: Proporción de conversión de la fase líquida de acuerdo con la temperatura de operación.



Nota: Adaptado de Hynes, 1986 Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction.

En la región de transición entre la acuatermolisis y el craqueo térmico, caracterizada por un rango de temperaturas intermedias, predominan las reacciones de ruptura de enlaces C-S-C y C-N-C, favorecidas por las condiciones de alta temperatura y presión típicas de la inyección de vapor.

La **Figura 6** ilustra la proporción de transformación de la fase líquida según la temperatura del ajustada en cada proceso. En la región de la ventana de acuatermolisis, la conversión líquido-

líquido es mínima, y la conversión a la fase gaseosa es insignificante debido a la baja reactividad del crudo.

Por otro lado, en la región de craqueo térmico, se observa una mayor conversión a la fase gaseosa y la aparición de una fase sólida, que corresponde a la formación de coque. En condiciones normales, las reacciones de acuatermólisis generan cantidades significativas de ácido sulfhídrico, lo que plantea problemas para la integridad de los pozos de producción, la gestión del crudo y las condiciones de seguridad y salud de los trabajadores (Salas Chia et al., 2020 y Hyne, 1986).

1.3.2. Acuatermólisis catalítica

La acuatermólisis catalítica, es la técnica con mayor proyección y que mejores resultados ha presentado tras su aplicación para la mejora y recuperación de crudo pesado. Esta es una tecnología emergente en la industria petrolera que consiste en la inyección de vapor en presencia de catalizadores en el yacimiento para reducir la viscosidad del petróleo pesado y aumentar su recuperación (Wang et al., 2010 y Arboleda, Castillo & Muñoz, 2018).

La acuatermólisis catalítica, como proceso complejo, requiere un alto nivel de control y monitoreo para garantizar su eficacia y seguridad (Wang et al., 2010). Aún más interesante resulta el hecho de que, los minerales pueden acelerar la acuatermólisis, lo que puede ser beneficioso para la extracción de petróleo en pozos o cuencas (Fan, Zhang & Lin, 2018); este proceso es especialmente eficaz en la descomposición de compuestos que contienen azufre, ya que el vapor de agua ayuda a romper los enlaces C-S de los compuestos sulfurados presentes en el crudo pesado (Arboleda, Castillo & Muñoz, 2018).

Al romper estas cadenas de azufre, se mejora significativamente la calidad del crudo y aumenta el rendimiento de hidrocarburos más valiosos. Adicionalmente la acuatermólisis catalítica se ha convertido en un método complementario en el recobro térmico de hidrocarburos, debido a sus beneficios económicos y ambientales por la disminución en la formación de H₂S (Salas Chia et al., 2020).

Emplear catalizadores en los procesos de recuperación es un tópico de gran interés en la industria, por tanto, investigaciones asociadas a la misma han sido cada vez más imperativas y relevantes; prueba de ello se expone en el Apéndice 1, **Tabla 5**.

Los resultados de estas investigaciones han demostrado en su gran mayoría que la implementación de diferentes componentes catalíticos permite acelerar la ocurrencia de las reacciones de acuatermólisis tras disminuir la energía de activación de estas, lo que aumenta su efectividad y rendimiento (Salas Chia et al., 2020).

El ejemplo más característico de la adición de catalizadores sobre procesos de recuperación la presentan Wang, Chen, He, Li, & Yang, donde a un proceso de inyección de vapor se le agregó naftenato de Hierro y naftenato de molibdeno, lo que produjo reacciones adicionales de pirolisis, apertura de anillos, alcoholización, isomerización de moléculas, despolimerización y algunas esterificaciones mejorando las propiedades de los crudos (Chen et al., 2010). Por otra parte, adicionar sales metálicas sobre yacimientos *in-situ*, promueve la producción de naftenos metálicos, de gran importancia en los procesos de extracción de crudo, dada la correlación directa que presentan con la disminución de la velocidad de rompimiento de estructuras moleculares C-S-C (Salas Chia et al., 2020)

. Estas cadenas son representativas porque los enlaces entre átomos de carbono y azufre son los que tienden a romperse dada la baja energía que se requiere para ello, esta particularidad se demuestra sobre todo en estructuras alifáticas o estructuras aromáticas complejas (Salas Chia et al., 2020 y Hyne, 1986).

El rompimiento de estas estructuras genera como subproducto sulfuro metálico, que es estabilizado por la presencia de átomos de hidrogeno los cuales son liberados al medio tras las reacciones de *wáter gas shift*, este proceso se demuestra mejor en la **Figura 7(a)**. Es importante destacar que el catalizador (en este caso naftenato metálico) es utilizado para generar sulfuro metálico, un catalizador *in-situ* que disminuye la aromaticidad de las moléculas presentes, impulsando la producción de componentes livianos y de estructuras alifáticas (Salas Chia et al., 2020).

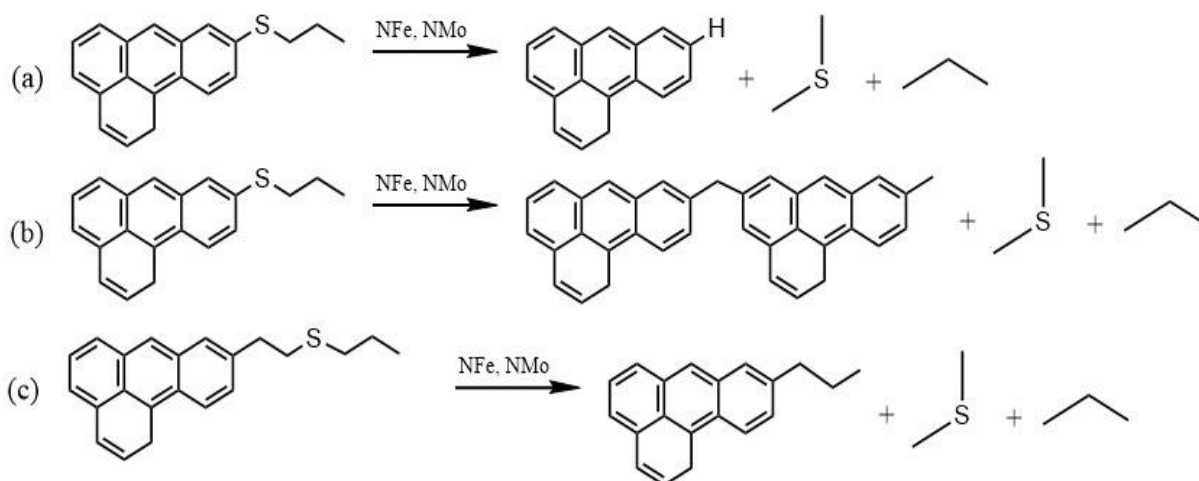
No obstante, es determinante aclarar que, cuando la presencia de hidrogeno en el medio no es el suficiente, los radicales libres producto de las reacciones de acuatermólisis presentan procesos de policondensación de anillos aromáticos, lo que a su vez presenta un resultado adverso al deseado, tal como se muestra en la **Figura 7(b)** (Salas Chia et al., 2020).

Una tercera reacción se presenta cuando el azufre se encuentra inicialmente enlazado a dos estructuras alifáticas; el rompimiento de estos enlaces es mucho menos complejo que otros y a su vez permite una generación más prolifera de sulfuro metálico, permitiendo de manera más idónea la estabilización de las estructuras, tal como se demuestra en la **Figura 7(c)** (Salas Chia et al., 2020).

El cambio estructural de los hidrocarburos se conoce como “*upgrading*” químico o mejoramiento *in-situ*. Estos cambios influyen de manera directamente proporcional a las

propiedades fisicoquímicas del crudo tratado, generando cambios positivos en el recobro de este y los posteriores procesos a los que se pueda ver sujeto en la superficie.

Figura 7: Efecto del catalizador sobre los radicales libres.



Nota: Adaptado de Salas-Chía, Luis & Núñez Méndez, Keyner & León, Paola & Bermúdez, Adán & Muñoz Navarro, Samuel. (2020).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la investigación se utilizaron muestras de cuatro crudos colombianos obtenidos de yacimientos en el departamento del Meta y el Magdalena medio, los cuales se pueden identificar como C1, C2, C3 y C4. En la **Tabla 1** se reportan propiedades de los yacimientos y los crudos, las muestras, previamente etiquetadas, fueron usadas bajo condiciones de laboratorio y los asfaltenos obtenidos fueron depositados en una cámara de baja humedad, para evitar interacciones moleculares no deseadas con el medio ambiente.

Tabla 1: Propiedades de yacimiento y crudos reportados.

Propiedades de Yacimiento				
	C1	C2	C3	C4
Porosidad	25 - 27	9 - 17	13 – 23	8 - 17
Espesor neto (ft)	50 - 80	-	24 – 36	28 - 38
Permeabilidad (mD)	0,6 - 1	0,7 - 1,6	-	-
Presión inicial de yacimiento (Psi)	875 (Psi)	-	332 (Psi)	-
Temperatura de yacimiento (Psi)	106 - 109	185 - 204	60 – 180	50 - 150
Propiedades de Crudo				
	C1	C2	C3	C4
Gravedad API	11,5 – 12,5	18,3	14,9	3,2
Azufre (%w)	-	-	1,716 – 1,811	1,22 (aprox)
Viscosidad (cP)	700 - 900	560 - 700	125 - 175	-
Contenido de asfaltenos (%w)	3,0 – 3,4	15,0 – 16,0	12 – 18	1,8 – 3,0

2.1 Extracción de asfaltenos:

Los asfaltenos se extrajeron de los crudos siguiendo la norma ASTM D6560-22 (ASTM International, 2021), utilizando tolueno y *n*-heptano como solventes. El *n*-Heptano fue usado para la extracción de las fracciones pesadas del crudo (asfaltenos) y el tolueno para la disolución de este. Durante la extracción se utilizó una proporción de *n*-heptano/crudo 20:1; para ello, la mezcla se preparó en un balón de fondo redondo de 5000 mL posteriormente, la solución se sometió a un proceso de reflujo a 95 °C durante 2 horas, se dejó reposar por 48 horas y se filtró aplicando vacío. Los sólidos filtrados fueron secados en un horno de calentamiento a 60 °C durante 24 h.

Cabe resaltar que, para alcanzar la temperatura óptima a la cual los asfaltenos son extraídos (100°C), se calentó la solución gradualmente (en intervalos de 10°C cada 30 min) con el fin de evitar cambios bruscos en el sistema. Adicionalmente, se emplearon cristales de silicato como controladores de la ebullición. Posteriormente, se dejó la solución en reposo por 24 horas más para garantizar la interacción completa “soluto-solvente”.

Para separar las trazas de crudo de los asfaltenos, se depositó el sólido en un recipiente de celulosa con una cama de fibra de vidrio y cristales de silicato; este a su vez se dispuso en un ensamblaje Soxhlet, que permitió llevar a cabo de manera eficaz la extracción sólido-líquido, la mezcla fue diluida utilizando la técnica de reflujo con *n*-heptano durante 72h, con el fin de eliminar sólidos no deseables presentes en la muestra; siguiendo la norma ASTM D6560-22, se realizó un segundo tratamiento Soxhlet con tolueno para buscar la mayor pureza de los asfaltenos realizando el mismo procedimiento antes mencionado.

La **Ecuación 3**, se usa para determinar la cantidad en gramos de asfaltenos obtenidos por cada muestra de crudo tras realizar el procedimiento descrito, no obstante, se recuerda al lector

que existen mediciones previas realizadas por los campos de procedencia de los fluidos que ofrecen una respuesta inicial al contenido de asfalteno presente en cada muestra (Ver **Tabla 1**), el cual se usó como valor referencia para comparar de manera minuciosa los contenidos obtenidos por los autores y la fiabilidad de los procedimientos empleados.

Ecuación de obtención de sólidos (S_o),

$$S_o = Ptm - PM - \sum_{m=1}^n (Pf_n) \quad (Ec. 3)$$

Donde S_o = gramos de solido obtenidos, Ptm = peso total de la muestra, PM = peso del porta muestras y " Pf_n " = peso de los papeles filtro.

2.2 Acuatermólisis y acuatermólisis catalítica

2.2.1 Acuatermólisis

Un reactor tipo batch se utilizó para realizar la acuatermólisis y la acuatermólisis catalítica, utilizando naftenato de hierro como catalizador. Inicialmente, para el proceso de acuatermólisis sin catalizador, se empleó un cilindro de hierro (volumen del cilindro ~ 11mL) al cual se le añadieron 0.6 g de asfalteno y 3 mL de tolueno; el sistema fue llevado a agitación constante durante 30 min asegurando la homogenización completa de los reactivos. Posteriormente se adicionaron 1.5 mL de agua (en proporción 1:2 con respecto al tolueno), el cilindro fue sellado y requintado para evitar las fugas.

Una vez sellado el sistema fue presurizado con nitrógeno (460 - 480 psi) y se realizó la prueba de fugas sumergiendo el reactor en un recipiente con agua, asegurando que no se presenta la formación de burbujas, verificando su hermeticidad. Con el reactor listo, la mezcla se sometió

a calentamiento empleando un baño térmico, en el cual el reactor fue calentado a 273 °C durante 48 h. Las condiciones de las variables (temperatura, presión y tiempo de reacción, mostradas en la **Tabla 2**) se fijaron según trabajos previos en la literatura.

Posteriormente, el sistema se dejó enfriar durante 12 h y se despresurizó lentamente; la mezcla obtenida fue sometida a centrifugación a 6000 rpm durante 20 min para separar el agua de la fracción de hidrocarburos. El producto resultante sin agua se rotoevaporó a 118 °C hasta sequedad, extrayendo el tolueno inmerso y dejando únicamente los asfaltenos tratados con acuatermólisis. Los asfaltenos obtenidos después de la acuatermólisis se denominaron C1-Aq, C2-Aq, C3-Aq y C4-aq; se caracterizaron empleando técnicas analíticas como FTIR-ATR, RMN (^1H y ^{13}C), MALDI y análisis elemental.

Tabla 2: Condiciones del tratamiento de acuatermólisis.

CONDICIONES DEL TRATAMIENTO DE ACUATERMÓLISIS	
Temperatura (°C)	273
Solvente (mL)	5
Tiempo (h)	48
Tiempo de mezcla con agitador (min)	30
Volumen del cilindro (mL)	11
Presión Inicial (PSI)	470
Muestra (g)	250

2.2.2 Acuatermolisis Catalítica

En las pruebas con catalizador (naftenato de hierro – NFe), se añadieron 0.1 g de NFe junto con los 0.6 g de asfalto, se le adicionaron 3 mL de tolueno y se realizó el procedimiento de la misma manera que sin catalizador (punto 2.2.1). Los asfaltos obtenidos después de la acuatermolisis catalítica se denominaron C1-AqCat, C2- AqCat, C3-AqCat y C4-AqCat. En total para la caracterización se usaron 8 asfaltos recuperados de diferentes crudos colombianos, y cuatro asfaltos originales para un total de 12 muestras de asfaltos.

3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Espectroscopia por Infrarrojo FTIR-ATR

La espectroscopia FTIR permite determinar la energía absorbida por los grupos funcionales presentes en una muestra, expresada en términos de absorbancia o transmitancia; para el presente trabajo se realizaron las mediciones haciendo uso de un FTIR Nicolet Summit X; en el cual se determinó un rango espectral en el campo del infrarrojo medio (300 cm^{-1} a 3300 cm^{-1}).

Este equipo cuenta con el ensamblaje de una celda ATR (*Attenuated Total Reflectance*) compuesta por un cristal de diamante de un paso, cuyo ángulo de incidencia presenta un valor constante de 45 grados; el perfil espectral fue obtenido mediante el software OMNIC Paradigm en formato de texto (.txt), licenciado con la adquisición del equipo. Además, se hizo el análisis usando un barrido de 32 scans para obtener la mayor calidad en la relación señal-ruido.

Esta técnica se usó para identificar la presencia de grupos funcionales orgánicos que componen las muestras de asfaltos. Se pudo realizar la identificación de los grupos funcionales presentes asociándolos a la existencia e intensidad de las señales reportadas (cm^{-1}).

3.2 Espectroscopia por RMN ^{13}C - ^1H

Los espectros se tomaron en un espectrómetro Bruker AvanceIII de 400 MHz con un campo de 9.4T. Las muestras de asfaltenos se diluyeron en una solución de cloroformo deuterado (CDCl_3) a una concentración aproximada del 4 % en peso (% wt) y se utilizó tetrametilsilano (TMS) para ajuste de la escala. Los espectros fueron procesados con el software MestRenova, el ajuste de la fase y la corrección lineal se realizaron mediante corrección manual.

3.3 Análisis elemental (C-H-N-S-O)

El análisis elemental se realizó en un Perkin Elmer 2400 CHNS/O Series II. Los resultados del análisis CHNS/O se obtuvieron mediante combustión en presencia de oxígeno puro, generando CO_2 , H_2O , NO_x y SO_2 . Estos productos de la combustión fueron medidos utilizando un detector de conductividad térmica (TCD).

Las pruebas se realizaron empleando Sulfanilamida como patrón estándar, con las siguientes composiciones en peso: C:41.81 %, H: 4.65 %, N: 16.25 %, S:18.65, y O: 18.64 %. Los resultados obtenidos fueron analizados empleando office Excel como software de tratamiento de datos.

3.4 Espectrometría de Masas MALDI TOF-TOF.

Para los ensayos MALDI, se utilizó un espectrómetro de masas MALDI TOF-TOF Bruker Ultraflexreme de Bruker Daltonics, Billerica, MA. Este equipo está equipado con un láser Smart Beam de Nd ($\lambda = 355 \text{ nm}$), con una frecuencia de 1 kHz y una energía máxima de salida de aproximadamente 85 μJ por disparo. El láser tiene un pulso de 6 ns de duración y un ancho de spot que varía entre 10 y 100 μm , según las especificaciones del fabricante.

Los espectros de masas se obtuvieron en un rango de m/z de 90 a 1900 en modo reflectrón positivo, utilizando un voltaje de aceleración de 25 kV y un tiempo de extracción de iones pulsados (PIE) de 100 ns. Para el análisis MALDI, se preparó una solución de 2 mg de asfalteno en 1.5 mL de cloroformo. Se tomó una alícuota de 1 μ L de esta solución y se depositó sobre el porta muestras ideal del equipo

3.5 Equipos de Laboratorio

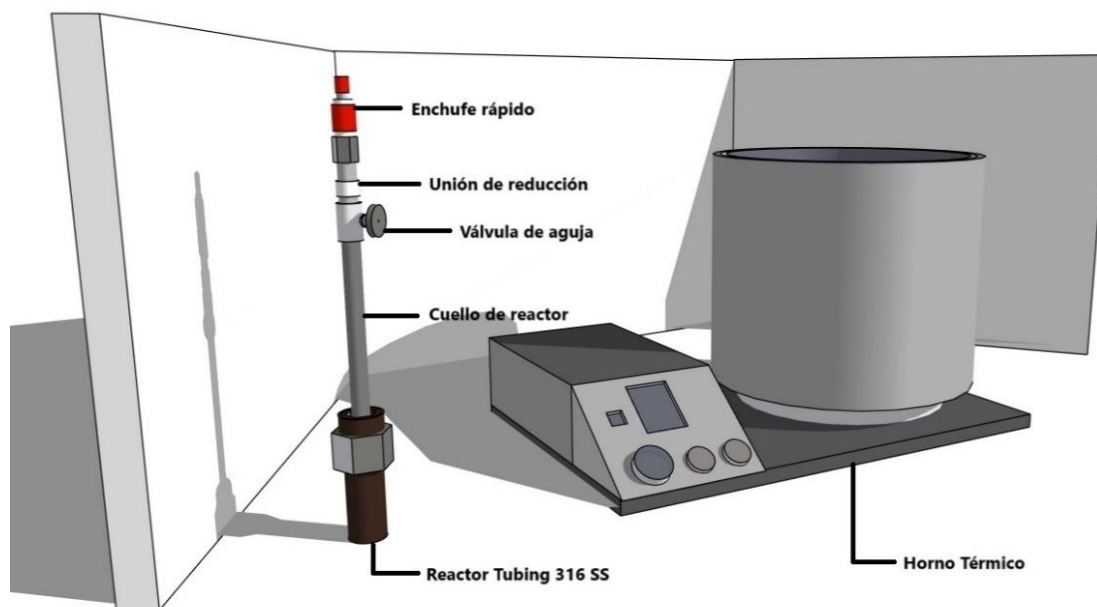
3.5.1. Reactor tipo *Batch*

Las pruebas de acuatermólisis (con y sin catalizador) de los asfaltenos se llevaron a cabo en un reactor tipo *Batch*, el cual opera como un sistema cerrado. El volumen interno es $\sim 11 \text{ cm}^3$ y un diámetro interno de 1,2 cm. Está compuesto por un recipiente cilíndrico que pesa 65,38 g, una base para la tapa con roscado interior que pesa 33,73 g y una tapa con enroscado interior de 291,17 g, sumando un peso total de 390,28 g. Antes de iniciar la prueba, es necesario aplicar lubricación en la unión para asegurar la efectividad del sello frente a las altas presiones y temperaturas a las que se expone.

3.5.2 Baño térmico

El baño térmico es popular porque reduce el riesgo de sobrecalentamiento o combustión al evitar el contacto directo de la muestra con la fuente de calor; el baño térmico se realiza con un horno circular, instalado en posición vertical, el cual presenta una longitud de calentamiento de 20 cm y un diámetro de 12.5 cm. Su estructura cuenta con un revestimiento de acero inoxidable, aislamiento en fibra cerámica y elementos de calentamiento en porcelana con resistencias integradas (ver **Figura 8**). La temperatura ajustada para las pruebas fue de 273 °C

Figura 8: Esquema del sistema del horno térmico.



3.5.3 Centrifuga

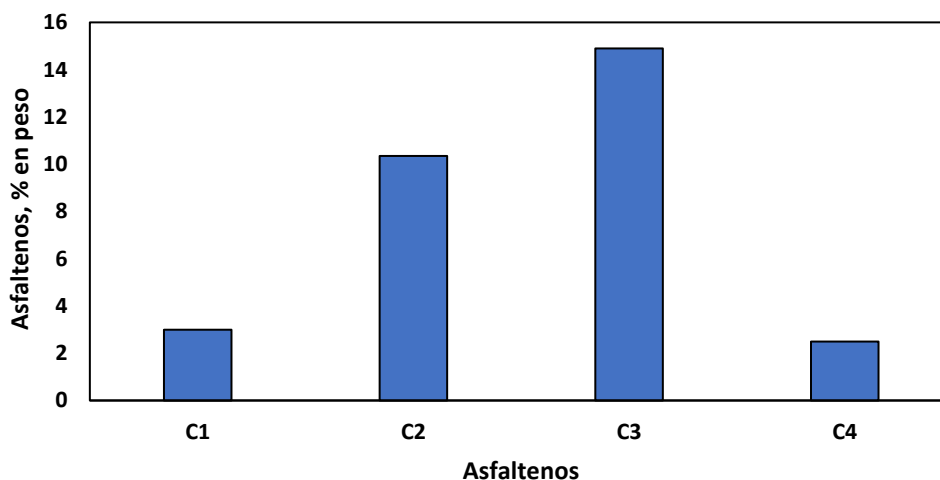
Una vez concluida la prueba, es imprescindible separar las fases de agua y aceite para su posterior análisis. Para lograr este propósito, se utiliza un equipo Hettich Universal 320 que opera bajo el principio de la centrifugación, aprovechando la aceleración de las fuerzas gravitacionales. Este equipo se vale del diferencial de densidades entre dos sustancias claramente definidas. A través de fuerzas rotacionales, se expulsan las partículas del líquido de mayor densidad, en este caso, el agua, permitiendo su deposición en el fondo del tubo, mientras que el fluido o fase orgánica compuesta de hidrocarburos de menor densidad queda en la parte superior del tubo, asegurando una separación eficiente. El equipo, de dimensiones compactas (346 mm de alto, 401 mm de ancho y 529 mm de profundidad) y con un peso de 31 kg, alcanza una velocidad máxima de 6000 revoluciones por minuto y tiene una capacidad máxima de 12 tubos de 15 mL cada uno.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Extracción de asfaltenos

Los resultados de los contenidos de asfaltenos en los crudos estudiados, se muestran en la **Figura 9**, estos presentan a C3 y C2 como los crudos que exhibieron mayores contenidos de asfaltenos, con 14.90% y 10.35%, respectivamente. Por el contrario, C1 y C4 presentaron los menores contenidos, con 2.99% y 2.49%, respectivamente. La variabilidad y naturaleza del contenido de asfaltenos procedentes de los crudos juega un papel importante en las propiedades fisicoquímicas de los crudos y en la reactividad térmica de estas fracciones complejas.

Figura 9: Porcentaje de extracción de asfaltenos para los cuatro crudos en estudio.

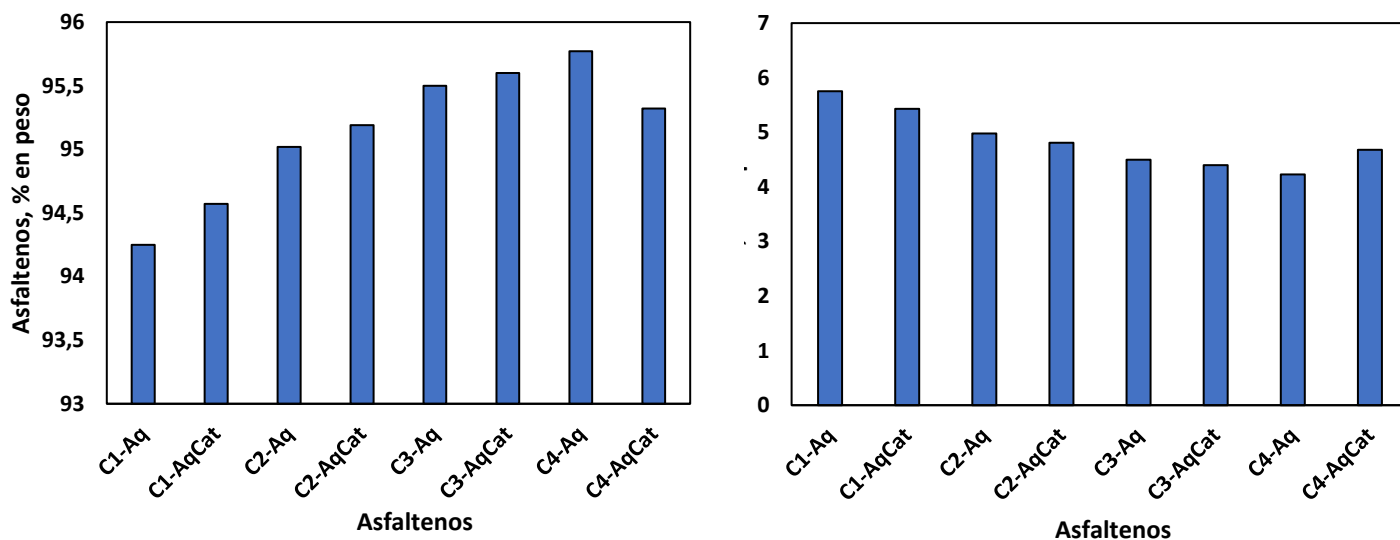


4.2. Acuatermólisis y acuatermólisis catalítica

Los resultados de los procesos de acuatermólisis, con y sin catalizador, presentados en la **Figura 10**, muestran un comportamiento interesante. Si bien se observa un ligero incremento en la

extracción de asfaltenos para los crudos C1, C2 y C3 al emplear naftenato de hierro como catalizador, esta diferencia es menor al 1%. Esto sugiere que, bajo las condiciones experimentales del reactor batch utilizado, la presencia del catalizador no influye significativamente en la concentración de asfaltenos.

Figura 10: Porcentaje de extracción de asfaltenos y gases producidos luego del proceso de acuatermólisis, con y sin catalizador.



Posterior a la realización de los ensayos de extracción de asfaltenos, acuatermólisis y acuatermólisis catalítica, se obtuvieron resultados que sirvieron como base para posteriores análisis fisicoquímicos. En la **Tabla 2** se detallan las condiciones específicas bajo las cuales se llevaron a cabo estas técnicas. En el proceso de acuatermólisis catalítica, se empleó naftenato de hierro de grado analítico como catalizador y un reactor Batch para facilitar las pruebas de reactividad. La incorporación del catalizador se justifica por su capacidad para reducir la energía

de activación necesaria para la generación de las diferentes reacciones y la ruptura de enlaces asociados a los heteroátomos presentes en los asfaltenos (Shokrlu & Babadagli, 20130).

En la primera etapa del proceso de acuatermólisis, el oxígeno presente en el vapor de agua interactúa con el carbono electrófilo unido al heteroátomo de azufre (S), que sufre una deficiencia de electrones debido al efecto inductivo; esta interacción debilita los enlaces C-S y O-H, lo que provoca que el azufre se vuelva electrodeficiente y capture un hidrógeno del agua, liberándolo en el medio de reacción (Salas Chia et al., 2020).

Posteriormente, se lleva a cabo una desulfuración catalítica que produce ácido sulfhídrico y cadenas carbonadas más ligeras, mediante una reacción de tipo *Water Gas Shift*. (**Figura 5**).

Por otra parte, la generación de gases en todos los experimentos confirma la ocurrencia de las reacciones de acuatermólisis. Además, el alto porcentaje de recuperación de asfaltenos y gases, superior al 90% en todos los casos, indica una eficiencia en el proceso y la ausencia de pérdidas significativas en el reactor.

Para el caso de los asfaltenos C4 se obtuvo mayor extracción sin el uso del catalizador, esto se debe, posiblemente, a las condiciones de operación y propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos, los cuales no favorecen de manera afectiva las reacciones de la acuatermólisis catalítica.

4.3 Métodos de caracterización

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la caracterización e identificación de familias de compuestos presentes en cada uno de los crudos estudiados. Estos resultados se basan en una combinación de técnicas analíticas avanzadas, incluyendo:

4.3.1 Análisis elemental

En la **Tabla 3** se presentan los resultados del análisis elemental de los crudos estudiados, antes y después de someterse al proceso de acuatermólisis, con y sin el uso de naftenato de hierro como catalizador. Los parámetros evaluados incluyen el contenido de nitrógeno (%N), carbono (%C), hidrógeno (%H), azufre (%S) y la relación H/C.

Los resultados revelan que el carbono y el hidrógeno son los componentes principales en todas las muestras, resultados esperados dado que evidentemente, forman el esqueleto fundamental de los asfaltenos. además, se destaca el aumento en la relación H/C de los asfaltenos tratados con acuatermólisis catalítica, lo que indica una transformación en su estructura molecular hacia una configuración más saturada y probablemente menos aromática; esta modificación conlleva posibles mejoras importantes en las propiedades de los crudos si se tratan *in-situ* con acuatermólisis (Mateus-Rubiano et al., 2024)

El contenido de azufre es significativo en cada muestra, ya que es el principal heteroátomo presente en la estructura de los asfaltenos. Después de la acuatermólisis este disminuye tras cada proceso, especialmente en presencia de naftenato de hierro. Esto puede ser atribuido a la capacidad del catalizador para romper los enlaces químicos entre el azufre y los asfaltenos (Kim et al., 2018), permitiendo la liberación y remoción de este heteroátomo. Adicionalmente la disminución en el contenido de azufre también puede ser atribuida a la formación de compuestos que se precipitan y se separan del sistema (Yang et al., 2018).

Estudios similares aclaran que los precursores metálicos en el hidrotreatmento de fracciones de aceite pesado en condiciones de temperatura alrededor de 280 °C permiten la formación de productos gaseosos de menor peso molecular. Aunque el proceso favorece la

conversión de fracciones pesadas hacia productos líquidos y gaseosos, la distribución y composición de estas fracciones depende de las condiciones de reacción y la naturaleza del precursor empleado (Kim et al., 2018 y Yang et al., 2018).

Tabla 3: Análisis Elemental de los asfaltenos antes y después de Acuatermolisis.

Asfaltenos	%N	%C	%H	%S	H/C
C1	1,74	84,78	11,21	2,37	1,58
C1-Aq	1,74	85,09	11,23	2,38	1,57
C1-AqCat	1,61	83,59	11,55	2,22	1,65
C2	1,44	84,61	10,43	4,18	1,47
C2-Aq	1,39	83,94	10,37	3,98	1,47
C2-AqCat	1,33	84,46	10,78	3,79	1,52
C3	1,57	84,32	10,84	4,72	1,53
C3-Aq	1,58	84,45	10,75	4,69	1,52
C3-AqCat	1,49	82,91	10,98	4,42	1,58
C4	1,65	85,55	11,35	2,3	1,58
C4-Aq	1,66	86,18	11,31	2,24	1,56
C4-AqCat	1,56	85,29	11,6	2,1	1,62

El asfalteno C1 presenta un comportamiento singular, pues al analizar los porcentajes de nitrógeno y azufre presentes en su estructura, se obtiene prácticamente el mismo resultado antes y después del proceso de acuatermolisis. En contraste, el uso de un catalizador conduce a una disminución en el contenido de nitrógeno y azufre, lo que sugiere rupturas de enlaces C-N y C-S

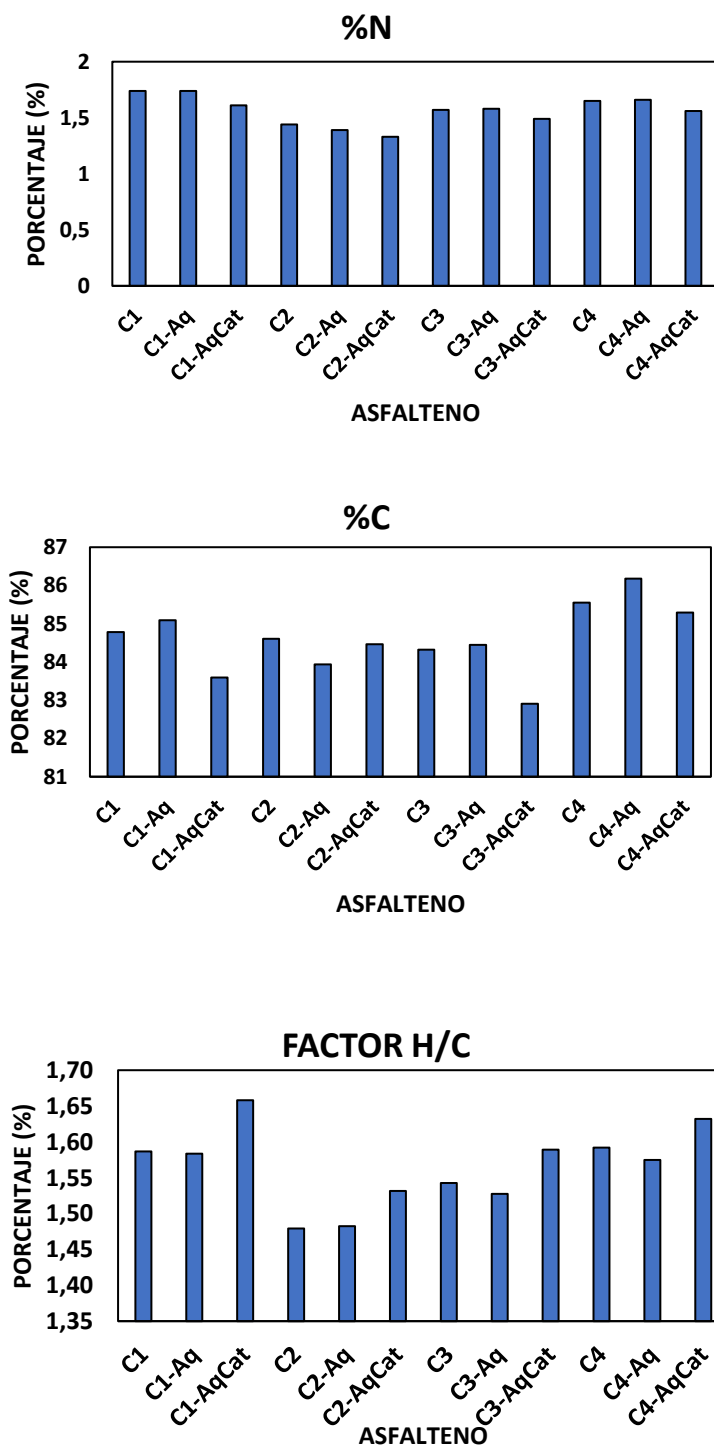
en la estructura de los asfaltenos. Además, se observa un aumento en el porcentaje de carbono después de la acuatermólisis, lo que podría estar relacionado con la polimerización de moléculas afines durante el proceso de rompimiento de enlaces.

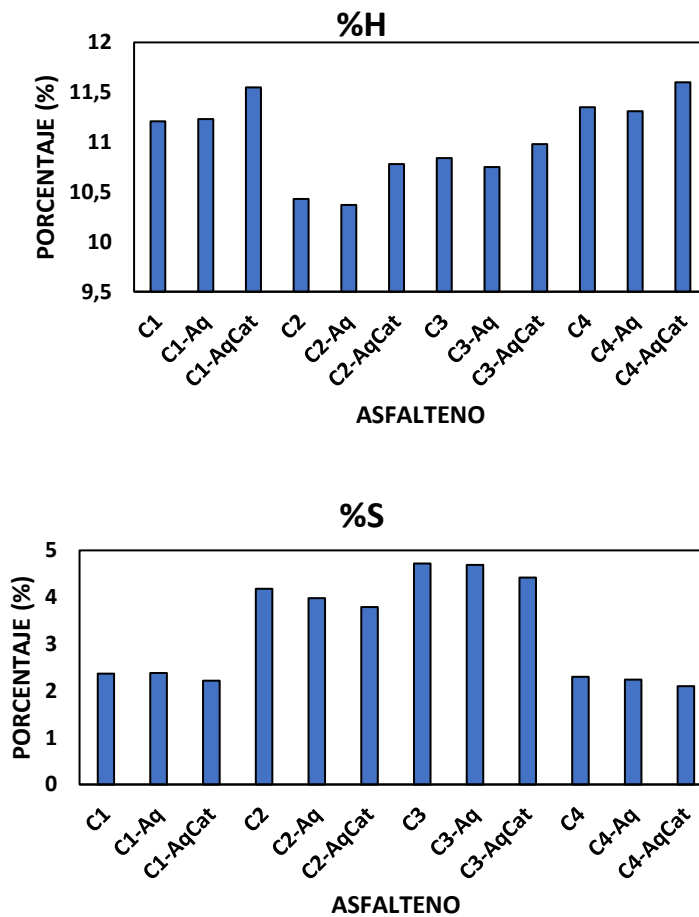
Por lo tanto, la presencia de catalizadores metálicos o minerales durante las reacciones de acuatermólisis puede mejorar las propiedades del petróleo crudo pesado bajo condiciones óptimas. Este proceso conduce a un aumento en la fracción de saturados y aromáticos, mientras disminuye el contenido de asfaltenos y resinas, lo que resulta en una reducción del peso molecular aparente.

Por su parte, el análisis del asfalteno C2 presenta similitudes con los resultados presentes en el crudo C1, aquí también se observa que los porcentajes de nitrógeno y azufre presentan una disminución como es de esperarse, favorecidos en presencia del catalizador porque disminuye la barrera energética facilitando el rompimiento de los enlaces Carbono-Heteroátomo. En adición, cuando los asfaltenos se someten al proceso de acuatermólisis, se obtiene un mayor porcentaje de carbono cuando se usa el catalizador, esto se debe a que, a pesar de la “fácil” ruptura de los enlaces, estos se estabilizan en mayor medida polimerizándose entre sí, lo que resulta en una mayor cantidad de carbonos en su estructura. Análogamente, el porcentaje de hidrógeno aumenta con el uso del catalizador debido a posibles alquilaciones en la misma, lo cual se confirma con la mayor relación H/C.

El asfalteno C3 evidencia los mismos comportamientos discutidos previamente, los porcentajes de nitrógeno, carbono y azufre disminuyen como es de esperarse cuando se hace uso de un catalizador en el proceso de acuatermólisis. No obstante, el porcentaje de hidrógeno aumentó en mayor proporción, esto se atribuye a una saturación del sistema por los hidrógenos presentes en el medio de reacción. Lo que se confirma por el aumento de la relación H/C.

Figura 11: Análisis elemental de los asfaltenos C1 – C4 antes y después del proceso de acuatermólisis con y sin catalizador





Con base en lo anterior, se concluye que en general, un aumento en la relación H/C en los asfaltenos, lo que sugiere una posible hidrogenación durante el proceso de acuatermolisis catalítica. Asimismo, se observa una disminución en la concentración de azufre, atribuible a la ruptura de los enlaces carbono-azufre de los compuestos sulfurados, los cuales se convierten probablemente en H_2S .

De igual manera, el contenido de nitrógeno disminuye, aunque no tan representativo; probablemente debido a la influencia de la aireación con N_2 .

"Los compuestos nitrogenados, probablemente estabilizados en forma de piridina, pirrol y amida, presentan una dificultad para su desnitrificación durante la reacción de acuatermólisis, que se supera con la utilización del catalizador, aunque es importante resaltar que definitivamente cada asfalteno tiene una reactividad diferente bajo las condiciones establecidas en esta investigación."

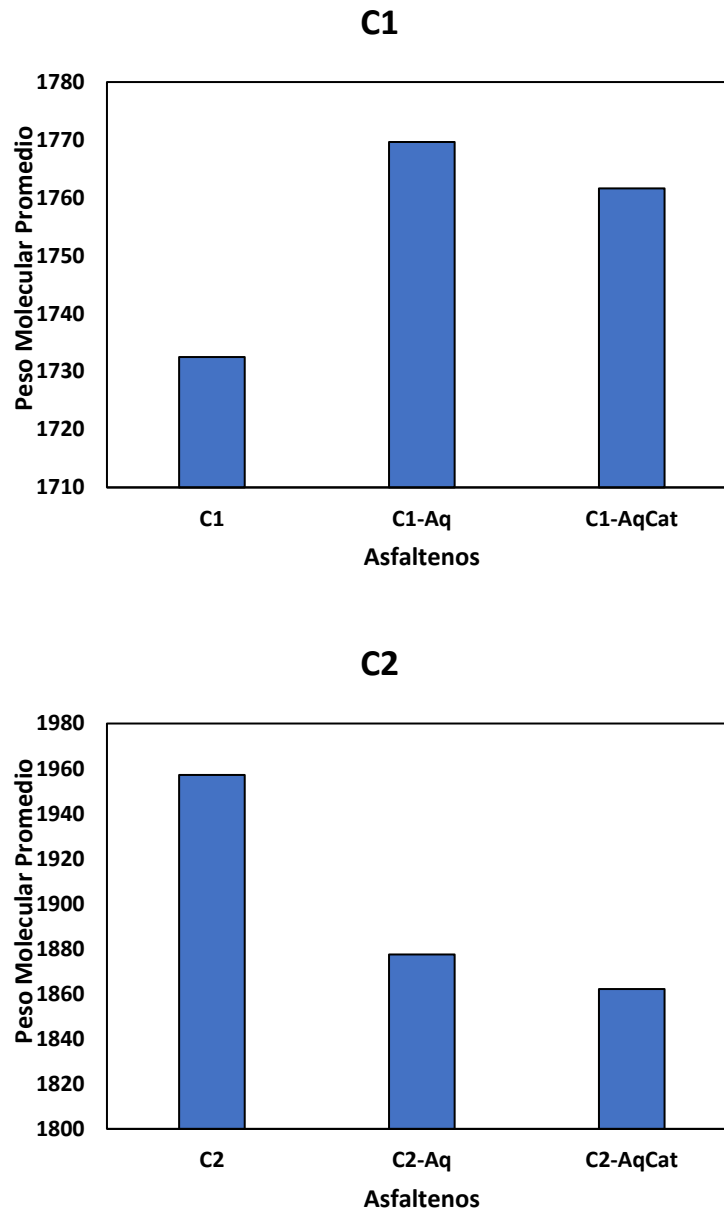
4.3.2 Espectrometría de masas (MALDI-TOF)

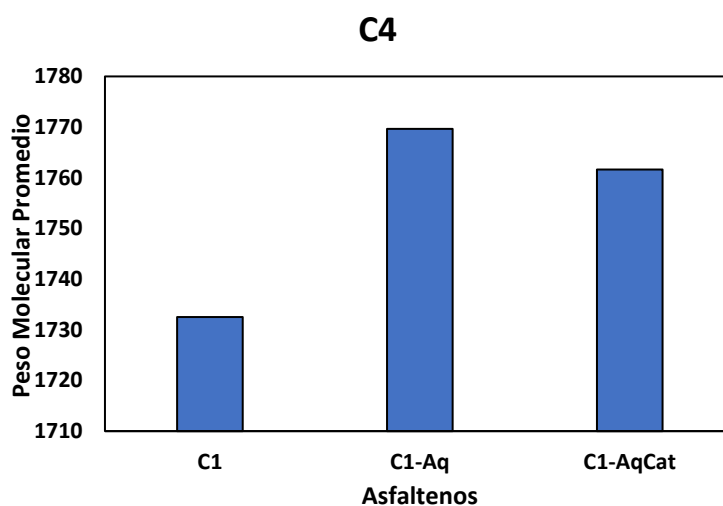
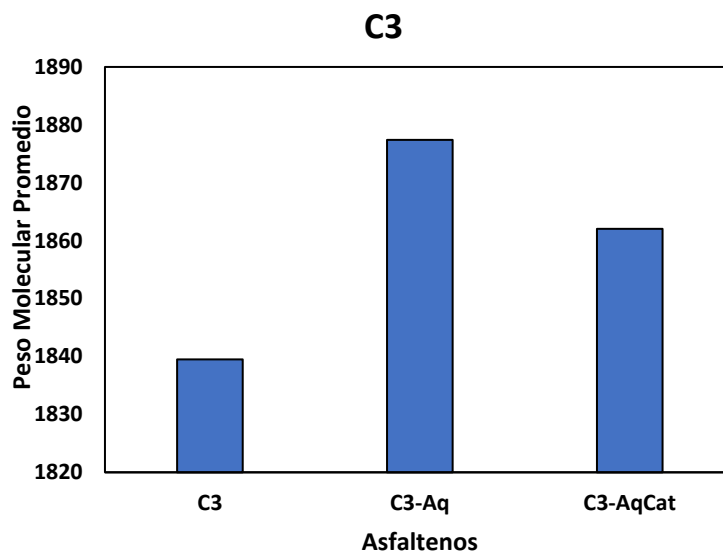
En la **Figura 12** se observan cuatro gráficas en las que se compara el peso molecular promedio (Mw por sus siglas en inglés) de cada uno de los asfaltenos estudiados antes y después del proceso de acuatermólisis con y sin el uso del catalizador naftenato de hierro; los asfaltenos C1, C2, C3 y C4 respectivamente, tienen pesos moleculares inicialmente diferentes los cuales se obtuvieron a partir de la **ecuación 4**, lo que sugiere propiedades intrínsecas propias de su composición molecular.

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum n_i m M_i \quad (\text{ec. 4})$$

Donde W = peso total de las moléculas en una muestra, N = número total de moléculas presentes, N_i = número de moléculas de peso molecular M_i y n_i = fracción molar de moléculas con peso M_i . (Rmichell, 2012).

Figura 12: Comparación del peso molecular promedio de los asfaltenos C1-C4 antes y después del proceso de acuatermolisis con y sin catalizador.





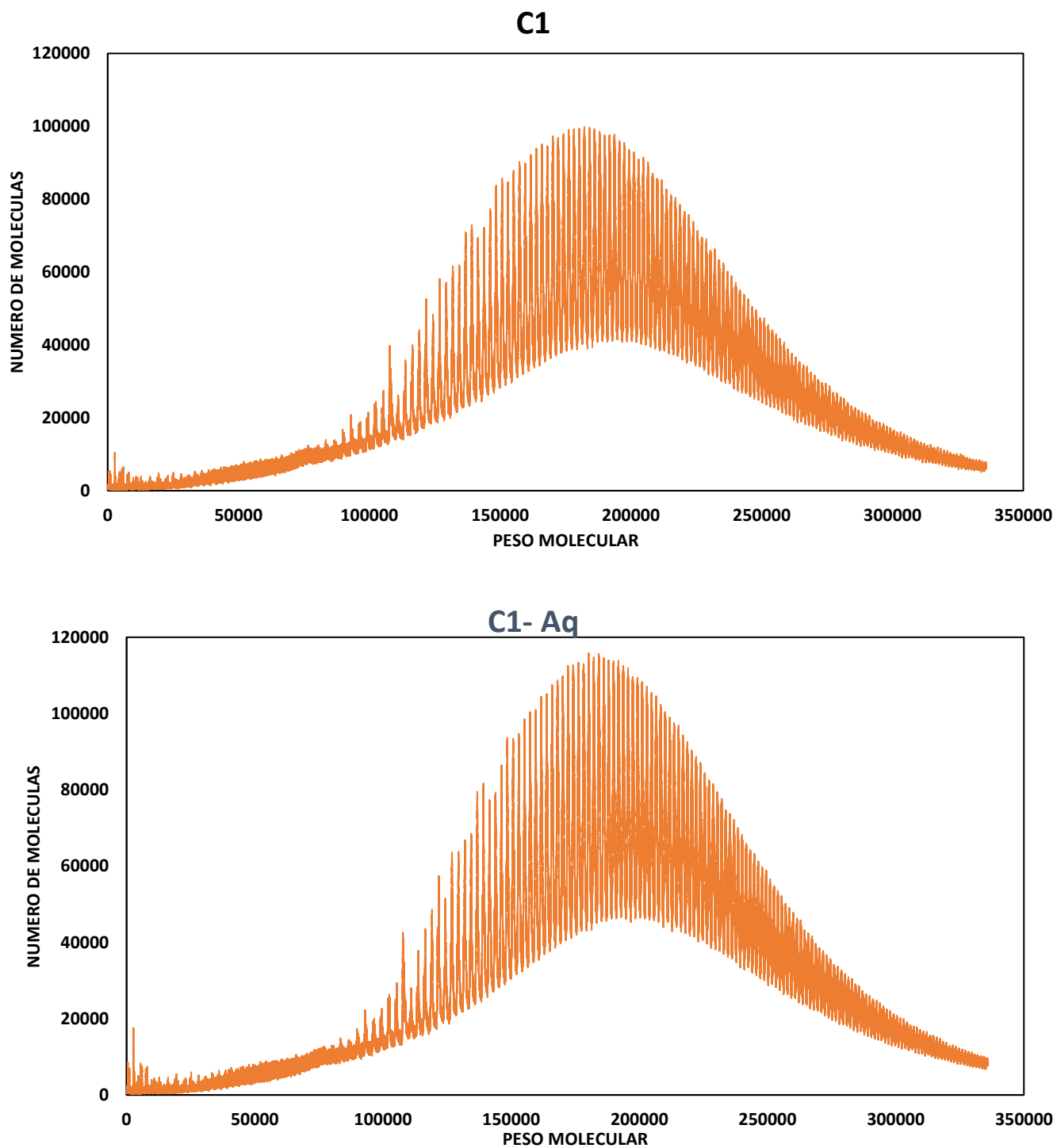
Los resultados indican que el peso molecular de los asfaltenos obtenidos durante la acuatermolisis es mayor en comparación con los asfaltenos iniciales, debido a los efectos de policondensación. En ausencia de un catalizador, los asfaltenos pueden experimentar un incremento en su peso molecular promedio debido a las interacciones entre los heteroátomos (S, N y O) y otros grupos funcionales, lo que provoca procesos de policondensación y la formación de moléculas de mayor tamaño. Investigaciones posteriores han demostrado que la incorporación

de catalizadores en reacciones de acuatermólisis no solo facilita estos procesos, sino que también promueve una serie de reacciones químicas adicionales, como pirólisis, hidrogenación, isomerización, despolimerización, oxigenación, esterificación, alcoholización, apertura de anillos y reconstrucción molecular, generando cambios significativos en la composición del asfalto y reduciendo su peso molecular (Muraza & Galadima, 2015 y Wu et al., 2010).

En el asfalto C1 se observa que, el peso molecular antes del proceso de acuatermólisis es 1732.53 u.m.a, luego del proceso de acuatermólisis es 1769.66 u.m.a y con el uso del catalizador es 1761.66 u.m.a. Así mismo se presentan los resultados en la **Tabla 4** para los asfaltos C2, C3 y C4; se observa que el peso molecular promedio de los asfaltos antes del proceso de acuatermólisis fueron 1957.11, 1839.49 y 1854.67 u.m.a respectivamente; luego del proceso de acuatermólisis fueron 1985.05, 1877.41 y 1873.63 u.m.a respectivamente; y, con el uso del catalizador fueron 1943.34, 1862.06 y 1872.34 u.m.a respectivamente.

Para los cuatro asfaltos estudiados, el proceso de acuatermólisis sin el uso del catalizador produce un compuesto con un mayor Mw. Como resultado del rompimiento de los enlaces carbono-heteroátomos, el compuesto orgánico resultante se estabiliza a través de la polimerización y la desalquilación entre sí, lo que conduce a un aumento en el peso del compuesto debido a la formación de una cadena carbonada más larga y la disminución de heteroátomos en su estructura

Figura 13: Patrón isotópico en el espectro de masas de C1, con y sin catalizador.



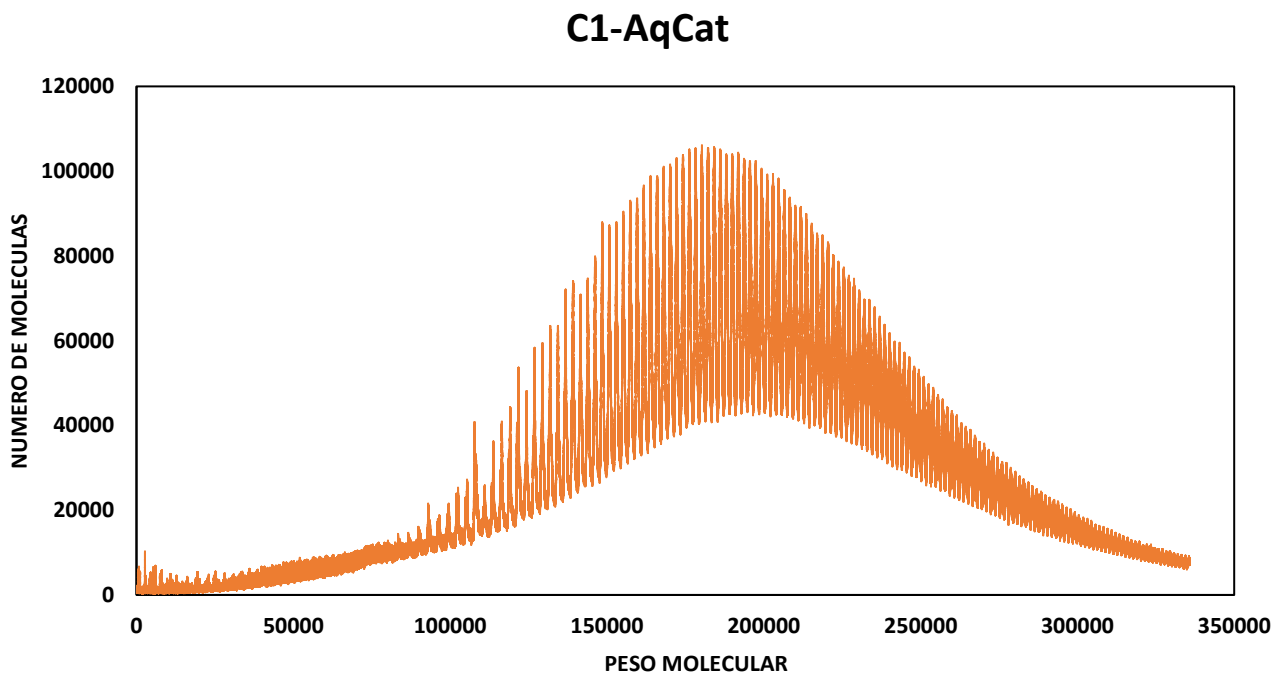


Tabla 4: Peso molecular promedio por MALDI-TOF de los asfaltenos en condiciones de acuatermolisis.

Asfaltenos	Mw Inicial	Mw sin Catalizador	Mw con Catalizador	Aumento sin Catalizador	Reducción con Catalizador
C1	1732.53	1769.66	1761.66	2.16%	-0.45%
C2	1957.11	1985.05	1943.34	1.43%	-2.11%
C3	1839.49	1877.41	1862.06	2.08%	-0.82%
C4	1854.67	1873.63	1872.34	1.03%	-0.17%

A pesar de esto, se observa que la adición del catalizador mejora las reacciones de hidrogenación en el sistema, lo que conduce a la formación de gases y la saturación de los enlaces

comprometidos durante el rompimiento de la cadena alquílica, resultando en una disminución del peso molecular en comparación con el proceso sin catalizador.

El análisis de los datos MALDI-TOF reveló que el aumento en el peso molecular promedio varió entre 1,03% y 2,16% para los cuatro asfaltenos estudiados. Sin embargo, la adición del catalizador redujo el peso molecular promedio en todos los asfaltenos, lo que indica una mayor eficiencia en la ruptura de enlaces químicos y la despolimerización de moléculas más grandes. La reducción en el peso molecular promedio varió entre -0,07% y -2,11% para los cuatro crudos.

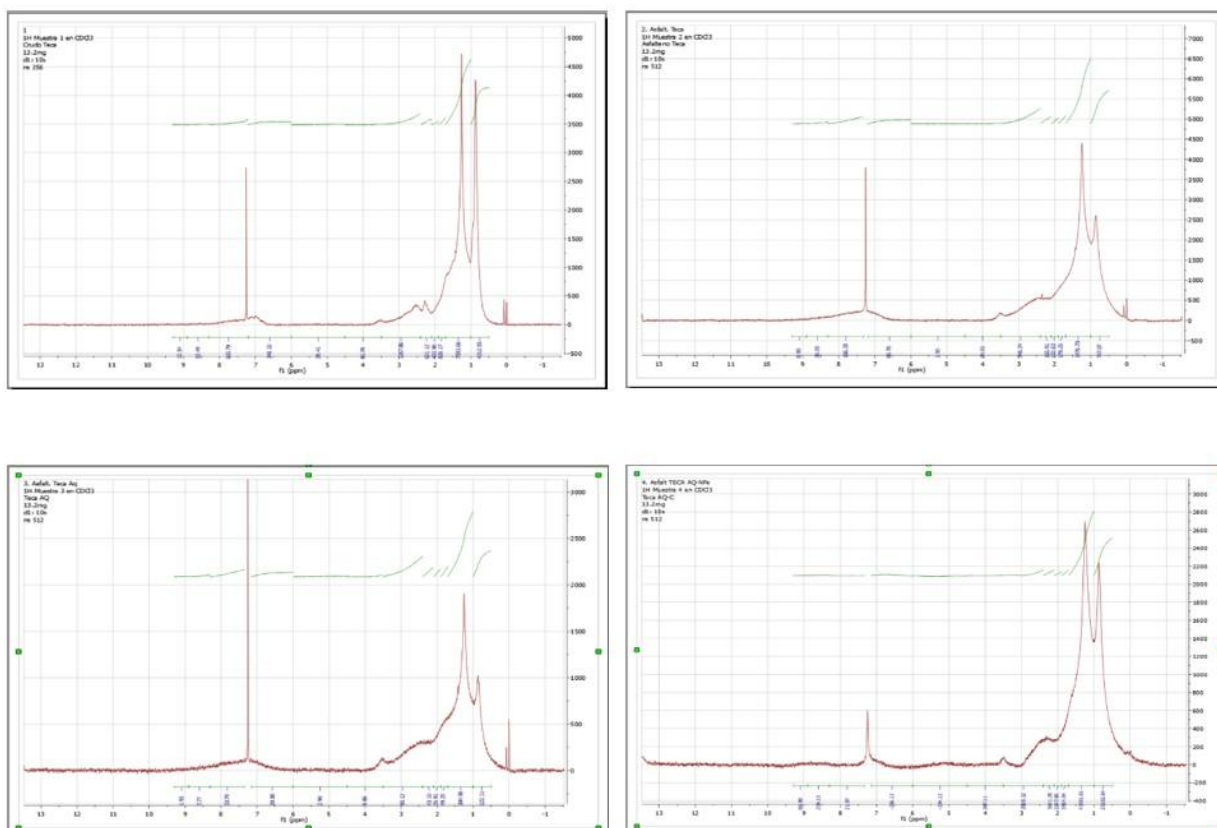
Los resultados sugieren que el catalizador utilizado en la acuatermolisis es efectivo para modificar la estructura molecular de los asfaltenos, reduciendo su peso molecular promedio y complejidad. Esto puede ser atribuido a la capacidad del catalizador para facilitar la ruptura de enlaces químicos y la formación de nuevos compuestos más simples. La eficacia del catalizador varió entre los cuatro asfaltenos estudiados, lo que sugiere que la composición molecular y la reactividad de los asfaltenos pueden influir en la respuesta a la acuatermolisis.

En general, el peso molecular promedio aumenta después del proceso de acuatermolisis para todos los asfaltenos, lo que puede indicar la polimerización o condensación de moléculas más pequeñas o la formación de nuevos compuestos más pesados. Sin embargo, el aumento es relativamente pequeño (entre 27,94 y 37,00 u.m.a), lo que sugiere que el proceso de acuatermolisis sin catalizador tiene un efecto moderado en la modificación de la estructura molecular. El análisis gráfico de los resultados, por ejemplo, el del asfalteno C1 (**Figura 13**), permite establecer que se trata de un compuesto de alto peso molecular por la forma de su patrón isotópico en el espectro de masas, el cual debe su forma a la abundancia de los isótopos presentes de forma natural (ver apéndice 2 para otros resultados).

La adición del catalizador reduce ligeramente el peso molecular promedio para todos los asfaltenos, lo que puede indicar la despolimerización o fragmentación de moléculas más grandes y a su vez una mayor eficiencia en la ruptura de enlaces químicos; el efecto del catalizador es más notable en el asfalteno C1, donde el Mw disminuye en 41,71 u.m.a.

4.3.3 Resonancia Magnética Nuclear

Figura 14: Espectros RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) para (a) C1, (b) asfalteno C1, (c) C1-Aq, y (d) C1-AqCat, respectivamente.



Se llevaron a cabo ensayos mediante RMN ^1H y ^{13}C con el fin de comparar el factor de aromaticidad, longitud media de las cadenas nafténicas y alquílicas, y, los anillos sustituidos del

asfalteno extraído en cada uno de los cuatro asfaltenos en estudio. Se evaluaron inicialmente los espectros de RMN ^1H , antes y después del proceso de acuatermólisis y el uso del catalizador naftenato de hierro. La **Figura 14**, muestra los resultados de RMN ^1H para el crudo C1 y su asfalteno. (Ver apéndice 3 para los otros asfaltenos).

4.3.3.1 Factor de aromaticidad

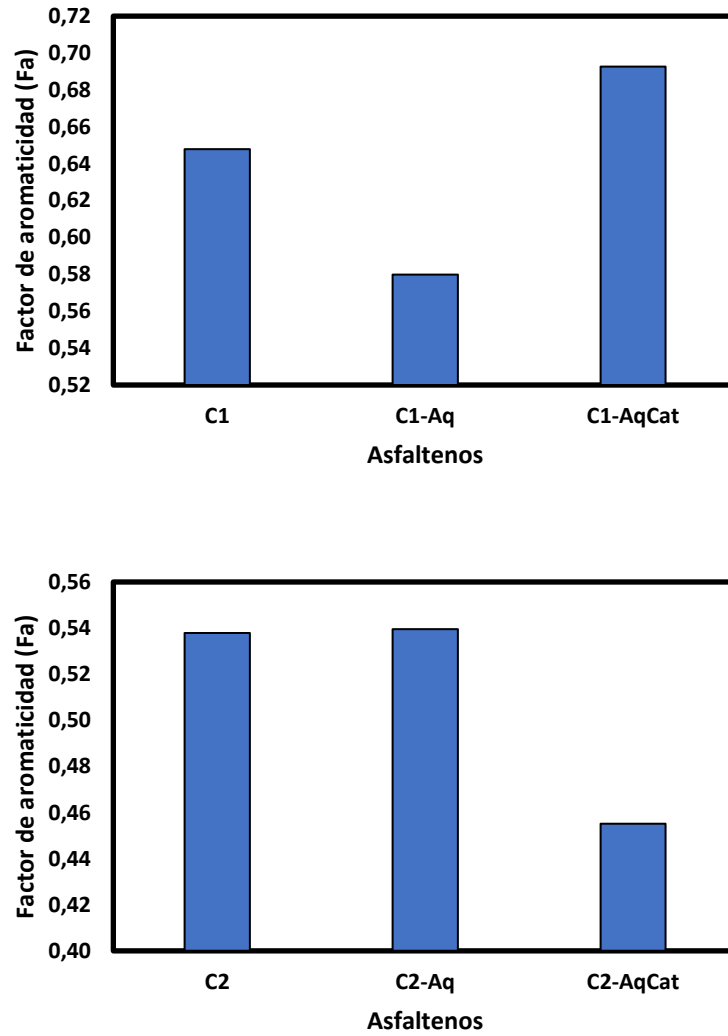
En la **Figura 15** se presenta el comportamiento del factor de aromaticidad de los asfaltenos en los diferentes crudos, durante las tres etapas del tratamiento de la muestra. De manera general, se observa que el factor de aromaticidad de los asfaltenos disminuye en el siguiente orden: antes del proceso de acuatermólisis, después de la acuatermólisis sin catalizador, y con el uso de catalizador (naftenato de hierro), la siguiente ecuación es usada para obtener el factor de aromaticidad resultado del tratamiento de acuatermólisis sobre los asfaltenos.

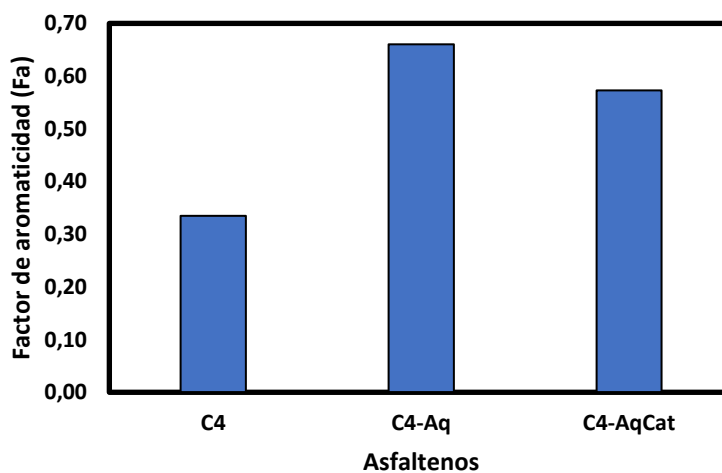
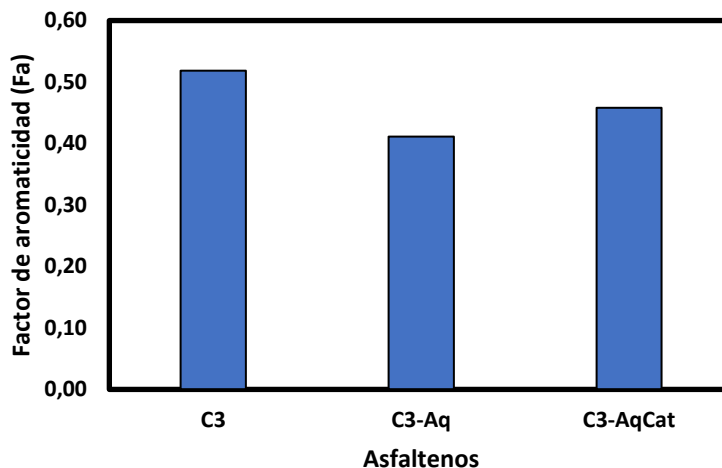
Factor de aromaticidad, fa

$$fa = \frac{C_{Ar}}{C_T} \quad (ec. 5)$$

Este parámetro se calcula como la relación entre el carbono aromático y el carbono total de la muestra. Sin embargo, en muestras con un alto contenido de azufre, nitrógeno u oxígeno aromático, este cálculo introduce errores significativos. Por esta razón, se propone una corrección de la ecuación 5, que incorpora los heteroátomos presentes en la estructura aromática.

Figura 15: Análisis RMN 1H. Factor de aromaticidad para cada uno de los asfaltenos estudiados





Las correcciones presentes en la ecuación 6 permiten obtener valores de fa más precisos en muestras complejas, especialmente aquellas con contenido significativo de compuestos heteroatómicos (Poveda & Molina, 2012); estos resultados son consistentes con los hallazgos previos, ya que sugieren una lisis parcial en la estructura de los asfaltenos durante el proceso de acuatermólisis, lo cual se refleja en una disminución gradual del factor de aromaticidad. El valor más bajo corresponde al tratamiento con catalizador, como se anticipaba, ya que el catalizador facilita la ruptura de las estructuras moleculares complejas de los asfaltenos.

$$fa = \frac{C_{Ar} + S_{Ar} + N_{Ar} + O_{Ar}}{C + S + N + O} \quad (ec. 6)$$

Al analizar estos datos (**Figura 15**), se observa que los valores de aromaticidad se reducen tras el proceso de acuatermólisis, lo que indica una posible despolimerización o fragmentación de las moléculas de los asfaltenos. De manera más notable, en presencia del catalizador, los valores del factor de aromaticidad experimentan una disminución más significativa después de la acuatermólisis catalítica, lo que confirma una mayor eficacia del naftenato de hierro en la despolimerización o fragmentación de las moléculas.

En conclusión, el análisis sugiere que el asfalteno de C3 presenta una mayor aromaticidad en comparación con el de C2, que tiene una menor aromaticidad. En todos los casos, los asfaltenos están compuestos por estructuras orgánicas aromáticas que contribuyen a una nube π deslocalizada a lo largo de toda su estructura. Sin embargo, la dispersión observada en los valores de las mediciones refleja las propiedades intrínsecas específicas de cada tipo de asfalteno.

4.3.3.2. Longitud media de las cadenas nafténicas y alquílicas

Calcular la longitud media de las cadenas nafténicas y alquílicas es crucial en este estudio porque permite caracterizar las modificaciones estructurales de los asfaltenos tras los procesos de acuatermólisis y la acuatermólisis catalítica.

Estos valores se calculan mediante la ecuación 7 y ecuación 8

$$\overline{n_{CH_3}} = \frac{C_{Par-CH_3} + C_{Par-CH_2} + C_{Par-CH} + C_{Par-C}}{C_{Par-CH_3}} \quad (ec. 7)$$

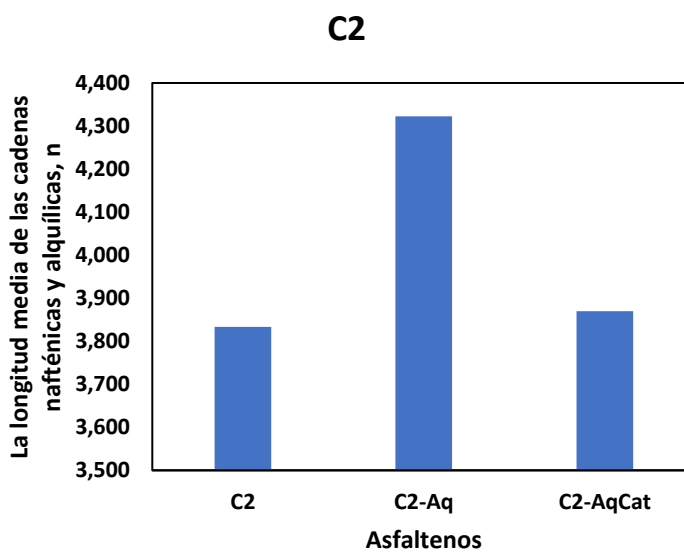
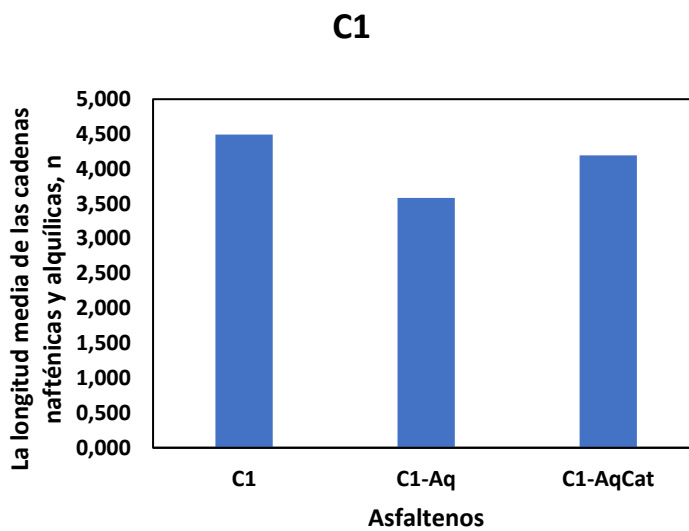
$$\overline{n_{Alq}} = \frac{C_{Par}}{C_{Ar-Sat}} \quad (ec. 8)$$

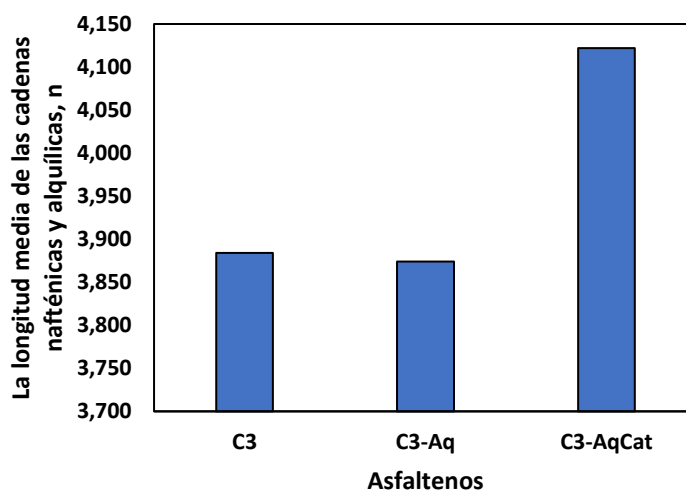
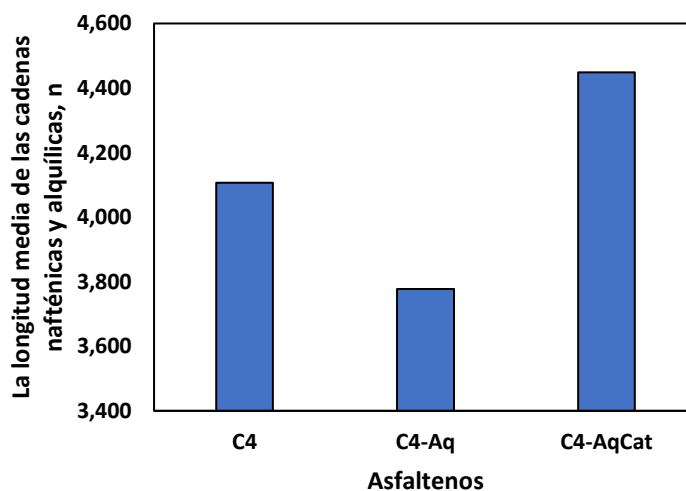
De manera similar al análisis de la aromaticidad, se llevó a cabo un estudio sobre la longitud media de las cadenas nafténicas y alquílicas presentes en los asfaltenos de cada uno de los asfaltenos, así como una comparación de los efectos de los dos procesos a los que fueron sometidos (ver **Figura 16**) (Poveda & Molina, 2012).

En la acuatermólisis sin catalizador, se observa una disminución en la longitud de las cadenas. Este fenómeno se atribuye a la ruptura de enlaces carbono-heteroátomos, especialmente aquellos asociados a azufre y nitrógeno. Sin embargo, debido a la ausencia de protones que estabilicen los radicales libres generados durante la ruptura, los carbonos libres tienden a reorganizarse, formando estructuras más condensadas, como anillos aromáticos. Este reordenamiento estructural explica la disminución observada en las cadenas nafténicas y alquílicas.

Por otro lado, en la acuatermólisis catalítica, utilizando naftenato de hierro como catalizador, se evidencian cambios significativos. El catalizador promueve una ruptura más efectiva de los enlaces carbono-heteroátomos restantes, y los protones presentes en el sistema catalítico se unen a los radicales libres generados. Este proceso evita la formación de estructuras aromáticas adicionales y favorece la estabilidad de las cadenas nafténicas y alquílicas. Como resultado, se observa un incremento en la longitud promedio de estas cadenas en comparación con el proceso de acuatermólisis sin catalizador.

Figura 16: Longitud media de las cadenas nafténicas y alquílicas (por RMN ^1H) para cada uno de los asfaltenos C1-C4, antes y después del proceso de acuatermolisis.



C3**C4**

La tendencia descrita se refleja claramente en las gráficas obtenidas:

- En los asfaltos puros, las cadenas presentan su longitud inicial más alta.
- Durante la acuatermólisis, esta longitud disminuye debido al reordenamiento estructural en forma de anillos aromáticos.

- Finalmente, en la acuatermolisis catalítica, la longitud de las cadenas aumenta nuevamente, dado que el catalizador estabiliza la estructura mediante la adición de protones.

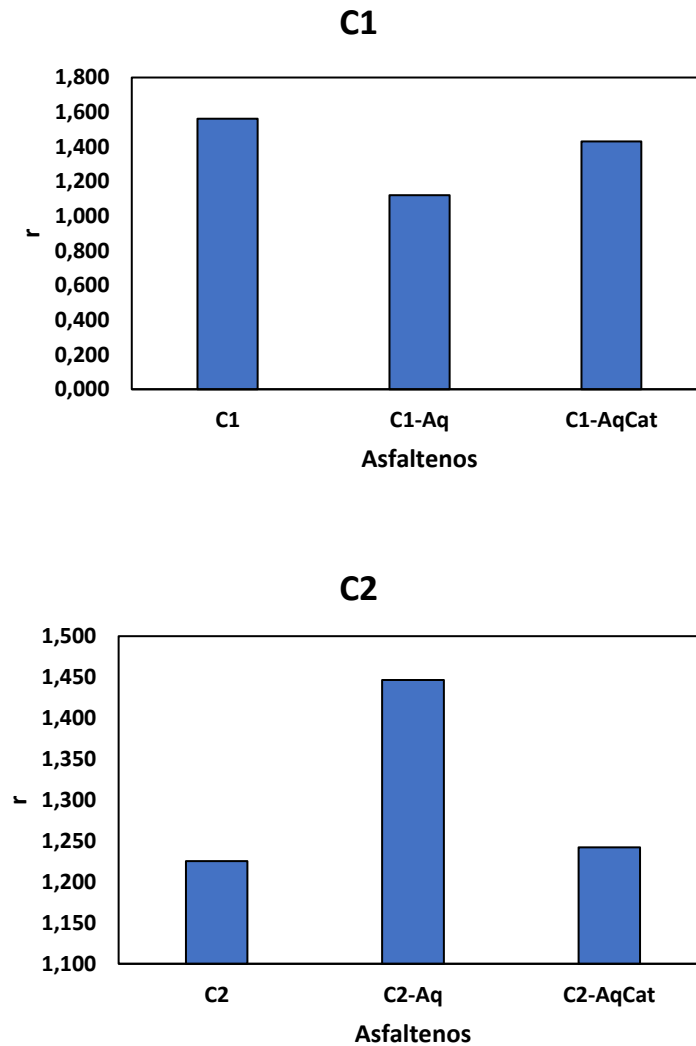
Aunque los valores específicos varían entre los asfaltenos, el comportamiento general es consistente: el asfalteno C3 muestra longitudes más bajas en general, posiblemente debido a una composición inicial más compleja, mientras que el asfalteno C4 exhibe valores más altos en todas las etapas del proceso. Esto destaca el impacto diferencial de la composición inicial de los asfaltenos en los procesos de acuatermolisis y acuatermolisis catalítica.

4.3.3.3. Anillos sustituidos.

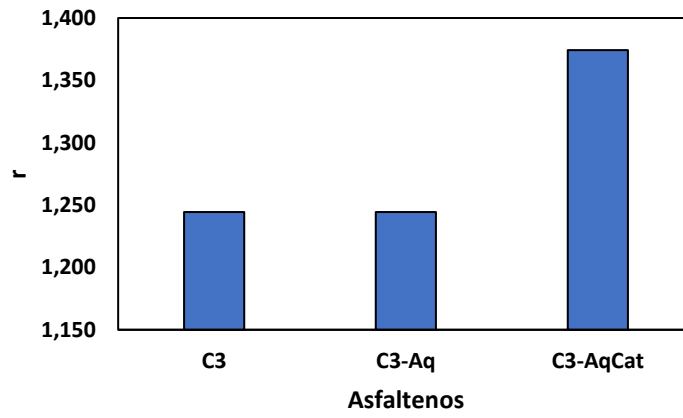
Se realizó un análisis de los anillos sustituidos en los asfaltenos (ver **Figura 17**). Los resultados muestran que los anillos sustituidos están presentes en todos los asfaltenos evaluados, siendo los asfaltenos del crudo C1 el que presenta el valor más alto (1.563), seguido por los asfaltenos C2 (1.447) y C4 (1.368); En contraste, el asfalteno de C3 exhibe el valor más bajo (0.788) en todos los procesos evaluados, destacándose respecto a los demás asfaltenos.

Es importante destacar que el comportamiento observado en los anillos sustituidos sigue una tendencia similar a la de la longitud media de las cadenas nafténicas y alquílicas. Es decir, el valor de los anillos sustituidos disminuye en ausencia de catalizador, mientras que aumenta durante el proceso de acuatermolisis cuando se emplea catalizador; este comportamiento se valida por la formación de ácido sulfhídrico durante la hidrosulfuración, lo cual indica la ruptura de enlaces en los compuestos heteroatómicos, facilitando la formación de cadenas alquílicas. Este proceso, a su vez, implica un aumento en la cantidad de asfaltenos compuestos principalmente por carbono e hidrógeno.

Figura 17: Análisis. Número de anillos sustituidos (por RMN ^1H) de los asfaltenos C1-C4 antes y después del proceso de acuatermolisis



C3



C4

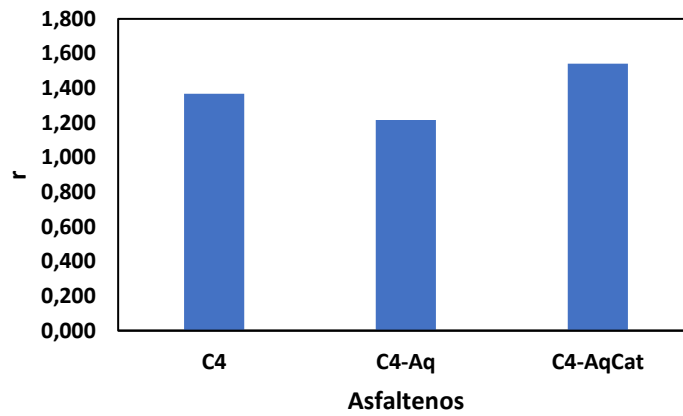
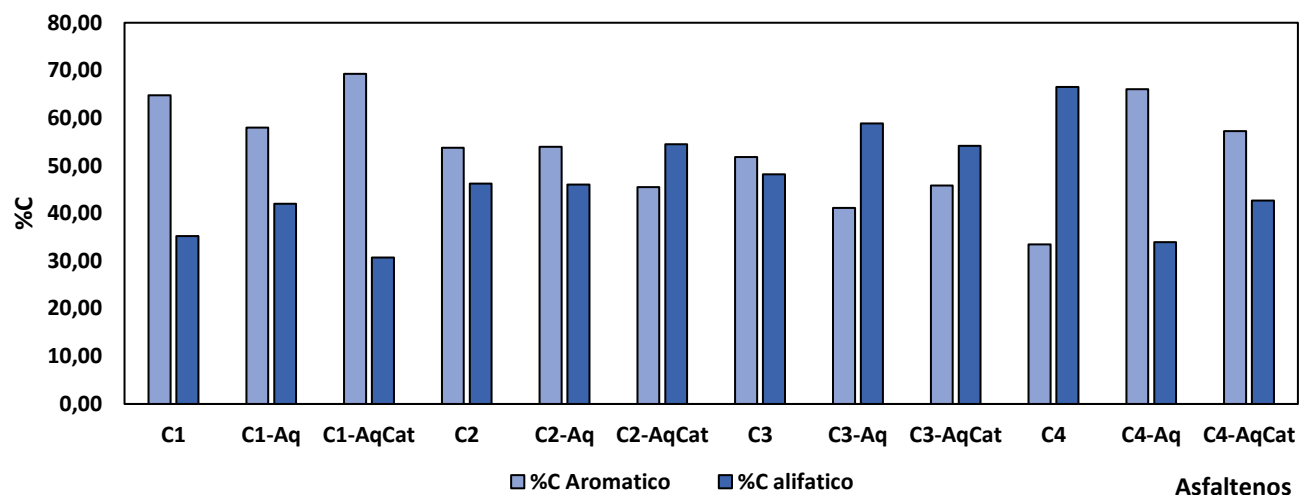


Figura 18: Porcentaje de carbono aromático (celeste) y porcentaje de carbono alifático (azul) presentes en las muestras estudiadas.



Como se mencionó anteriormente, estos resultados refuerzan la complejidad estructural de los asfaltenos, que presentan una amplia variedad de grupos funcionales; en todos los casos evaluados, se confirma la presencia predominante de compuestos aromáticos, junto con anillos sustituidos, así como cadenas nafténicas y alquílicas, los cuales se generan durante el proceso de acuatermólisis y se recondensan en las condiciones del proceso.

A partir de los espectros RMN ^{13}C , se observa que en todos los casos la mayor proporción de los carbonos corresponde a los aromáticos (ver **Figura 18**), como es de esperarse, ya que estos forman el esqueleto básico de la estructura global de los asfaltenos. Para el asfalteno C1, se obtiene un porcentaje de carbono aromático del 64,8 % (ver Apéndice 4 para mayor información). Tras someterse al proceso de acuatermólisis, se evidencia la ruptura de enlaces, lo que facilita la liberación de cadenas alifáticas y la desestructuración parcial del esqueleto del asfalteno. Como resultado, el porcentaje de carbono aromático disminuye a 58,7 % en el proceso sin catalizador.

Sin embargo, cuando se introduce un catalizador, el porcentaje de carbono aromático aumenta a 69,3 %. Curiosamente, el proceso parece favorecerse en ausencia de catalizador; sin embargo, es importante destacar que la efectividad de este proceso depende en gran medida de la fisicoquímica del sistema y de las condiciones del entorno químico a las que se somete la estructura de los asfaltenos para transformarse en un crudo más ligero. Este comportamiento se confirma con el aumento del porcentaje de carbono alifático después de la lisis sin catalizador, como se esperaba.

Por otro lado, en el análisis del asfalteno C3, se observa que el porcentaje inicial de carbono aromático es de 53,8 %. En este caso el porcentaje de carbono aromático aumenta cuando no se utiliza catalizador. En presencia de catalizador, el porcentaje disminuye ligeramente a 45,5 %. No obstante, la disminución es mínima, lo que podría estar relacionado con la presencia de otros compuestos orgánicos, impedimentos estéricos, saturación del entorno químico o interferencias que limitan la ruptura del esqueleto principal de carbono del asfalteno.

En el caso de C2, el proceso de lisis también se ve favorecido, siendo ligeramente más pronunciado cuando no se utiliza catalizador. Sin embargo, las diferencias observadas entre ambos casos no son significativas. Se confirma la ruptura de enlaces, ya que el porcentaje de carbono aromático disminuye un 10 % en el proceso sin catalizador y un 6 % cuando se emplea catalizador. Además, el porcentaje de carbono alifático es superior en el proceso sin catalizador, lo que refuerza la idea de que la lisis de los enlaces y la formación de cadenas alifáticas es más pronunciada sin la intervención del catalizador.

Finalmente, en el asfalteno C4, se observa inicialmente un porcentaje de carbono aromático de 33,5 %. Este valor aumenta a 66,0 % en ausencia de catalizador y disminuye a 57,3 % cuando se utiliza el catalizador. Este comportamiento sugiere que el proceso de ruptura de enlaces es

selectivo y está estrechamente condicionado por las características del ambiente químico, los posibles impedimentos estructurales y las interferencias dentro del asfalto.

4.3.4 Espectroscopia Infrarroja FT-IR

Figura 19: Espectros FTIR de los asfaltenos C1-C4, antes y después del proceso de acuatermólisis (con y sin catalizador).



A través del análisis FT-IR se identificaron los grupos funcionales presentes en los asfaltenos estudiados, así como su comportamiento en los tres procesos evaluados y su comparación con el espectro del crudo (**Figura 19**). En todos los casos, los espectros mostraron bandas en los mismos rangos de frecuencia, lo que indica la presencia de los mismos grupos funcionales en los asfaltenos obtenidos mediante los diferentes procesos. Estas bandas se caracterizan por ser anchas debido a la superposición de señales, con ligeras variaciones en las intensidades relativas. Los espectros muestran una alta similitud con el crudo inicial, lo cual es consistente con estudios previos sobre las características espectroscópicas de asfaltenos en crudos pesados (Escobar et al., 2020 y Smith et al., 2018).

En la región de **750 cm⁻¹**, se observó una torsión fuera del plano del enlace C-H, característica de isómeros de tipo *cis* (Chen & Zhang, 2019). Adicionalmente, se detectaron señales asociadas a la torsión C-H de alquinos, confirmadas por una banda en **2350 cm⁻¹**, atribuida a alquinos mono o disustituídos (González et al., 2021). Las señales cercanas a **820 cm⁻¹** corresponden a torsiones de metilenos (CH₂), verificadas mediante bandas en **1450 cm⁻¹**, **1600 cm⁻¹**, **2850 cm⁻¹** y en el rango de **2900-2950 cm⁻¹**, relacionadas con torsiones tipo tijera, estiramientos poliénicos, estiramiento simétrico y estiramiento asimétrico de metilenos, respectivamente [47].

La presencia de alcanos quedó confirmada por señales en **1370 cm⁻¹** y **1450 cm⁻¹**, correspondientes a torsiones simétricas y asimétricas de grupos metilo (CH₃). Las señales en el rango de **2900-2950 cm⁻¹** también se atribuyen a metilos, aunque se solapan con las bandas de

metilenos previamente mencionadas. Estas características coinciden con lo reportado en análisis de fracciones de crudos pesados y bitúmenes (Rahimi & Gentzis, 2018).

En la región entre **700 y 900 cm^{-1}** , se identificaron señales de baja intensidad, posiblemente asociadas a alquenos cíclicos di- y trisustituidos. Estas incluyen señales entre **650 y 800 cm^{-1}** para alquenos disustituidos, y entre **790 y 850 cm^{-1}** para trisustituidos (Ahmed et al., 2020).

Tras el proceso de extracción y obtención de asfaltenos más livianos, los espectros FT-IR evidenciaron bandas en los mismos rangos para todos los procesos estudiados, lo que confirma la conservación de los mismos grupos funcionales. Este comportamiento refleja la complejidad de la matriz asfáltica y destaca la necesidad de técnicas complementarias para optimizar la asignación de señales y comprender mejor las especies específicas presentes en los asfaltenos.

Finalmente, los resultados obtenidos respaldan la **acuatermolisis catalítica** como una técnica prometedora para la extracción de asfaltenos más livianos o de menor peso molecular, destacándose como una herramienta clave para futuras investigaciones y aplicaciones industriales (Moreno et al., 2022)).

5. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales demuestran que la acuatermolisis catalítica sobre los asfaltenos de los crudos colombianos en presencia de naftenato de hierro induce una modificación considerable en su estructura molecular. Se confirmó por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) una notable reducción de grupos aromáticos de los asfaltenos, lo que sugiere una disminución en la aromaticidad y el tamaño de sus unidades estructurales, y se explica por la ruptura de enlaces y la formación de compuestos más ligeros y menos complejos.

Los cambios más significativos los presenta el asfalteno C1, cuyo factor de hidrogenación (H/C) aumentó de **1.58 a 1.65**, mientras que en el asfalteno C2 pasó de **1.47 a 1.52**. Estos incrementos reflejan una reducción en la aromaticidad de las estructuras de asfaltenos y una conversión hacia una configuración más saturada y termodinámicamente estable. Además, los valores cuantitativos específicos de la relación H/C en cada asfalteno, indicaron una tendencia a la despolarización de la estructura durante el tratamiento; este cambio en la estructura molecular es fundamental para mejorar las propiedades de flujo y la eficiencia en los procesos de refinamiento posteriores.

Por espectrometría de masas MALDI se confirmó **disminución en el peso molecular promedio** de los asfaltenos, especialmente notable en las muestras de los crudos C2 y C3, lo que sugiere una ruptura efectiva de las estructuras moleculares de los asfaltenos tratados mediante acuatermolisis catalítica. El naftenato de hierro facilitó la ruptura de los enlaces alifáticos y aromáticos en las macromoléculas de asfalteno, promoviendo la formación de compuestos de menor masa.

Por análisis elemental se confirmó una significativa reducción en el contenido de azufre y nitrógeno en las muestras tratadas. En particular, los asfaltenos de C2 redujeron su contenido de azufre de 4.18% a 3.79%, y los de C3, de 4.72% a 4.42%. Esta disminución se atribuye a la capacidad del naftenato de hierro para facilitar la ruptura de los enlaces C-S y C-N, promoviendo la liberación de azufre y nitrógeno en forma de compuestos gaseosos y la posterior purificación de la fracción de asfaltenos.

Finalmente, Los crudos estudiados mostraron comportamientos diversos frente a la acuatermólisis catalítica. Mientras que los crudos con mayores contenidos de asfaltenos, como C2 y C3, experimentaron mayores reducciones en azufre y nitrógeno, los crudos C1 y C4 presentaron menores modificaciones en su composición debido a su baja concentración inicial de asfaltenos. Este hallazgo subraya la importancia de adaptar las condiciones del proceso a las propiedades específicas de cada tipo de crudo para maximizar su efectividad.

Los resultados obtenidos establecen una base técnica para la implementación de la acuatermólisis catalítica en crudos pesados colombianos, particularmente en yacimientos con alta concentración de asfaltenos. Este tratamiento no solo mejora la calidad de los crudos al reducir el contenido de impurezas y la viscosidad, sino que también representa una estrategia prometedora para la optimización de la extracción y el refinamiento de crudos pesados nacionales.

Los resultados obtenidos establecen una base técnica para la implementación de la acuatermólisis catalítica en crudos pesados colombianos, particularmente en yacimientos con alta concentración de asfaltenos. Este tratamiento no solo mejora la calidad de los crudos al reducir el contenido de impurezas y la viscosidad, sino que también representa una estrategia prometedora para la optimización de la extracción y el refinamiento de crudos pesados nacionales.

6. RECOMENDACIONES

Optimización de condiciones catalíticas: Se recomienda profundizar en la investigación de las condiciones óptimas de acuatermólisis catalítica para maximizar la ruptura de enlaces en asfaltenos, con un enfoque en variables como la concentración de catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción. Mejorar la eficiencia de estos parámetros podría reducir los costos de operación y maximizar el rendimiento de fracciones más ligeras, lo que se traduce en un aumento del valor comercial del crudo pesado.

Evaluación económica a escala industrial: Es necesario realizar estudios piloto que analicen la viabilidad económica de aplicar acuatermólisis catalítica a mayor escala en yacimientos colombianos. Al establecer comparaciones de costos entre tratamientos convencionales y la acuatermólisis catalítica, se pueden identificar ahorros potenciales en costos de producción y refinación, debido a la mejora en la calidad del crudo y la reducción en el contenido de azufre y otros heteroátomos.

Investigación en sostenibilidad y eficiencia energética: Estudios que optimicen el uso de energía y minimicen el consumo de catalizador en acuatermólisis catalítica serían estratégicos para mejorar la eficiencia del proceso, reduciendo así los costos de producción. En el contexto económico y ambiental actual, esta línea de investigación contribuiría a hacer el tratamiento de crudos pesados más competitivo y atractivo para inversionistas, al tiempo que cumple con regulaciones ambientales.

Análisis del impacto en la infraestructura de refinación: Dado que los crudos tratados con acuatermólisis catalítica presentan menor viscosidad y menor contenido de azufre, se sugiere estudiar los efectos de este tratamiento en la infraestructura de refinación existente [36, 37, 38].

Reducciones en el desgaste de los equipos y menor uso de procesos desulfurantes podrían reducir considerablemente los costos operativos y de mantenimiento, generando ahorros significativos en el largo plazo.

Modelos predictivos de rentabilidad: Finalmente, sería útil desarrollar modelos de simulación para predecir el impacto económico de aplicar acuatermolisis catalítica en diferentes tipos de crudos colombianos. Estos modelos pueden integrar datos de costos de operación, optimización de producción, e incrementos en la rentabilidad por la venta de fracciones de mayor calidad. Contar con modelos predictivos permitiría a los actores de la industria tomar decisiones más informadas y estratégicas para la aplicación de esta tecnología en operaciones de campo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Ahmed, A., Khan, M. A., Khan, M. R., Khan, A., Jamal, A., & Ali, M. (2020). Adsorption behavior of asphaltenes onto different adsorbents. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29(1), 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.12.005>
- Alcántara, J. (2019). *Recuperación mejorada de petróleo: Métodos químicos*. Editorial Académica Española.
- Aliev, T. (2021). *High viscosity oil recovery with heavy cationic surfactants* (Doctoral dissertation). Université Sorbonne Paris Nord. <https://theses.fr/2021USPCD023>
- Aliev, T., Marzougui, H., Broniatowski, M., & Salager, J. L. (2024). Heavy oil viscosity reduction using viscoelastic cationic surfactants. *Fuel*, 350, 128804. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128804>
- Arboleda, D. A., Castillo, E., & Muñoz, M. (2018). Evaluación de la actividad interfacial de mezclas binarias de surfactantes no iónicos y aniónicos en la recuperación mejorada de petróleo. *Revista Fuentes*, 16(2), 47–55. <https://doi.org/10.18273/revfu.v16n2-2018004>
- ASTM International. (2021). ASTM D892-13(2021): Standard test method for foaming characteristics of lubricating oils. <https://www.astm.org/d0892-13r21.html>
- Bahadori, A. (2018). *Petroleum reservoir simulations: A basic approach*. Gulf Professional Publishing.
- Chao, K. J., Shih, P. Y., Lin, C. Y., & Lee, C. T. (2012). Application of nanoparticle-stabilized CO₂ foam for mobility control in enhanced oil recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94–95, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.05.016>

- Chen, Z., & Zhang, L. (2019). Microemulsion flooding in enhanced oil recovery: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 287, 110947. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110947>
- Chen, Z., Zhang, Y., Li, J., & Liu, H. (2010). Chemical flooding: A review of surfactant-polymer systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 71(3–4), 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.12.002>
- Christine, G., Jansch, A., & Dingel, J. (2018). *Characterization of emulsions and microemulsions in petroleum industry applications*. Wiley-VCH.
- D02 Committee. (2022). *Annual Book of ASTM Standards. Section Five: Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels*. ASTM International.
- Escobar, J., Torres, J., Rojas, D., & Vargas, F. (2020). Estudio experimental del comportamiento de mezclas de surfactantes para la recuperación mejorada de petróleo. *Revista Colombiana de Química*, 49(1), 8–15.
- Fácil. (2022). ¿Qué es un sistema de surfactantes? *Facilísimo.com*. <https://www.facilísimo.com/sistema-de-surfactantes>
- Fan, J., Zhang, Y., & Lin, L. (2018). Study on the interfacial properties and emulsification performance of surfactants used in enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 537, 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.054>
- González, L., Martínez, J., Pérez, R., & Sánchez, D. (2021). Evaluación de surfactantes no iónicos para la formulación de microemulsiones. *Revista de Ingeniería y Ciencia*, 17(2), 123–134. <https://doi.org/10.1234/revingc.v17n2.2021.123>

- Hyne, N. J. (1986). *Nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling, and production*. PennWell Books.
- Kim, D. H., Delshad, M., & Pope, G. A. (2018). A hybrid EOR process combining low salinity water and surfactant-polymer floods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171, 1062–1072. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.064>
- Marfisi, D., & Salager, J. L. (2017). Surfactant-oil-water systems near the optimum formulation: A simplified approach to phase behavior. *Journal of Surfactants and Detergents*, 20(1), 79–87. <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1887-6>
- Mateus Rubiano, J. L., et al. (2020). Estudio del comportamiento reológico de emulsiones de petróleo pesado. *Ingeniería y Desarrollo*, 38(1), 120–133. <https://doi.org/10.14482/inde.38.1.679.15>
- Mateus-Rubiano, J. L., Perico, A. A., González, F. A., & Mendoza, J. A. (2024). Optimización del sistema surfactante-agua para la recuperación de crudos pesados. *Ingeniería e Investigación*, 44(1), e212007. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v44n1.212007>
- Mettler-Toledo International Inc. (2020). *Medición de la tensión superficial e interfacial con tensiómetros digitales*. <https://www.mt.com/tension-superficial>
- Molina, M. C., Ariza, E., & Chaves-Guerrero, J. (2017). Propiedades fisicoquímicas de emulsiones estabilizadas con tensoactivos no iónicos. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(30), 37–51.
- Molina, M. C., Ariza, E., & Poveda, J. C. (2017). Estudio de la estabilidad de emulsiones de petróleo crudo pesado. *Ingeniería y Ciencia*, 13(25), 15–32.
- Morales, R. (2021). Evaluación experimental de sistemas surfactantes para la recuperación de crudo. *Petroleum Research*, 6(3), 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.01.004>

- Moreno, C. A., Rodríguez, A. P., & Sánchez, J. D. (2022). Aplicación de surfactantes para la recuperación mejorada de crudo pesado. *Revista Ciencia & Tecnología*, 29(1), 47–56.
- Morris, T. (2009). *Chemical enhanced oil recovery: A practical overview*. Oil & Gas Science and Technology Editions.
- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy crude oil: A review. *Energy*, 86, 496–509. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.04.053>
- Núñez-Méndez, J. A., Porras, J. A., González, D. R., & Martínez, M. J. (2021). Evaluación de surfactantes para la reducción de viscosidad en crudos pesados. *Revista Técnica Energía*, 18(1), 35–42.
- Oilfield Glossary. (2020). *Glossary of enhanced oil recovery terms*. Schlumberger. <https://www.glossary.oilfield.slb.com/>
- Pérez, R., Martínez, J., López, C., & Muñoz, F. (2018). Evaluación de surfactantes aniónicos y no iónicos para la recuperación de crudo. *Revista Colombiana de Química*, 47(2), 72–79.
- Perico Sánchez, A. A., & Sierra Moya, S. M. (2021). Microemulsiones como agentes mejoradores en procesos de recobro de crudos pesados. *Ingeniería e Investigación*, 41(3), e14079. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v41n3.14079>
- Poveda, J. C., & Molina, M. C. (2012). Caracterización de emulsiones de crudo y su estabilidad en presencia de surfactantes. *Ingeniería y Ciencia*, 8(15), 23–34.
- Rahimi, A., & Gentzis, T. (2018). Kinetics and mechanisms of aquathermolysis reactions in heavy oils. *Fuel*, 220, 841–849. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.037>
- Rana, M. S., Samad, M. A., & Azam, A. M. (2007). Upgrading of heavy oils by hydroprocessing. *Fuel Processing Technology*, 88(4), 273–284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.11.005>

- Recuperación Mejorada del Petróleo. (n.d.). Enciclopedia de Energía.
<https://www.encyclopediadeenergia.org/recuperacion-mejorada-del-petroleo>
- Rmichell, M. (2012). Emulsiones en la industria del petróleo. *Revista Técnica de Petróleos*, 29(4), 88–95.
- Saavedra Trujillo, A., & Jiménez Inocencio, J. E. (2014). Técnicas de inyección de surfactantes en recobro mejorado. *Revista de Ingeniería de Petróleos*, 25(2), 33–42.
- Salas Chia, J. A., Rodríguez Rojas, C. A., Torres Rodríguez, H. A., & Hernández Ávila, J. A. (2020). Evaluación de surfactantes para formulaciones de microemulsiones tipo Winsor. *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, 49(1), 10–20.
- Shokrlu, Y., & Babadagli, T. (2013). Investigation of asphaltene instability under steam and steam–solvent injection conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 110, 197–206.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.08.023>
- Smith, R., Johnson, A., Brown, M., & Lee, S. (2018). Enhanced oil recovery using novel surfactant blends. *Energy & Fuels*, 32(6), 7123–7130. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00714>
- Wang, D., Cheng, J., Yang, Q., & Wu, W. (2010). Status of field tests on enhanced oil recovery in China. *Journal of Petroleum Technology*, 62(2), 60–64. <https://doi.org/10.2118/123456-MS>
- Wang, Y., Liu, B., Wang, Z., & Zhou, L. (2017). Evaluation of novel surfactants for EOR in sandstone reservoirs. *Fuel*, 199, 388–397. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.088>
- Wu, Y., Li, Z., Liu, H., & Yang, H. (2010). Application of microemulsions in chemical enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 372(1–3), 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.020>

- Yang, X., Li, Y., Sun, J., & Liu, J. (2018). Influence of surfactant concentration on interfacial tension and wettability in EOR processes. *Fuel*, 214, 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.025>
- Yen, T. F., Chilingar, G. V., & Riazi, M. R. (2019). *Asphaltene and asphalts: Characterization, production, and applications*. Elsevier.
- Zhao, L., Zhi, L., & Frenking, G. (2022). Molecular modeling of surfactant systems used in EOR. *Journal of Molecular Modeling*, 28(3), 78. <https://doi.org/10.1007/s00894-022-04992-2>

APENDICE

*APENDICE 1: Recopilación de los trabajos de investigación de pruebas de acuatermolisis catalítica.**Tabla 5: Recopilación de los trabajos de investigación de pruebas de acuatermolisis catalítica.*

Autor	Crudo	Condiciones Operacionales				
		Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Catalizador	Concentració n [wt%]	Equipo
(Hyne, 1986)	Athabasca (CA), Lagunillas (VE)	200 – 300	0 - 840	Aluminio, Vanadio, Cromo, Manganeso, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre, Zinc	0,1	Recipiente
(Rivas, Campos, & Borges, 1988b)	Cerro Negro (VE), Hamaca (VE)	240	72 - 480	Níquel	0,0012 – 0,015	Recipiente , Desplaza miento
(Hoffmann, Steinfatt, &	-	250 - 320	70 - 530	-	-	Recipiente

Strohschein, 1995)						
(Belgrave, Moore, & Ursenbach, 1997)	Athabasca (CA), North Bodo (CA), Frisco Countess (CA)	360 - 420	1 - 48	-	-	Recipiente
(Thimm, 2000)	Athabasca (CA)	-	-	-	-	Recipiente
(Zhong et al., 2003)	Liaohe (CN)	160 – 260	24 - 240	Hierro, Cobalto, Molibdeno, Zinc, Níquel, Aluminio, Manganeso, Cobre	0,001 – 0,2	Recipiente
(Fan, 2003)	Shuguang (CN), Huanxiling (CN)	240	24	Minerales	0,1	Recipiente
(Fan, Zhang, & Lin, 2004)	Liaohe (CN)	160 – 280	12 – 48	Minerales	0,1	Recipiente
(V. Lamoureux-	Athabasca (CA)	240 – 320	24 – 203	-	-	Recipiente

Var & Lorant, 2005)						
(Jiang et al., 2005)	Liaohé (CN), Shengli (CN)	160 – 260	24 – 240	Zinc, Cobre, Hierro, Cobalto, Molibdeno, Niquel	0,02	Recipiente
(Wen, Zhao, Liu, & Hu, 2007b)	Liaohé (CN)	240	24	Molibdeno	0,5	Recipiente
(Bennion, Ma, Thomas, & Romanova, 2007)	-	200 – 350	72 – 720	-	-	Recipiente , Desplaza miento
(Nares et al., 2007)	Golfo de México (MX)	350	24 – 72	Hierro, Molibdeno, Tungsteno, Fosforo	0,01 – 0,12	Recipiente , Desplaza miento

(Mohammad & Mamora, 2008)	Jobo (VE)	273	-	Hierro	0,05 – 0,15	Desplazamiento
(Hassanzadeh et al., 2009)	Alberta (CA)	320 – 380	3 – 70	Niquel, Tungsteno, Molibdeno	-	Recipiente
(Barrios Goicetty, 2010)	Faja Orinoco (VE)	225 – 275	6	-	-	Recipiente
(Wu et al., 2010)	Shengli (CN)	200	24	Molibdeno, Hierro	0,002	Recipiente
(Wang et al., 2010)	DF32005	200	24	Molibdeno, Hierro	0,002	Recipiente
(XU & PU, 2011)	Shengli (CN)	200	24	XDAG-2	-	Recipiente, Desplazamiento

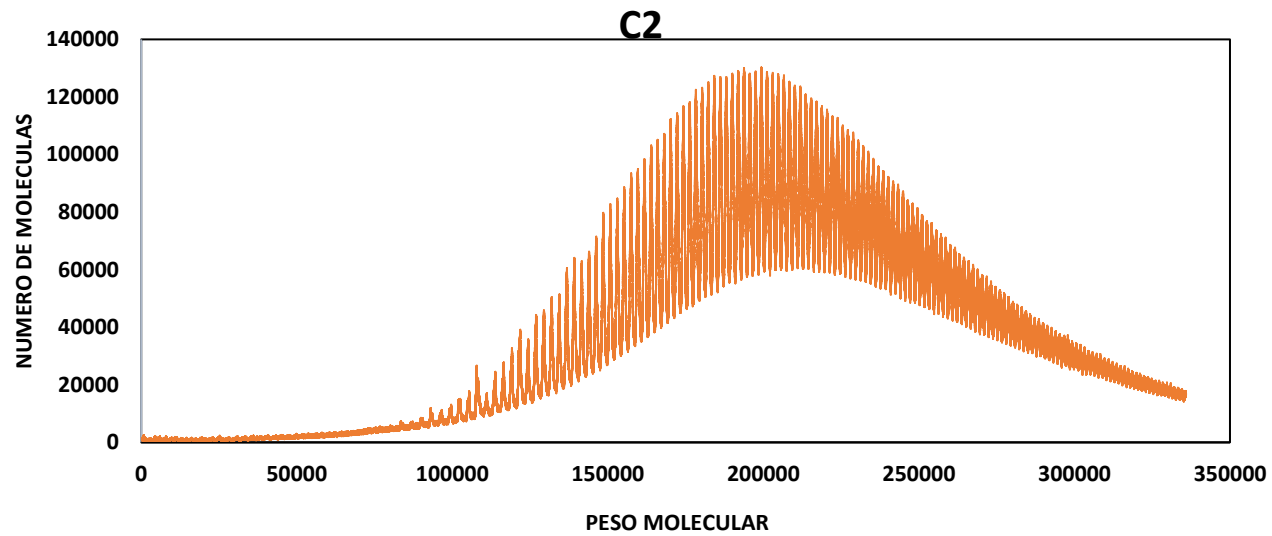
(Hashemi & Pereira, 2011)	Athabasca (CA)	245 - 350	24 – 120	Molibdeno, Tungsteno, Níquel	0,072 – 0,408	Desplazamiento
(Zhang et al., 2012)	Jobo (VE)	250 – 300	24 – 72	Hierro	0,009	Recipiente
(Chao et al., 2012)	Shengli (CN)	200 – 280	6 - 72	Cobre	0,001 – 0,003	Recipiente
(Hamedi Shokrlu & Babadagli, 2013)	-	300	6 - 36	Níquel	0,0088 – 0,01	Desplazamiento
(Zeng et al., 2013)	Canadá	150 – 325	24	-	-	Recipiente
(Violaine Lamoureux-Var & Barroux, 2013)	Athabasca (CA)	240 – 320	24 - 203	-	-	Recipiente

(Lizcano, 2014)	-	242 – 246	-	-	-	Recipiente
(Hendraningrat et al., 2014)	Athabasca (CA)	160 – 240	4 – 12	Cobre, Hierro, Zinc, Níquel	0,008	Recipiente
(Hamedi Shokrlu & Babadagli, 2014)	-	240 – 300	24 – 120	Níquel	-	Recipiente , Desplazamiento
(Montgomery, Sephton, Watson, & Zeng, 2014)	Alaska (US)	225 – 275	24	-	-	Recipiente
(Olvera et al., 2014)	UTSIL (MX)	200	24	Níquel, Molibdeno, Tungsteno, Hierro, Cromo, Carbono	0,009	Recipiente
(Farooqui et al., 2015)	Alberta (CA)	200	-	Níquel	0,01	Desplazamiento

(Galukhin et al., 2015)	Ashal'cha (RU)	200	6	Hierro	0,004	Recipiente
(Butron, Bryan, Yu, & Kantzas, 2015)	Grand Rapids (CA), McMurray (CA), Grosmont (CA)	180 – 240	137 – 400	-	-	Desplazamiento
(Hao et al., 2015)	Yumen (CN)	180	24	Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre, Zinc	0,005	Recipiente
(Liu et al., 2015)	Shengli (CN)	120 – 180	12 – 72	Sílice	0,005	Recipiente
(Chavez-Morales & Pereira-Almao, 2016)	Golfo de México (MX)	180 – 320	24	Níquel, Tungsteno, Molibdeno	-	Desplazamiento
(Shuwa et al., 2016)	Omani (OM)	280 – 300	24	Níquel, Cobalto, Molibdeno	0,01 – 0,2	Recipiente

(Li et al., 2016)	Shengli (CN)	240	24	Cobre	0,002	Recipiente
(Yusuf, Al-Hajri, Al-Waheibi, & Jibril, 2016a)	Omani (OM)	212 – 304	39 – 50	Níquel, Molibdeno	0 -0,01	Recipiente
(Kudryashov et al., 2017)	JSC Zarubezhneft (RU)	160 – 250	6	Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre	0,002	Recipiente
(Liang et al., 2017)	Athabasca (CA)	212 – 350	24 – 240	-	-	Recipiente
(Hou et al., 2017)	Liaohe (CN)	240	24	Níquel	0,002	Recipiente
(Xu et al., 2018)	Peace River (US)	280	36	Hierro	-	Recipiente
(Yi et al., 2018)	Mexicano (MX)	270	62	Níquel	0,0005 – 0,005	Recipiente

(Sitnov et al., 2018)	Ashal'cha (RU)	250	10	Níquel, Hierro	0,022	Recipiente
(Lin et al., 2018)	Xinjang (CN)	280	6	Hierro, Minerales, Zeolita	0,0476	Recipiente
(Foss et al., 2018)	Ashal'cha (RU)	250 – 350	5	Hierro, Níquel	-	Recipiente
(León Naranjo et al., 2018)	Colombiano (CO)	270	62	Hierro, Níquel, Molibdeno	0,06	Recipiente

*APENDICE 2: Patrón isotópico en el espectro de masas de los asfaltenos estudiados .**Figura 20: Patrón isotópico en el espectro de masas de C2, con y sin catalizador.*

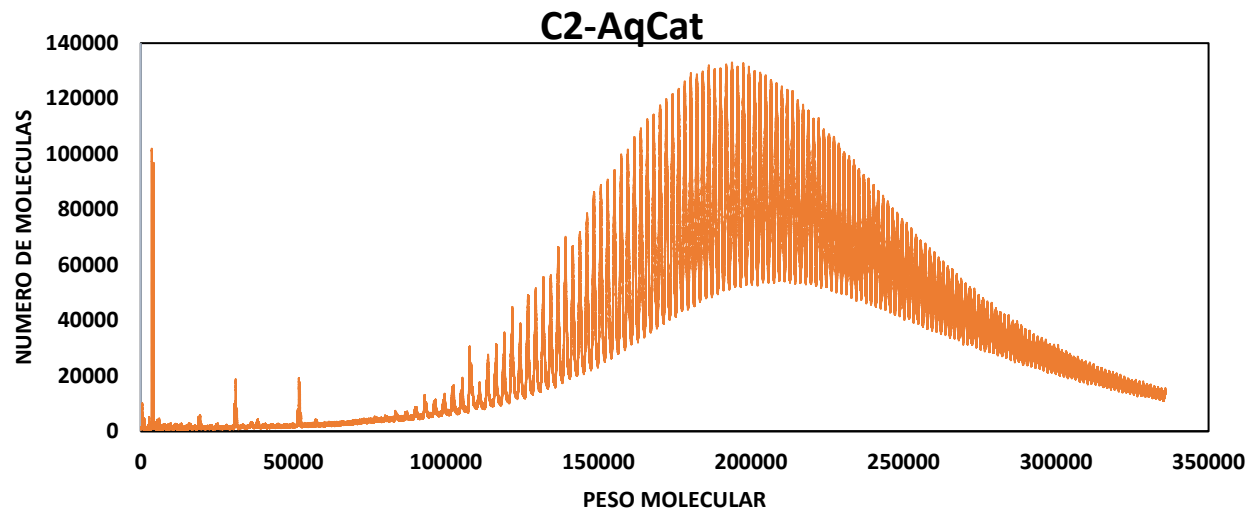
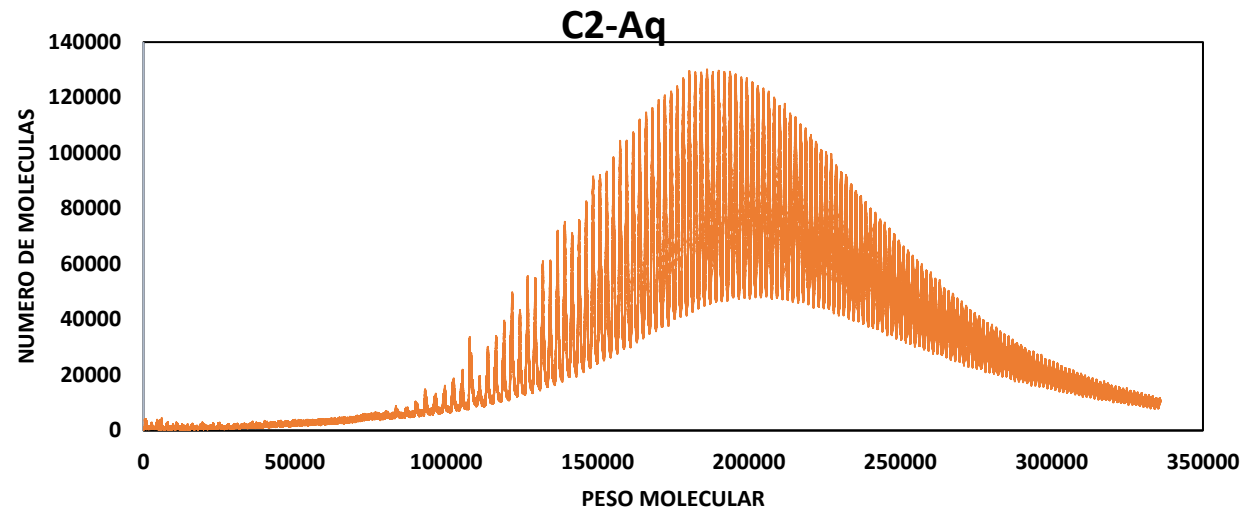
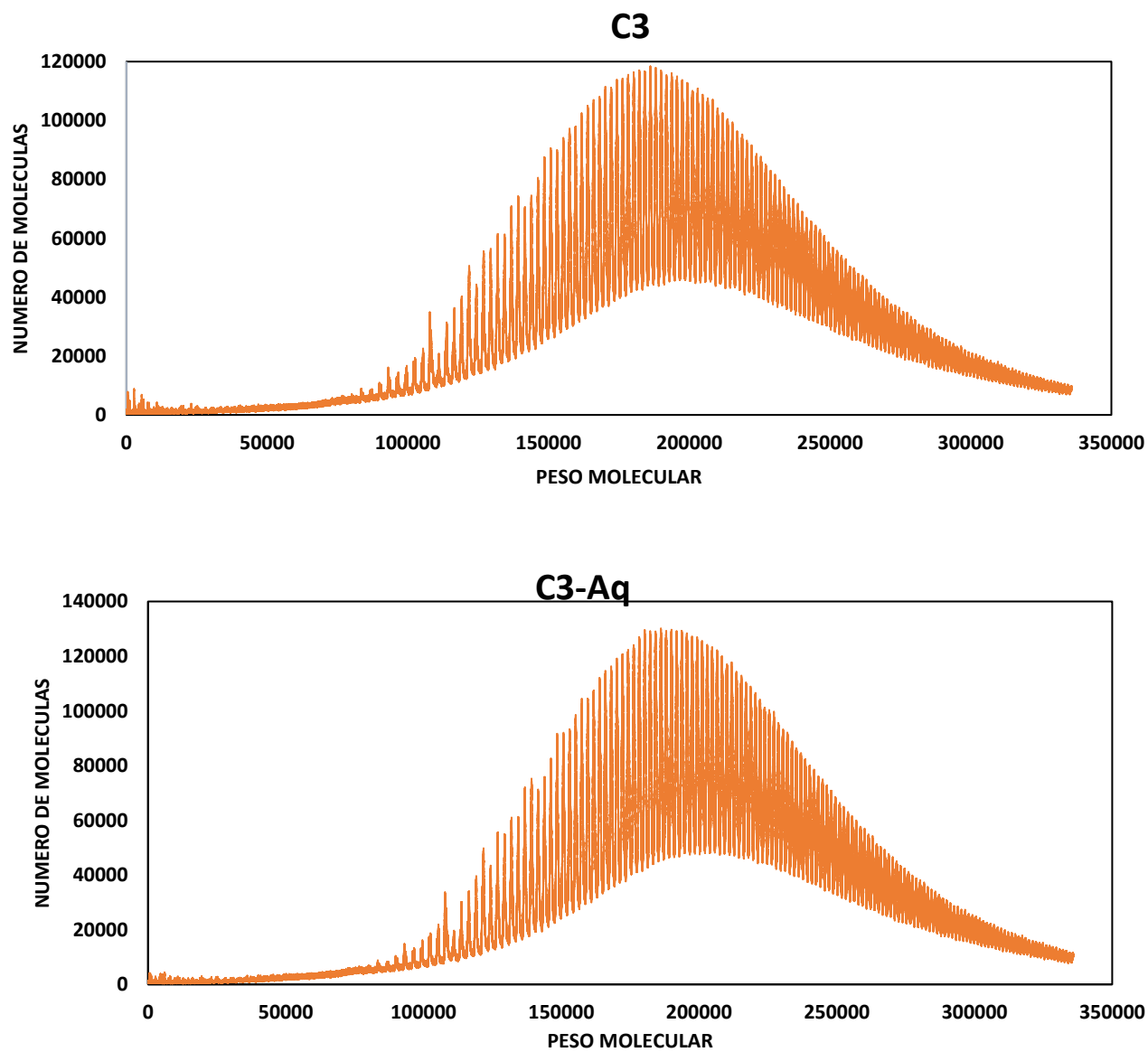


Figura 21: Patrón isotópico en el espectro de masas de C3, con y sin catalizador



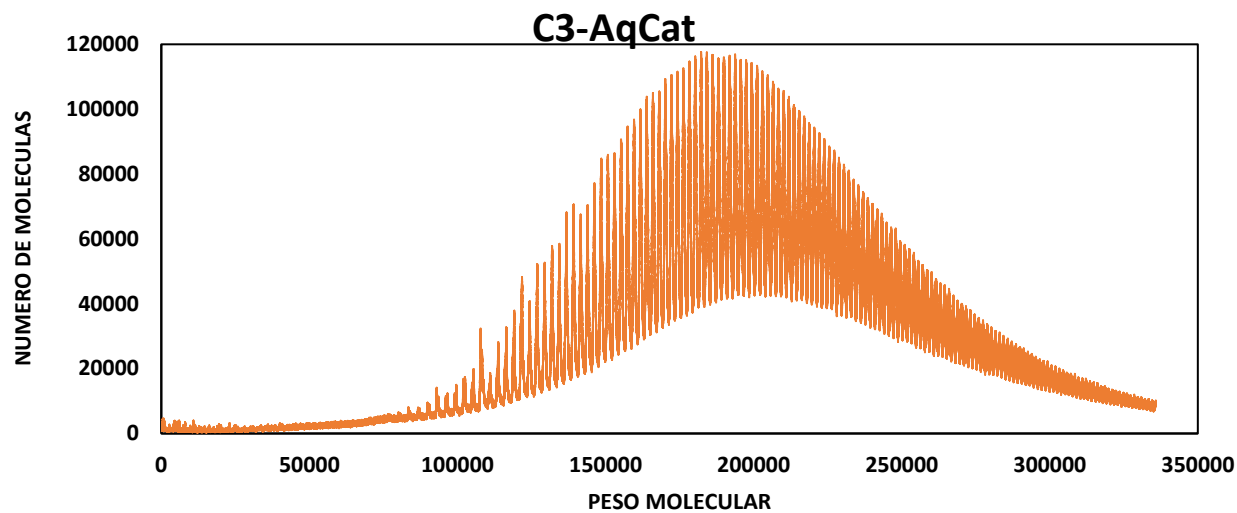
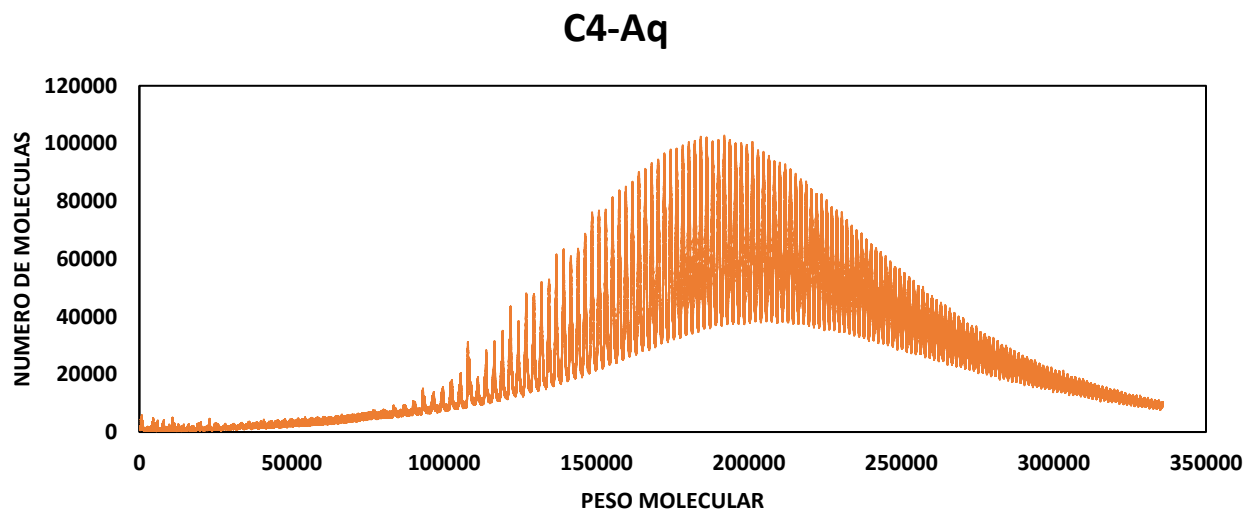
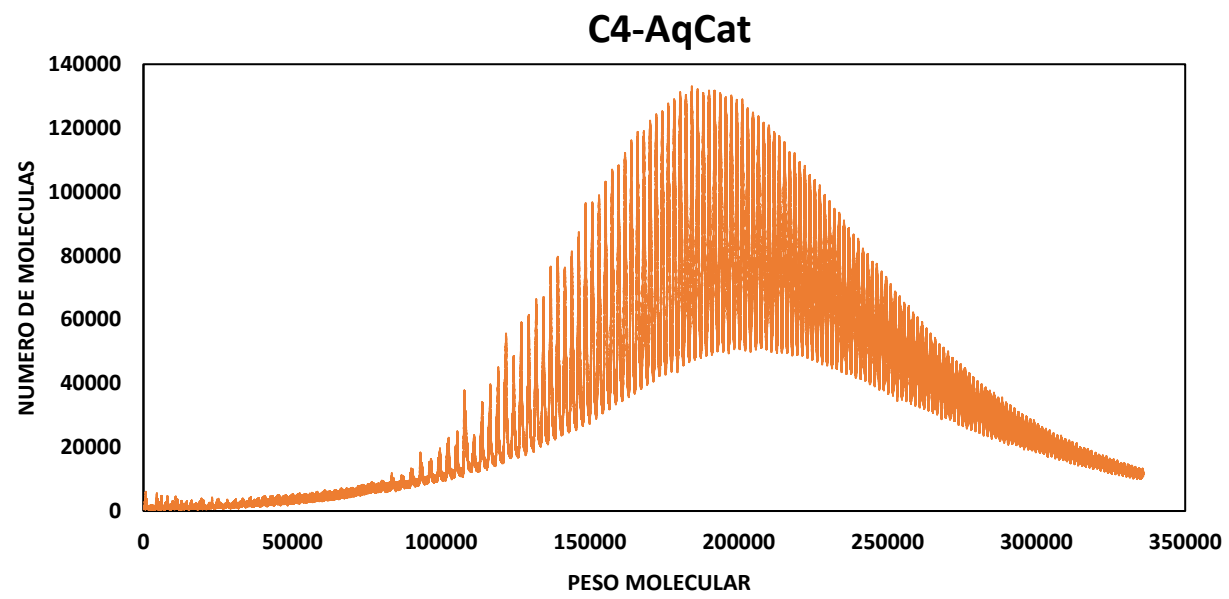


Figura 22: Patrón isotópico en el espectro de masas de C4, con y sin catalizador





APENDICE 3: Resultados RMN ¹H para los crudos estudiados y sus respectivos asfaltenos.

Figura 23: Resultados RMN ¹H para crudo C3, asfalteno C3, Asfalteno C3 con acuatermólisis y Asfalteno C3 con acuatermólisis catalítica, respectivamente.

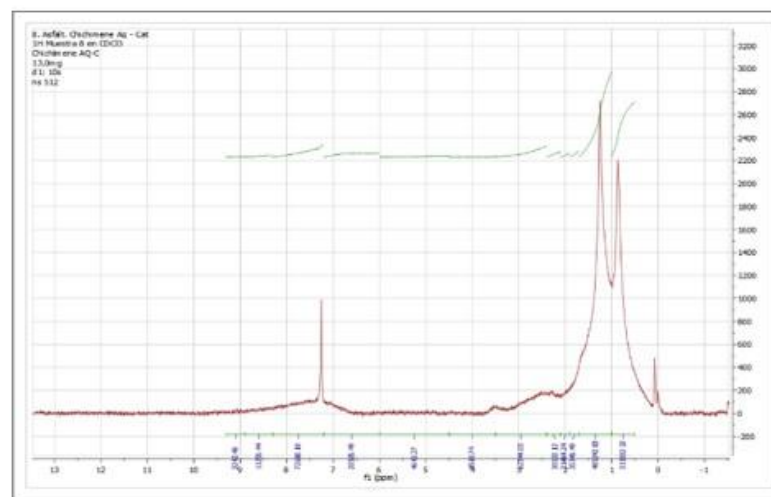
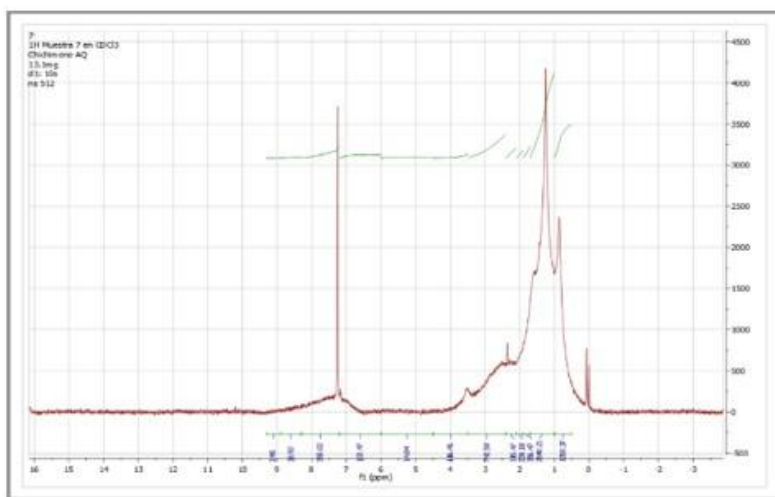
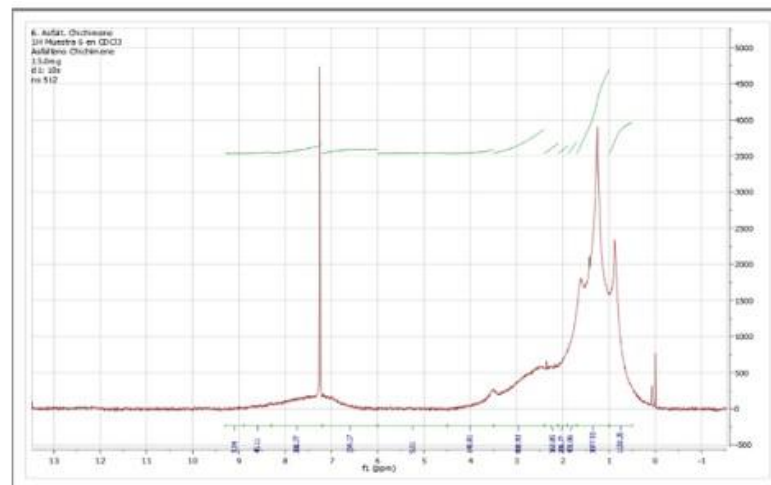
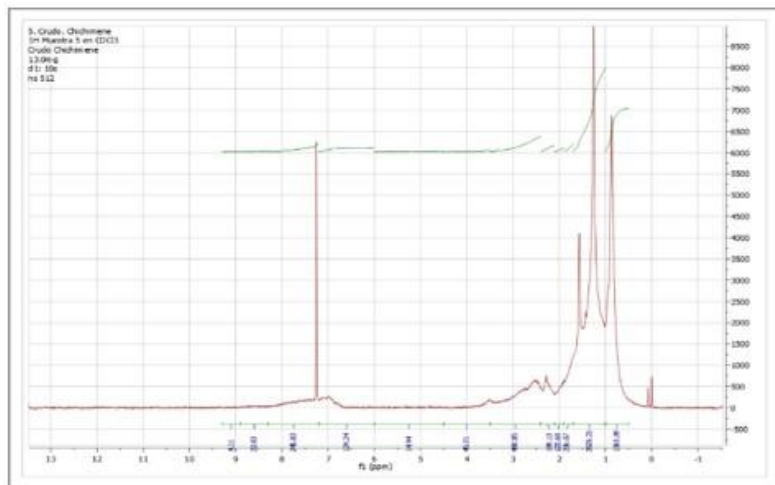


Figura 24: Resultados RMN 1H para crudo C2, asfalteno C2, Asfalteno C2 con acuatermólisis y Asfalteno C2 con acuatermólisis catalítica, respectivamente.

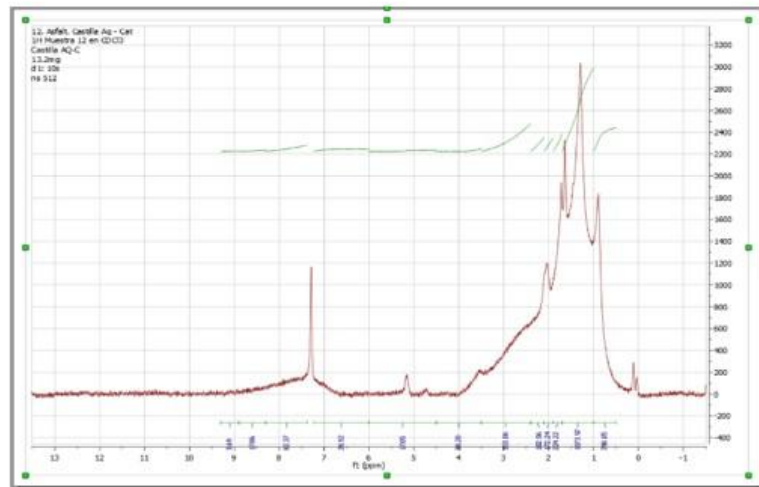
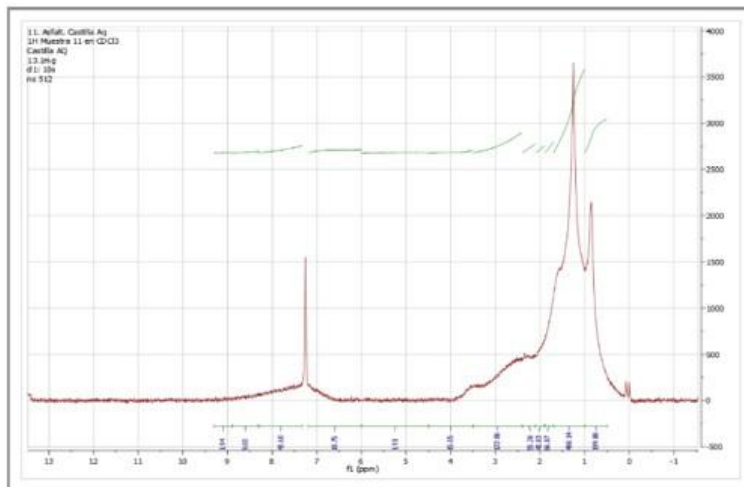
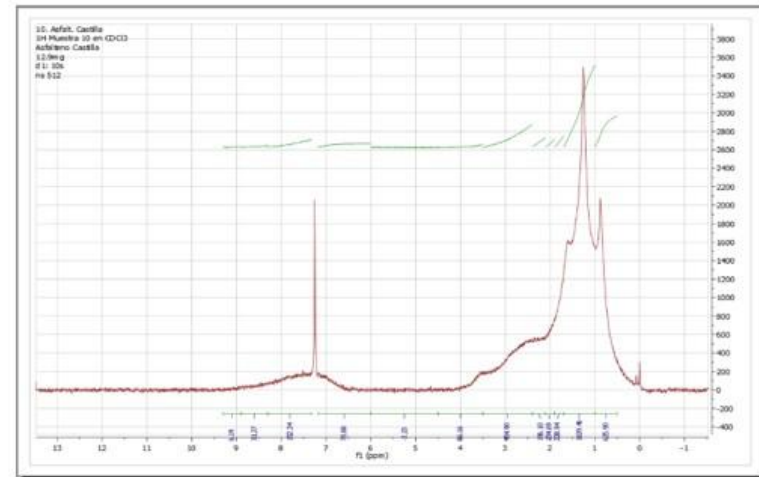
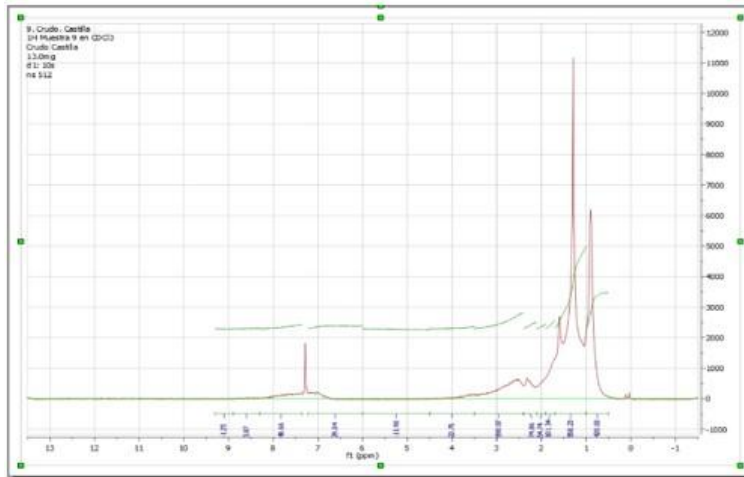
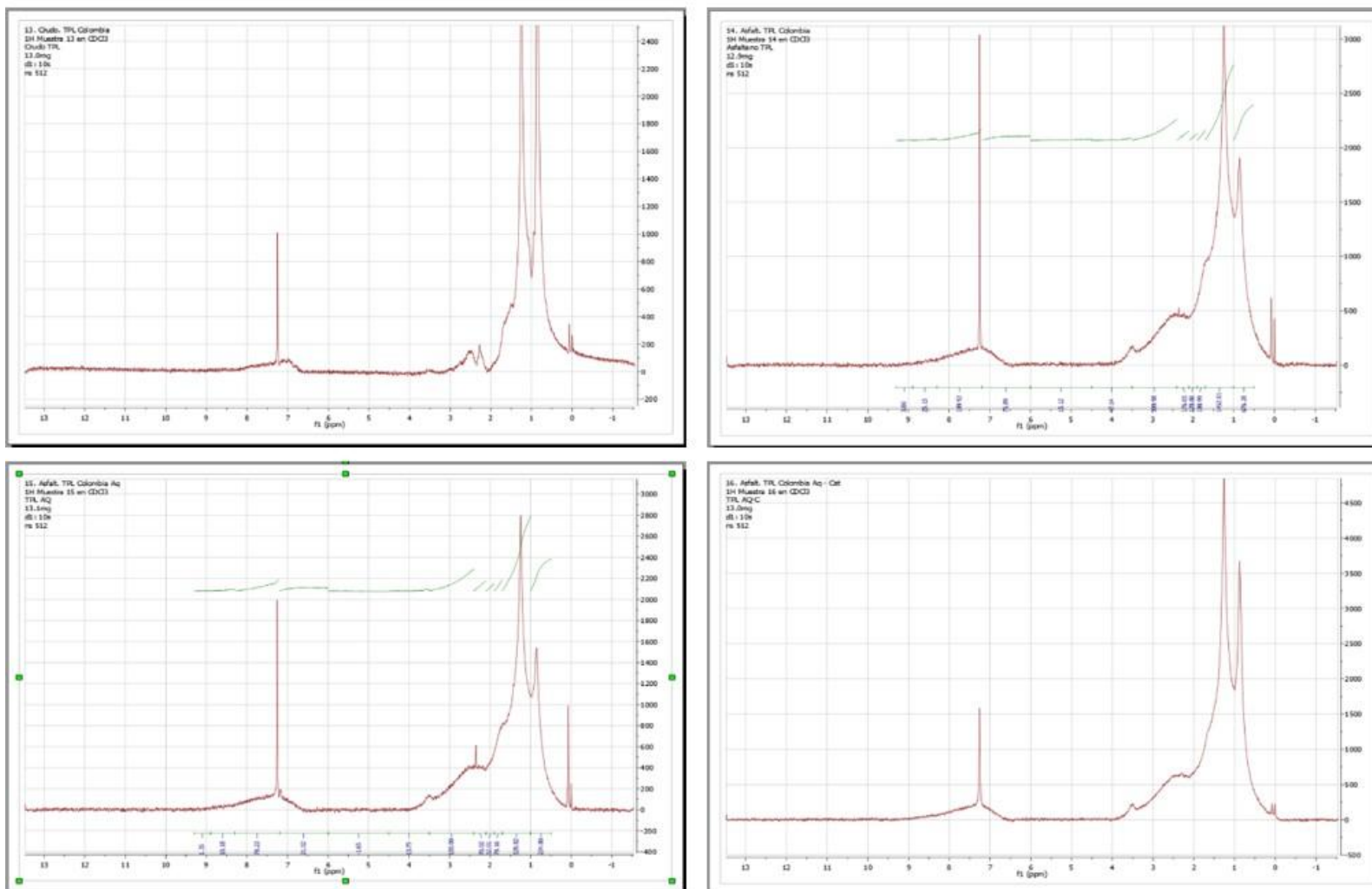


Figura 25: Resultados RMN 1H para crudo C4, asfalteno C4, Asfalteno C4 con acuatermólisis y Asfalteno C4 con acuatermólisis catalítica, respectivamente



APENDICE 4: Parámetros Moleculares Promedio de los asfaltenos obtenidos por RMN.**Tabla 6: Parámetros Moleculares Promedio de los asfaltenos obtenidos por RMN.**

Grupo funcional	Car-ch3	Cal	Car-H + Cp	Car-aa	Car-n	Car-alk	%C Aromatico	%C alifatico
C1	1.57	35.22	27.89	16.26	8.90	10.17	64.78	35.22
C1-Aq	1.61	42.02	25.33	14.04	7.61	9.39	57.98	42.02
C1-AqCat	1.33	30.74	32.48	18.77	9.80	6.88	69.26	30.74
C2	2.50	48.17	18.26	12.46	7.05	11.56	51.83	48.17
C2-Aq	3.36	58.88	16.00	9.50	4.99	7.27	41.12	58.88
C2-AqCat	2.76	54.17	20.63	9.52	4.54	8.38	45.83	54.17
C3	1.92	46.21	23.92	13.72	7.29	6.94	53.79	46.21
C3-Aq	2.04	46.04	22.04	13.38	7.31	9.20	53.96	46.04
C3-AqCat	2.82	54.48	16.71	11.52	6.60	7.87	45.52	54.48
C4	2.65	66.54	15.58	4.96	1.84	8.43	33.46	66.54
C4-Aq	1.94	33.96	30.96	15.08	6.86	11.19	66.04	33.96
C4-AqCat	2.03	42.72	23.89	14.47	7.52	9.37	57.28	42.72

